

Chimie pour les étudiants en médecine...

et pour tous ceux
qui ne seront pas chimistes

**Dans la collection Cycle 1
Médecine**

M. Ayadim, QCM de chimie générale

M. Ayadim, QCM de chimie organique

U. Bommas-Erbert, P. Teubner, R. Voss, Cours d'anatomie

R. Lüllmann-Rauch, Histologie

Chimie pour les étudiants en médecine...

et pour tous ceux
qui ne seront pas chimistes

- > **Sutton**
- > **Rockett**
- > **Swindells**

Traduction de la 2^e édition américaine par Paul Depovere

Ouvrage original

Mention spéciale : R. Sutton, B. Rockett, and P. Swindells, *Chemistry for the Life Sciences*, 2d edition, 2009, CRC Press.

All Rights Reserved

Authorized translation from English language edition published by CRC Press, part of Taylor & Francis Group LLC.

Pour toute information sur notre fonds et les nouveautés dans votre domaine de spécialisation, consultez notre site web: www.deboeck.com

© Groupe De Boeck s.a., 2010
Éditions De Boeck Université
Rue des Minimes, 39 B-1000 Bruxelles

Tous droits réservés pour tous pays.

Il est interdit, sauf accord préalable et écrit de l'éditeur, de reproduire (notamment par photocopie) partiellement ou totalement le présent ouvrage, de le stocker dans une banque de données ou de le communiquer au public, sous quelque forme et de quelque manière que ce soit.

Imprimé en Belgique

Dépôt légal:
Bibliothèque Nationale, Paris: mars 2010
Bibliothèque royale de Belgique, Bruxelles: 2010/0074/235

ISBN 978-2-8041-3511-9

Préface

Introduction ou comment se servir utilement de ce manuel

Ce livre a été conçu comme un manuel d'auto-apprentissage destiné aux étudiants qui entament un premier cycle universitaire orienté vers les sciences de la vie. De tels étudiants seront bien vite confrontés, lors de leurs cours, à des notions de biochimie, lesquelles impliqueront une bonne compréhension de concepts chimiques fondamentaux tout à fait particuliers. Ainsi donc, chers étudiants du secteur de la santé ou de la biologie en général, afin de vous procurer une base solide à l'enseignement qui vous sera prodigué, nous avons voulu inclure dans ce livre exclusivement les notions de chimie qui s'avéreront indispensables pour vous. C'est pourquoi, chaque chapitre débute par un texte introductif qui justifie la pertinence de son contenu dans le contexte de la biologie. Nous nous sommes sciemment efforcés d'éliminer toutes les redondances éventuelles avec ce que décrivent les traités classiques de biochimie. Par contre, l'intérêt des matières abordées est mis en exergue, autant que faire se peut, grâce à des exemples appropriés relevant de phénomènes biologiques. Nous avons par ailleurs décidé de présenter chaque concept de manière fondamentale, ce qui signifie qu'aucune connaissance préalable de chimie n'est vraiment requise pour s'y retrouver. Toutefois, le niveau intellectuel auquel nous désirons amener le lecteur implique un développement important, en peu de pages, des notions basiques abordées. Bref, chaque chapitre est relativement court, tout en présentant la plupart des aspects chimiques indispensables à une bonne compréhension des cours de premier cycle universitaire. En d'autres mots, ce manuel vous apporte, de manière concise, les rudiments de la chimie qui vous seront indispensables dans votre cursus des sciences de la vie.

La plupart des étudiants abordant le premier cycle universitaire orienté vers les sciences de la vie ne disposent que du bagage mathématique fourni par l'enseignement secondaire, de sorte que nous avons écrit ce petit livre en supposant que seules les notions les plus fondamentales de cette science sont acquises. La chimie repose, pour une bonne part, sur des principes physiques, parmi lesquels beaucoup dérivent de considérations fondamentales en rapport avec la thermodynamique des équilibres. Et, précisément, cette thermodynamique exige, pour être comprise, de bonnes notions d'algèbre et d'arithmétique. Les équations indispensables pour effectuer les calculs voulus sont données là où il sied dans le texte, mais la manière de dériver celles-ci figure dans un appendice. Le lecteur pourra ainsi satisfaire sa curiosité naturelle en y découvrant l'origine de ces importantes équations.

Nous comprenons que vous ne vous sentiez pas très rassuré en vous attaquant à des problèmes pour lesquels vous disposez de peu d'expérience. En guise d'aide, chaque chapitre contient çà et là des exemples raisonnés, résolus étape par étape, montrant comment réaliser chaque type important de calcul. Il vous reste alors à auto-évaluer votre compréhension de ces modes de calculs en essayant de répondre aux questions qui suivent. Pour vérifier la justesse de vos réponses, nous vous recommandons de consulter le solutionnaire disponible chez l'éditeur américain (CRC Press), lequel donne tous les détails du raisonnement.

Certains sujets abordés dans les divers chapitres exigeront une mémorisation pure et simple, ce à quoi il faudra résolument s'entraîner. Certes, il ne serait pas opportun de retenir tout par cœur au premier abord. La mémorisation sera plus facile si on fragmente les notions à apprendre et si on les révise régulièrement. Bien vite, on remarquera que tous ces concepts se recourent sans cesse. Certains aspects plus physiques de la chimie peuvent être rebutants pour vous qui avez choisi l'étude des sciences de la vie. Mais vous verrez qu'en relisant, lentement et soigneusement, ces passages difficiles, vous arriverez à comprendre beaucoup plus clairement leur signification. Partout dans ce livre, vous trouverez des exemples raisonnés qui montreront comment trouver les bonnes réponses aux questions, suivis de questions ouvertes. En vous aidant ainsi à comprendre la chimie, le but est de vous rassurer quant à votre bonne assimilation des concepts.

Nous avons délibérément choisi d'employer le mot « biomolécule » pour désigner toute molécule qui s'avère être un constituant important des organismes vivants. La plupart des réactions chimiques propres aux organismes vivants se déroulent dans un environnement parfaitement contrôlé, souvent vers pH 7,0. Dès lors, les conditions standards dans le contexte général de ce livre seront définies comme étant un pH de 7,0 à 25 °C.

Les notions de chimie que vous allez apprendre ici serviront dans de nombreux domaines de votre cursus futur et notamment en physiologie, pharmacologie, microbiologie et biochimie. Pour maîtriser valablement la biologie, il faut nécessairement comprendre la structure, la réactivité ainsi que les caractéristiques physiques des molécules dont est constitué le monde vivant si diversifié qui nous entoure. Ce livre vous aidera à apprécier cet important secteur des sciences de la vie.

La deuxième édition

Nous avons soigneusement examiné, lors de la première édition, le choix et la disposition des chapitres. Dans cette deuxième édition, nous avons apporté plusieurs améliorations notoires, notamment en y ajoutant des concepts chimiques revêtant une grande importance dans les sciences de la vie. Ainsi, cette nouvelle édition comprend de nouveaux thèmes, voire des thèmes amendés en rapport avec les sujets suivants :

- le comportement et les propriétés de l'eau (chapitre distinct)
- la structure, les propriétés et la réactivité des molécules aromatiques

- le rôle des métaux dans les organismes vivants
- les gaz, la diffusion et l'osmose

Nous avons ôté du texte les réponses aux questions d'auto-évaluation et celles-ci se retrouvent à présent dans un petit livre à part (*Solutions Manual*) disponible chez l'éditeur. Ceci permet d'offrir un texte concis, à un prix compétitif, tout en maintenant à votre disposition les réponses détaillées aux questions apparaissant dans les exemples raisonnés.

Nous pensons aussi que certaines illustrations présentées dans ce livre peuvent servir de support à toute une série de cours dans des domaines divers relevant du premier cycle universitaire. Voilà pourquoi la plupart des tableaux et figures sont disponibles en format téléchargeable sur le site Web de l'éditeur. Ceci devrait permettre à des enseignants de recréer leur propre cours de chimie en y intégrant les illustrations les plus pertinentes.

De surcroît, il faut bien reconnaître que la nature de la chimie change au prorata de l'impact qu'une telle chimie exerce sur notre compréhension de la biologie. Les progrès en biologie impliquent des modifications des objectifs d'un livre tel que celui-ci. Nous avons, après mûre réflexion, choisi les thèmes chimiques qui semblaient les plus appropriés pour les étudiants orientés vers les sciences de la vie. En ce sens, vos réactions quant à la pertinence des sujets traités sont les bienvenues. C'est, pour nous, une manière efficace de pouvoir, si besoin est, changer certains contenus lors d'éditions ultérieures.

Enfin, nous tenons à remercier le Dr John Edlin pour nous avoir permis de reproduire le tableau périodique apparaissant dans le chapitre 1.

Raul Sutton
Bernard Rockett
Peter Swindells

Éléments, atomes et électrons

1

1.1 Introduction

Pour celui qui veut comprendre les propriétés et la réactivité des molécules intervenant en biologie – lesquelles sont souvent volumineuses ou de structure complexe –, il est indispensable d'examiner tout d'abord ce que sont les entités les plus simples de la matière. Dans ce chapitre, nous allons voir comment quelques particules fondamentales, en l'occurrence les protons, les neutrons et les électrons, peuvent s'agencer pour former les atomes des divers éléments. L'organisation particulière des électrons au sein des atomes sera examinée en détail, car c'est de celle-ci que dépendent les propriétés desdits atomes. Ce sont en définitive ces éléments qui se trouvent à l'état combiné dans tous les organismes vivants.

1.2 Matière et éléments

Imaginez, d'une part, une libellule iridescente en plein vol, exécutant de brusques changements de direction et, d'autre part, une motte de terre. La libellule est brillante, vive et structurée, tandis que la motte de terre est terne, inerte et sans caractéristiques particulières. Il semble invraisemblable qu'il puisse exister un quelconque rapport entre cet être et cette chose et, pourtant, nous savons que chacun est composé d'entités simples qu'on appelle des **éléments**. Les quelque 92 éléments naturels se combinent en fait selon diverses modalités pour façonner tous les minéraux et tous les organismes vivants en ce monde où nous vivons.

Un élément est une substance pure qui ne peut pas être décomposée par des moyens chimiques en quoi que ce soit de plus simple. Le carbone est la brique qui permet de construire la vie. Il s'agit d'un élément, ce qui signifie qu'il est impossible de dégrader du carbone en quelque chose de plus simple.

Parmi ces éléments naturels en nombre impressionnant, seuls quelques-uns revêtent de l'importance dans le monde du vivant. Certains sont absolument indispensables en tant que macroéléments, alors que d'autres ne sont exigés qu'en très faible quantité, c'est-à-dire à l'état de traces¹. Ces éléments utiles à la vie sont répertoriés dans les tableaux 1.1 et 1.2. En vue d'écrire les formules des molécules biologiques de manière aussi claire et précise que possible, les divers atomes élémentaires sont représentés sous une forme abrégée et simple qu'on appelle un **symbole**. Pour chaque élément, ce symbole est une simple lettre majus-

Chaque élément est une substance pure, simple, qu'il est impossible de décomposer par des méthodes chimiques.

Les symboles permettent de représenter les éléments sous forme abrégée.

1. *N.d.Tr.*: on les appelle des oligoéléments.

cule évoquant son nom. Ainsi, le carbone est représenté par C et l'hydrogène par H. Lorsque le nom de divers éléments commence par la même lettre, on complète le symbole par une deuxième lettre, minuscule, en vue d'éviter toute confusion. Voilà pourquoi le calcium a pour symbole Ca et le chlore Cl. Cette manière conventionnelle d'écrire les symboles est impérative. On ne peut absolument pas représenter le chlore par CL ni par cl. Les symboles des éléments importants en biologie sont répertoriés dans les tableaux 1.1 et 1.2. Leur position dans la classification périodique apparaît dans le tableau 1.5.

1.3 Les atomes

Chaque élément est constitué d'un nombre gigantesque d'entités minuscules mais identiques qu'on appelle des **atomes**. Ainsi, un élément tel que le carbone est entièrement composé d'atomes de carbone. L'oxygène ne contient que des atomes d'oxygène.

Un atome correspond à la plus petite entité en laquelle un élément peut être divisé tout en conservant les propriétés dudit élément. On peut s'imaginer l'extrême petitesse d'un atome de carbone lorsqu'on se

Tableau 1.1 Éléments d'importance primordiale pour le règne végétal et animal

Nom de l'élément	Symbole	Rôle dans les organismes vivants	Source utilisable par l'homme
Carbone	C	Constituant des protéines, glucides, lipides	Viandes, fruits, légumes
Hydrogène	H	Liquides de l'organisme, indispensable pour les protéines, glucides et lipides	Eau
Oxygène	O	Indispensable pour la respiration, les liquides de l'organisme, les protéines, glucides et lipides	Air et eau
Azote	N	Constituant des protéines, des acides nucléiques, de la chlorophylle	Viandes et poissons
Phosphore	P	Indispensable pour l'ATP, les phospholipides, les acides nucléiques	Viandes et lait
Soufre	S	Composant des protéines, de la coenzyme A	Viandes, poissons, œufs
Chlore	Cl	Équilibre ionique au travers des membranes, suc gastrique	Sel de cuisine, aliments salés
Sodium	Na	Équilibre ionique au travers des membranes	Sel de cuisine, aliments salés
Potassium	K	Équilibre anion-cation au travers des membranes, influx nerveux	Viandes, légumes verts
Calcium	Ca	Composant des os, des dents, des coquilles des invertébrés, des parois des cellules végétales, indispensable pour la coagulation sanguine	Eaux dures, lait

Tableau 1.2 Oligoéléments importants pour le règne végétal et animal

Nom de l'élément	Symbole	Rôle dans les organismes vivants	Source utilisable par l'homme
Bore	B	Division cellulaire harmonieuse aux points de croissance des plantes	
Fluor	F	Constituant des dents et des os	Eaux dures, lait
Iode	I	Indispensable pour la thyroxine dans la thyroïde	Eau potable, fruits de mer, sel de cuisine iodé
Sélénium	Se	Élimination des entités à oxygène actif par la glutathion-peroxydase	Fruits et légumes
Manganèse	Mn	Croissance des os	Présent dans toute une série d'aliments
Fer	Fe	Transporteur d'oxygène dans la myoglobine et l'hémoglobine, cofacteur dans de nombreuses réactions de réduction/oxydation (redox)	Foie, viandes rouges, épinars
Cobalt	Co	Indispensable dans la vitamine B ₁₂ favorisant l'érythropoïèse	Foie, viandes rouges
Cuivre	Cu	Transporteur d'oxygène dans l'hémocyanine de certains invertébrés, composant de la cytochrome-oxydase, une enzyme qui intervient dans la chaîne respiratoire de presque tous les eucaryotes	Présent dans toute une série d'aliments
Zinc	Zn	Indispensable dans l'anhydrase carbonique assurant le transport du dioxyde de carbone dans le sang	Présent dans toute une série d'aliments
Molybdène	Mo	Présent dans des enzymes du règne végétal assurant la fixation de l'azote et la synthèse des acides aminés	
Silicium	Si	Présent dans les parois de cellules végétales et dans les exosquelettes d'invertébrés marins	

rend compte que 12 g de carbone contiennent 6×10^{23} atomes individuels. Ce nombre correspond à la constante d'Avogadro. Il est important parce qu'il nous permet de comparer les masses d'éléments différents. Un atome isolé est beaucoup trop petit pour pouvoir être pesé, de sorte qu'on se réfère toujours à la masse de 6×10^{23} atomes² d'un élément, ce que l'on appelle la **masse atomique** de l'élément. Ainsi, la masse atomique du carbone est 12 g. Il est plus intéressant encore de comparer la masse atomique d'un élément à un douzième de la masse atomique du carbone et d'appeler la valeur obtenue la **masse atomique relative (A_r)**. La masse atomique relative du carbone vaut alors 12 (sans unités), celle de l'hydrogène vaut 1 et celle de l'oxygène vaut 16.

2. *N.d.Tr.* : c'est-à-dire une mole d'atomes, la mole étant l'unité de quantité de matière (symbole : mol).

1.4 La structure des atomes

S'il est bien vrai qu'un atome soit le constituant le plus petit d'un élément que l'on puisse distinguer d'un point de vue chimique, celui-ci est en fait le résultat d'un assemblage d'entités encore plus petites, en l'occurrence diverses **particules subatomiques**. Dans les atomes, on distingue trois types de particules subatomiques : des **protons**, des **neutrons** et des **électrons**.

Le nombre et la disposition de ces particules au sein de l'atome déterminent la nature de l'élément ainsi que la manière dont celui-ci se comportera au cours des réactions chimiques ou des processus biologiques. Chaque proton est porteur d'une seule charge électrique positive, alors que les neutrons sont électriquement neutres. Ces deux particules sont caractérisées par une masse quasi identique et se retrouvent confinées dans la minuscule partie centrale de l'atome, le **noyau**. Chaque électron véhicule une charge électrique négative qui compense exactement la charge positive des protons. Ces électrons présentent une masse négligeable par rapport à celle des protons et des neutrons. Par ailleurs, ils sont répartis autour du noyau dans des **niveaux d'énergie** distincts appelés **orbitales**.

Les trois particules subatomiques sont comparées dans le tableau 1.3. Ces particules se retrouvent dans les atomes des divers éléments mais leur nombre et leurs proportions diffèrent dans chacun de ceux-ci.

C'est le nombre de protons qui se trouvent dans un noyau qui détermine la nature de l'élément qui correspond à cet atome. Par exemple, l'hydrogène a toujours un proton dans chacun de ses atomes, le carbone a six protons et l'oxygène a huit protons. Ce nombre de protons présents dans le noyau des atomes d'un élément donné est appelé le **numéro atomique** ou **nombre de protons**. Habituellement, les atomes sont neutres, ce qui signifie que le nombre de protons doit être compensé par un nombre égal d'électrons. L'hydrogène possède un proton et, dès lors, un électron, l'azote a sept protons et donc sept électrons. Les noyaux atomiques des éléments légers contiennent généralement un nombre égal de neutrons et de protons.

Tableau 1.3 Caractéristiques des particules subatomiques

Nom de la particule	Masse relative approximative	Charge électrique relative
Proton	1,0	+1
Neutron	1,0	0
Électron	0,002	-1

Tout atome est constitué d'un noyau contenant des protons et des neutrons, lequel est entouré d'électrons.

Dans les atomes, les électrons se meuvent rapidement et de manière aléatoire.

Le nombre de protons présents dans les atomes d'un élément est le numéro atomique dudit élément.

Tableau 1.4 Répartition des particules subatomiques dans les isotopes des éléments importants en biologie

Nom de l'élément	Symbole	Nombre de protons (Numéro atomique)	Nombre de neutrons	Nombre d'électrons	Symbole complet
Hydrogène	H	1	0	1	${}^1_1\text{H}$
Deutérium	H	1	1	1	${}^2_1\text{H}$
Bore	B	5	6	5	${}^{11}_5\text{B}$
Carbone	C	6	6	6	${}^{12}_6\text{C}$
Carbone	C	6	7	6	${}^{13}_6\text{C}$
Carbone	C	6	8	6	${}^{14}_6\text{C}$
Azote	N	7	7	7	${}^{14}_7\text{N}$
Oxygène	O	8	8	8	${}^{16}_8\text{O}$
Sodium	Na	11	12	11	${}^{23}_{11}\text{Na}$
Magnésium	Mg	12	12	12	${}^{24}_{12}\text{Mg}$
Phosphore	P	15	16	15	${}^{31}_{15}\text{P}$
Soufre	S	16	16	16	${}^{32}_{16}\text{S}$
Chlore	Cl	17	18	17	${}^{35}_{17}\text{Cl}$
Chlore	Cl	17	20	17	${}^{37}_{17}\text{Cl}$

De fait, le carbone a six protons et six neutrons et l'oxygène a huit protons et huit neutrons. Les éléments plus lourds ont tendance à posséder un nombre supérieur de neutrons par rapport à leur nombre de protons (voir tableau 1.5). Quant à l'atome d'hydrogène, il s'agit d'un cas particulier puisque son noyau ne contient aucun neutron. Les éléments importants en biologie sont présentés dans le tableau 1.4 avec la répartition de leurs diverses particules subatomiques.

Ces nombres de protons et de neutrons que contiennent les atomes et, par conséquent, leurs nombres d'électrons, peuvent être indiqués sous une forme abrégée, en rapport avec le symbole de l'élément considéré. Le nombre de protons, c'est-à-dire le **numéro atomique**, figure en indice inférieur à gauche du symbole de l'élément.

Quant au **nombre de masse**, qui correspond à la somme du nombre de protons et de neutrons, il apparaît en exposant, encore à gauche du symbole de l'élément.

Le nombre de masse correspond à la somme du nombre de protons et de neutrons que contiennent les atomes d'un élément.

Exemple raisonné 1.1

Le noyau d'un atome d'azote, l'élément que l'on retrouve dans les acides aminés, contient sept protons et sept neutrons.

- (1) Indiquer cette caractéristique en rapport avec le symbole de cet élément.
- (2) Combien d'électrons y a-t-il dans un atome d'azote ?

Réponse

- (1) Écrire le symbole de l'azote: N
Positionner le nombre de protons (7) en indice inférieur à gauche de ce symbole: ${}_7\text{N}$
Ajouter la somme du nombre de protons (7) et de neutrons (7) en exposant à gauche du symbole: ${}^{14}_7\text{N}$
- (2) Un atome d'azote contient sept protons. Dans tout atome (neutre), le nombre d'électrons doit être égal au nombre de protons. Dès lors, un atome d'azote contient sept électrons.

Lorsqu'un symbole est fourni, ainsi affublé à sa gauche de deux nombres, il est possible de déterminer le nombre de neutrons et d'électrons qu'il y a dans l'atome.

Exemple raisonné 1.2

Le bore est un oligoélément qui conditionne la division harmonieuse des cellules végétales. Il est symbolisé par ${}^{11}_5\text{B}$. Combien y a-t-il de neutrons et d'électrons dans un atome de bore ?

Réponse

On obtient le nombre de neutrons en soustrayant le numéro atomique (5) du nombre de masse (11):

$$11 - 5 = 6 \text{ neutrons}$$

Le nombre d'électrons est cinq, étant donné que le nombre d'électrons doit être égal au nombre de protons (le numéro atomique).

Question 1.1

Le sodium est un élément qui intervient dans l'équilibre ionique au travers des membranes.

- (1) Combien y a-t-il d'électrons et de neutrons dans un atome de sodium ?
- (2) En se référant au tableau 1.4, écrire le symbole de cet élément en y faisant figurer le nombre de masse et le numéro atomique.

1.5 Les isotopes

On vient de montrer que chaque atome d'un élément donné contient un nombre précis de protons et d'électrons. Par exemple, un atome d'hydrogène contient toujours un proton et un électron, un atome de carbone possède invariablement six protons et six électrons, etc. Par contre, certains atomes d'un élément déterminé peuvent contenir un nombre variable de neutrons.

C'est ainsi qu'une faible proportion d'atomes d'hydrogène possèdent un neutron alors que la majorité en est dépourvue et que certains atomes de carbone disposent de sept ou huit neutrons à la place du nombre habituel de six. Ces variétés différentes d'un même élément sont appelées des **isotopes**. Les isotopes présentent les mêmes propriétés chimiques mais ils se distinguent par des nombres de masse différents et donc par des masses inégales.

Dans un organisme vivant, les isotopes des éléments sont parfaitement interchangeables, encore que l'isotope le plus lourd réagisse plus lentement. La différence de la vitesse de réaction entre deux isotopes dépend de la différence de masse. L'hydrogène normal (^1H) est deux fois plus léger que le deutérium (^2H , souvent symbolisé par D), de sorte qu'il réagit beaucoup plus rapidement. Les voies métaboliques en biochimie sont investiguées en remplaçant l'hydrogène par du deutérium, notamment en faisant intervenir de l'oxyde de deutérium (D_2O , eau lourde) à la place d'eau ordinaire (H_2O). Le devenir du deutérium dans le processus biochimique peut être suivi à la trace grâce à une simple analyse de routine. Voilà pourquoi, on emploie souvent, pour désigner des isotopes tels que le deutérium, le terme de « traceur³ ».

Les isotopes des éléments peuvent être stables ou pas. Les noyaux atomiques d'isotopes stables tels que ^{12}C ou ^{13}C ne subissent aucune modification au cours du temps, alors que ceux, instables, de l'isotope ^{14}C se décomposent spontanément selon une cadence déterminée. C'est le noyau atomique dudit isotope qui se désintègre. Un tel comportement résulte souvent d'une proportion trop élevée de neutrons par rapport aux protons dans le noyau. Dans ces isotopes instables, un neutron en surplus peut se transformer en un proton et un électron. Le proton, pour sa part, reste dans le noyau tandis que l'électron est éjecté sous une forme très énergétique, ce que l'on peut détecter à l'aide d'un instrument ad hoc. Cet électron de haute énergie est appelé une **particule β** et ce type de décomposition a reçu le nom de **désintégration β** .

La conversion d'un neutron dans ^{14}C en un proton et un électron transforme le noyau en un autre contenant sept neutrons et sept protons. Bref, le résultat est une transmutation en un isotope de l'azote. La réaction peut être représentée par l'équation :



Cette réaction se déroule très lentement, la moitié de la quantité originale de carbone-14 ne disparaissant qu'après une période de 5.760 années. La désintégration des isotopes instables est généralement appelée **désintégration radioactive**. Les désintégrations radioactives

3. *N.d.Tr.* : on parle aussi d'atome « marqué ».

Les divers isotopes d'un élément se distinguent par leur nombre de masse.

n'impliquent pas nécessairement l'émission de particules β . Certains isotopes émettent, lors de leur désintégration, des particules α (il s'agit de noyaux d'hélium, ${}^4_2\text{He}$), tandis que d'autres émettent des rayonnements électromagnétiques de haute énergie (rayons γ).

Question 1.2

Écrire l'équation qui représente la désintégration β de l'isotope radioactif ${}^{35}_{16}\text{S}$.

1.6 Le tableau périodique des éléments

Il est intéressant de classer les divers éléments selon un ordre croissant de leur numéro atomique. Lorsque ce classement est réalisé, on constate que les propriétés de huit éléments légers, du lithium au néon, trouvent leur correspondance dans les huit éléments suivants, du sodium à l'argon. On obtient ainsi en définitive un tableau, appelé **tableau périodique**, dans lequel les éléments doués de propriétés similaires se retrouvent dans un alignement vertical, faisant ainsi apparaître des familles disposées en colonnes (tableau 1.5).

Seuls quelques éléments particuliers revêtent de l'importance dans les sciences de la vie et ceux-ci sont mis en évidence dans le tableau 1.5. Certains sont à gauche (métaux), d'autres sont vers la droite (non-métaux), tandis qu'un troisième groupe apparaît au milieu, parmi les métaux de transition. Le tableau périodique fait ressortir divers profils évolutifs, parmi lesquels certains sont importants en biochimie. L'**électronégativité**, par exemple, qui est l'aptitude des atomes d'un élément à attirer vers eux les électrons, évolue au sein du tableau périodique. Elle augmente lorsqu'on se déplace de gauche à droite dans une période et de bas en haut dans une colonne. Ainsi, les éléments prépondérants dans la biosphère, tels que l'azote, l'oxygène et, dans une moindre mesure, le soufre et le chlore sont électronégatifs.

Ceci a des conséquences en ce qui concerne la réactivité des molécules biologiques (cf. chapitres 9, 11 et 12), ainsi que dans le contexte de la formation des liaisons hydrogène qui conditionne la conformation des diverses molécules de protéines (chapitre 12).

Quant au gabarit des atomes élémentaires, celui-ci diminue lorsqu'on évolue, dans le tableau périodique, de gauche à droite et de bas en haut. Ceci signifie que l'hydrogène, le carbone, l'azote, l'oxygène et le soufre sont tous des éléments de petit gabarit. Les dimensions du carbone, de l'azote et de l'oxygène sont fort comparables, de sorte que ces éléments se lient facilement entre eux dans bon nombre de biomolécules, dans lesquelles les valences libres sont le plus souvent complétées par de minuscules atomes d'hydrogène.

Les atomes électronégatifs attirent fortement les électrons.

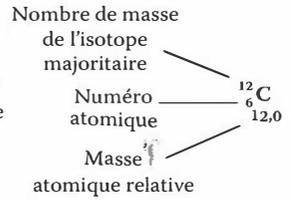
Tableau 1.5 La classification périodique des éléments naturels

¹ ₁ H 1,01																	⁴ ₂ He 4,00
⁷ ₃ Li 6,94	⁹ ₄ Be 9,01											¹¹ ₅ B 10,8	¹² ₆ C 12,0	¹⁴ ₇ N 14,0	¹⁶ ₈ O 16,0	¹⁹ ₉ F 19,0	²⁰ ₁₀ Ne 20,2
²³ ₁₁ Na 23	²⁴ ₁₂ Mg 24,3											²⁷ ₁₃ Al 27,0	²⁸ ₁₄ Si 28,1	³¹ ₁₅ P 31,0	³² ₁₆ S 32,1	³⁵ ₁₇ Cl 35,5	⁴⁰ ₁₈ Ar 39,9
³⁹ ₁₉ K 39,1	⁴⁰ ₂₀ Ca 40,1	⁴⁵ ₂₁ Sc 45,0	⁴⁸ ₂₂ Ti 47,9	⁵¹ ₂₃ V 50,9	⁵² ₂₄ Cr 52,0	⁵⁵ ₂₅ Mn 54,9	⁵⁶ ₂₆ Fe 55,8	⁵⁹ ₂₇ Co 58,9	⁵⁹ ₂₈ Ni 58,7	⁶⁴ ₂₉ Cu 63,5	⁶⁵ ₃₀ Zn 65,4	⁷⁰ ₃₁ Ga 69,7	⁷³ ₃₂ Ge 72,6	⁷⁵ ₃₃ As 74,9	⁷⁹ ₃₄ Se 79,0	⁸⁰ ₃₅ Br 79,9	⁸⁴ ₃₆ Kr 83,8
⁸⁶ ₃₇ Rb 85,5	⁸⁸ ₃₈ Sr 87,6	⁸⁹ ₃₉ Y 88,9	⁹¹ ₄₀ Zr 91,2	⁹³ ₄₁ Nb 92,9	⁹⁶ ₄₂ Mo 95,9	⁹⁸ ₄₃ Tc 98	¹⁰¹ ₄₄ Ru 101	¹⁰³ ₄₅ Rh 103	¹⁰⁶ ₄₆ Pd 106	¹⁰⁸ ₄₇ Ag 108	¹¹² ₄₈ Cd 112	¹¹⁶ ₄₉ In 115	¹¹⁹ ₅₀ Sn 119	¹²² ₅₁ Sb 122	¹²⁸ ₅₂ Te 128	¹²⁷ ₅₃ I 127	¹³¹ ₅₄ Xe 131
¹³³ ₅₅ Cs 133	¹³⁷ ₅₆ Ba 137	¹³⁹ ₅₇ La 139	¹⁷⁸ ₇₂ Hf 178	¹⁸¹ ₇₃ Ta 181	¹⁸⁴ ₇₄ W 184	¹⁸⁶ ₇₅ Re 186	¹⁹⁰ ₇₆ Os 190	¹⁹² ₇₇ Ir 192	¹⁹⁵ ₇₈ Pt 195	¹⁹⁷ ₇₉ Au 197	²⁰¹ ₈₀ Hg 201	²⁰⁴ ₈₁ Tl 204	²⁰⁷ ₈₂ Pb 207	²⁰⁹ ₈₃ Bi 209	²⁰⁹ ₈₄ Po 209	²¹⁰ ₈₅ At 210	²²² ₈₆ Rn 222
²²³ ₈₇ Fr 223	²²⁶ ₈₈ Ra 226	²²⁷ ₈₉ Ac 227															

Élément majoritaire dans la biosphère: ¹₁H (1,01)

Élément présent à l'état de traces dans la biosphère: ⁵¹₂₃V (50,9)

Élément inactif dans la biosphère: ⁴⁵₂₁Sc (45,0)



1.7 La structure électronique des atomes

Il a été question, dans la section 1.4, de la structure des atomes, lesquels sont donc constitués d'un petit noyau massif contenant des protons et des neutrons, entouré de minuscules électrons ultralégers. La manière dont ces électrons sont disposés conditionne les propriétés de l'atome considéré et donc celles de l'élément qui y correspond. En fait, les électrons sont répartis dans une série de niveaux d'énergie selon des modalités régies par des règles simples. Ils se distribuent dans des niveaux d'énergie croissante qu'on appelle des **couches**. La première couche, la moins énergétique, peut contenir un ou deux électrons. La deuxième couche peut héberger un ou au maximum huit électrons. Quant à la troisième couche électronique par exemple, elle peut accueillir jusqu'à 18 électrons encore que dans le cas des bioatomes, cette occupation s'arrête le plus souvent à huit. Ces atomes ont tendance à échanger ou à mettre en commun des électrons avec d'autres atomes en vue d'acquiescir une couche externe complètement remplie en électrons. Ceci est dû au fait qu'une couche pourvue de son nombre maximal d'électrons est très stable. Les niveaux d'énergie supérieurs se traduisent par une réactivité accrue, de sorte que seule cette couche externe d'électrons intervient dans les réactions biochimiques ou chimiques.

Dans les atomes, les électrons se répartissent dans des couches d'énergie croissante.

En appliquant ces concepts, il est possible, pour chaque élément, de compléter le schéma de leur structure atomique en y faisant figurer la répartition des électrons dans les diverses couches. Lorsque le nombre d'électrons présents dans chacune de ces couches, en commençant par la moins énergétique, est établi, on obtient ce qu'on appelle la **configuration électronique** de l'élément en question.

Exemple raisonné 1.3

L'oxygène est présent dans les protéines, les glucides et les lipides. Donner le schéma de la structure atomique de l'oxygène, en y ajoutant sa configuration électronique.

Réponse

D'après le tableau 1.4, l'oxygène est caractérisé par un numéro atomique de 8 et par un nombre de masse égal à 16. L'atome d'oxygène contient donc 8 électrons et $16 - 8 = 8$ neutrons. Le schéma de cet atome est esquissé en indiquant le nombre de protons et de neutrons qu'il y a dans le noyau ainsi que la répartition des électrons dans les couches ad hoc, à savoir 2 dans la première couche et 6 dans la seconde, comme le montre la figure 1.1. La configuration électronique est $O\ 2.6$.

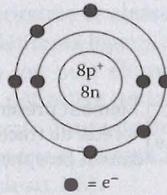


Figure 1.1 Schéma de la structure atomique de l'oxygène.

Exemple raisonné 1.4

Du calcium est présent dans le squelette de nombreux vertébrés. Donner la configuration électronique de cet élément et esquisser un schéma de la structure atomique.

Réponse

Le numéro atomique du calcium est 20 et son nombre de masse vaut 40 (cf. tableau 1.5). Un atome de calcium contient donc 20 électrons et $40 - 20 = 20$ neutrons. Sa configuration électronique est $Ca\ 2.8.8.2$. Quant au schéma de la structure atomique du calcium (voir figure 1.2), on y voit les 20 protons et 20 neutrons qui sont présents dans le noyau ainsi que les quatre couches successives d'électrons.

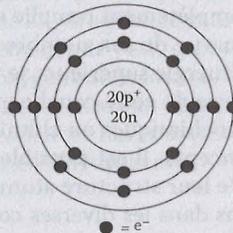


Figure 1.2 Schéma de la structure atomique du calcium.

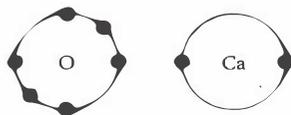


Figure 1.3 Représentation simplifiée de la structure atomique de l'oxygène et du calcium.

Ces schémas exhaustifs de structures atomiques sont souvent simplifiés de manière à ne montrer que les électrons de la couche la plus externe autour du symbole de l'élément considéré, lequel est censé représenter le noyau ainsi que les couches internes complètement remplies d'électrons. De la sorte, les schémas relatifs à l'oxygène (Figure 1.1) et au calcium (Figure 1.2) se réduisent à ceux de la figure 1.3.

Question 1.3

L'élément chlore intervient dans le mécanisme des influx nerveux. Écrire les schémas, en version complète mais aussi simplifiée, de la structure atomique de cet élément et détailler sa configuration électronique.

Ces schémas de structure atomique des éléments qui viennent d'être décrits et les configurations électroniques qui y correspondent permettent d'expliquer toute une série d'interactions qui peuvent se produire entre les atomes d'éléments différents (cf. chapitre 2). Quoiqu'il en soit, cette manière de voir les choses ne suffit pas toujours pour justifier exactement les observations expérimentales. Il existe en fait, pour expliquer correctement le comportement des électrons au sein des atomes, une théorie qui repose sur la physique quantique. Les détails d'une telle théorie dépassent le cadre de cet ouvrage, de sorte que le lecteur désireux d'en savoir plus est invité à consulter un livre spécialisé tel que *Advanced Inorganic Chemistry* par Cotton et al. (1999). Que faut-il retenir de cette théorie ? Le volume spatial qui entoure le noyau atomique comprend des régions dans lesquelles la probabilité de trouver des électrons est différente. Les régions caractérisées par une forte probabilité de présence d'électrons sont appelées des **orbitales atomiques**. La physique quantique prévoit l'existence d'un certain nombre de telles orbitales, et à chacune de celles-ci correspond un niveau d'énergie précis pour les électrons qui l'occupent.

Outre le fait en lui-même que ces orbitales existent, ladite théorie prédit quatre caractéristiques importantes qui y sont associées :

Une orbitale est un lieu de l'espace péri-nucléaire où la probabilité de trouver des électrons est forte.

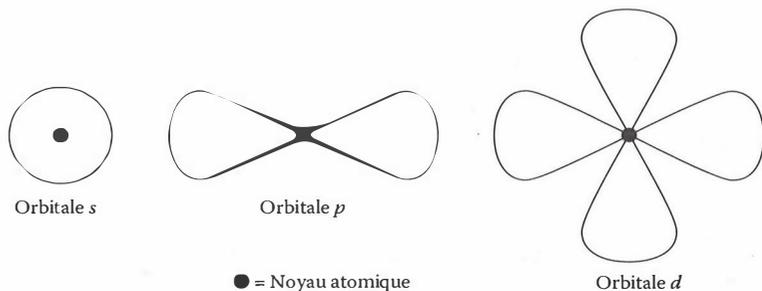


Figure 1.4 Diverses orbitales atomiques.

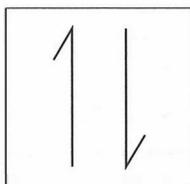


Figure 1.5 Présence, dans une orbitale, de deux électrons à spins antiparallèles.

1. On distingue plusieurs types d'orbitales, chacune de celles-ci adoptant une forme spatiale caractéristique. Trois variétés importantes d'orbitales sont identifiées par les lettres⁴ «*s*», «*p*» et «*d*». Une **orbitale s** correspond à une sphère centrée sur le noyau de l'atome considéré (Figure 1.4). Une **orbitale p** ressemble à un haltère⁵, le noyau se situant à l'intersection des deux lobes (Figure 1.4). Quant aux **orbitales d**, elles comportent le plus souvent quatre lobes, le noyau se situant à nouveau au centre de l'agrégat (figure 1.4).
2. Chaque orbitale peut contenir deux électrons au maximum. Cette règle résulte de ce qu'on appelle couramment le principe d'exclusion de Pauli. Les électrons présentent une caractéristique particulière, en l'occurrence un spin, c'est-à-dire qu'ils peuvent tourner sur eux-mêmes dans le sens dextroverse ou sinistroverse. Lorsque deux électrons sont présents dans une orbitale, leurs spins doivent être appariés, en ce sens que l'un tourne dans le sens des aiguilles d'une montre et l'autre dans le sens inverse (figure 1.5).
3. Les diverses orbitales se disposent sous forme de **couches** successives dont le gabarit évolue de manière croissante, ce qui signifie qu'elles s'écartent de plus en plus du noyau atomique. Ces couches sont numérotées selon l'ordre 1, 2, 3, L'énergie de ces couches croît selon la même séquence.
4. Les diverses couches électroniques peuvent héberger un nombre croissant d'orbitales selon une distribution bien déterminée comme le montre le tableau 1.6. Ceci confirme le fait qu'il y a n^2 orbitales

4. *N.d.Tr.* : ces lettres proviennent de qualificatifs spectroscopiques, en l'occurrence sharp, principal et diffuse.

5. *N.d.Tr.* : ou encore à une sorte de chiffre huit tridimensionnel.

Les orbitales *s* et les orbitales *p* sont importantes dans le cas des éléments de la biosphère.

Dans un atome, les orbitales s'organisent sous forme de couches.

dans la $n^{\text{ième}}$ couche et que le nombre de chaque type d'orbitales augmente selon la séquence de nombres impairs :

$$s, p, d, \dots \quad 1, 3, 5, \dots$$

Tableau 1.6 Les divers types d'orbitales (et leur nombre) dans les couches électroniques successives d'un atome

Couche	Nombre total d'orbitales	Type d'orbitale et nombre		
		<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>
1	1	1	0	0
2	4	1	3	0
3	9	1	3	5

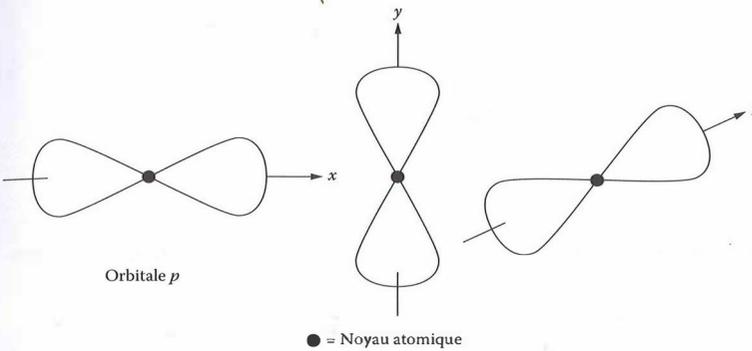


Figure 1.6 Les trois orbitales atomiques *p*.

Les trois orbitales *p* sont disposées de manière orthogonale entre elles, c'est-à-dire qu'elles s'étendent selon les axes *x*, *y* et *z*, ce pourquoi on les appelle respectivement des orbitales p_x , p_y et p_z (figure 1.6).

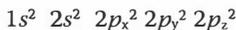
Au sein d'une couche, les orbitales d'un type donné occupent des **sous-couches** dans lesquelles elles se situent à un même niveau d'énergie. Ainsi, les trois orbitales *p* forment une sous-couche au même titre que les cinq orbitales *d*.

Dans la seconde couche, les quatre orbitales se répartissent en une sous-couche de plus faible énergie, laquelle comprend une orbitale *s*, ainsi qu'une autre sous-couche, de plus haute énergie, constituée de trois orbitales *p* de même énergie. La troisième couche comprend neuf orbitales réparties dans trois sous-couches, à savoir la sous-couche *s* de plus basse énergie avec une seule orbitale, une sous-couche *p* de plus haute énergie avec trois orbitales de même énergie et, enfin, une sous-couche *d*, la plus énergétique, avec cinq orbitales isoénergétiques (figure 1.7).

Lorsque, pour un atome déterminé, des électrons sont à pourvoir, ceux-ci viennent se positionner dans les diverses orbitales selon une séquence bien déterminée. Les orbitales de plus faible énergie sont occupées les premières puis, lorsqu'une sous-couche dotée d'orbitales

Une sous-couche contient des orbitales de même énergie.

de même énergie est disponible, les électrons se distribuent, un à un, dans chacune des orbitales présentes avant de s'apparier. Ce fait résulte de la règle dite de Hund. Cette règle s'applique lorsque des électrons doivent s'héberger dans des orbitales p ou d . Dans la figure 1.8, on peut voir dans quel ordre les électrons se distribuent au sein des deux couches les moins énergétiques. De manière abrégée, ceci revient à écrire la séquence :



Le nombre d'électrons qui se trouvent dans une orbitale apparaît sous la forme d'un exposant à la droite du symbole de l'orbitale considérée. La seconde couche peut contenir jusqu'à huit électrons (à saturation) et, à ce moment, la structure de l'entité atomique devient très stable.

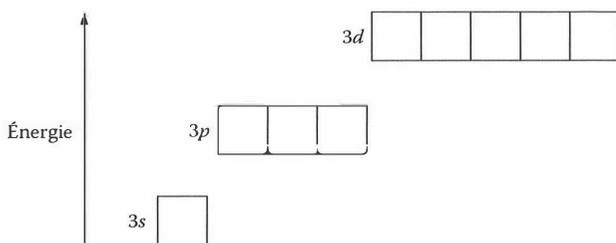


Figure 1.7 Le niveau énergétique relatif des orbitales atomiques de la troisième couche.

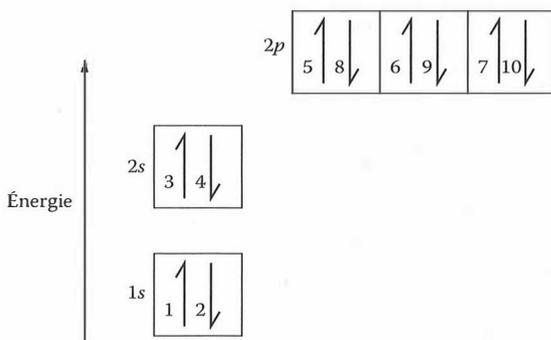


Figure 1.8 L'ordre de distribution des électrons au sein des orbitales des couches 1 et 2.

Les éléments pour qui la couche la plus externe est la couche deux et qui y possèdent entre un et sept électrons auront tendance à réagir avec d'autres éléments de manière à gagner, perdre ou mettre en commun des électrons en vue d'aboutir, soit à une couche complète, soit à une couche vide en électrons. Ceci est la **règle de l'octet**.

En s'appuyant sur les caractéristiques 1 à 4 des orbitales présentées ci-avant, il est possible d'établir la disposition des électrons au sein de tout élément donné, ce qu'on appelle le plus souvent sa configuration électronique.

Les électrons commencent toujours par se localiser dans les orbitales les moins énergétiques.

Des atomes tels que le carbone cherchent à acquérir une mise en commun de huit électrons dans leur couche externe.

Exemple raisonné 1.5

Esquisser un diagramme énergétique en rapport avec la configuration électronique du carbone.

Réponse

D'après le tableau 1.4, le carbone a un numéro atomique égal à 6, ce qui implique qu'il possède six électrons. Les deux premiers électrons iront occuper l'orbitale $1s$, les deux suivants iront dans l'orbitale $2s$, le cinquième ira en $2p_x$ et le dernier se retrouvera en $2p_y$. La figure 1.9 montre comment ces électrons se distribuent d'un point de vue énergétique.

Il est important de remarquer que le sixième électron va en $2p_y$ et non en $2p_x$. La représentation abrégée de la configuration électronique du carbone est :

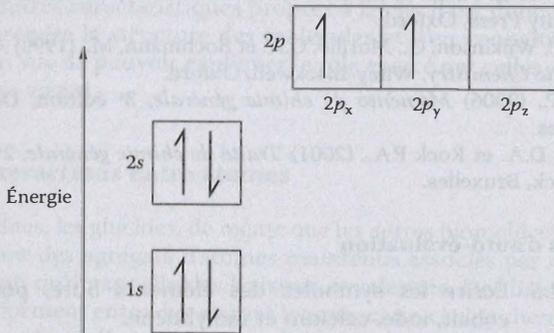
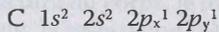


Figure 1.9 Schéma montrant les niveaux d'énergie en rapport avec la répartition des électrons dans un atome de carbone.

Question 1.4

Esquisser un schéma approprié montrant les niveaux d'énergie en rapport avec la configuration électronique de l'atome d'oxygène.

Résumé

Tout ce qui est matière, comprenant en cela les organismes vivants, est composé d'éléments. Seuls quelques-uns, parmi les divers éléments naturels, sont importants pour la biosphère.

Chaque élément, représenté par un symbole, est constitué d'une multitude de minuscules atomes. Et, à leur tour, les atomes sont faits de protons, de neutrons et d'électrons. Dans certains atomes d'un élément donné, le nombre de neutrons peut être différent, ce qui explique l'existence de divers isotopes. La répartition des électrons au sein d'un atome est régie par des règles qui obligent lesdits électrons à se placer dans des orbitales, celles-ci se répartissant dans diverses couches dont l'énergie augmente progressivement.

Ouvrages de référence

- Atkins, P.W. et de Paula, J., (2006) *Physical Chemistry*, 8th Edition, Oxford University Press, Oxford.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A. et Bochmann, M., (1999) *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Blackwell, Oxford.
- Depovere P., (2006) *Mémento de chimie générale*, 3^e édition, De Boeck, Bruxelles.
- McQuarrie D.A. et Rock P.A., (2001) *Traité de chimie générale*, 2^e édition, De Boeck, Bruxelles.

Questions d'auto-évaluation

- Question 1.5** Écrire les symboles des éléments bore, potassium, cobalt, iode, calcium et molybdène.
- Question 1.6** Pour chacun des isotopes, ^1_1H , ^2_1H , $^{12}_6\text{C}$, $^{31}_{15}\text{P}$ et $^{37}_{17}\text{Cl}$, donner
- la masse atomique relative (A_r),
 - le numéro atomique,
 - le nombre de neutrons,
 - le nombre d'électrons.
- Question 1.7** Esquisser des schémas montrant la répartition des électrons dans les diverses orbitales des éléments
- sodium
 - bore
 - phosphore.
- Question 1.8** Pour les éléments
- hydrogène,
 - azote,
 - sodium,
- construire des schémas montrant les niveaux énergétiques en rapport avec l'ordre de remplissage des électrons dans les orbitales atomiques réparties en couches, et
 - écrire, dans chaque cas, la configuration électronique sous une forme abrégée.

Formation de molécules 2 par établissement de liaisons covalentes

2.1 Introduction

La plupart des caractéristiques d'un organisme vivant découlent de l'extrême diversité des molécules que celui-ci contient. Ces molécules interviennent dans la structure du corps, le fonctionnement des enzymes, la coagulation du sang, la respiration cellulaire, et dans une multitude d'autres caractéristiques propres à la vie. Il est donc important de comprendre la structure des molécules et d'en connaître les propriétés en vue de pouvoir expliquer le rôle exercé par celles-ci dans un organisme vivant.

2.2 Interactions entre atomes

Les protéines, les glucides, de même que les autres biomolécules importantes, sont des agrégats d'atomes maintenus associés par des forces d'attraction qu'on appelle des **liaisons covalentes**. Des liaisons covalentes se forment entre des atomes lorsque ceux-ci cherchent à mettre en commun leurs électrons en vue d'obtenir une couche complètement remplie d'électrons. Une couche qui est ainsi saturée en électrons confère à l'ensemble une grande stabilité. Lorsque deux atomes se rapprochent l'un de l'autre, les électrons de la couche périphérique de chacun de ceux-ci se réarrangent de manière à réduire leur énergie potentielle. Cette énergie atteint un minimum lorsque les deux atomes se trouvent séparés par une distance bien précise. C'est cette distance qui, lorsqu'elle est mesurée d'un noyau atomique à l'autre, est appelée le **longueur de la liaison**. La chute d'énergie qui y correspond est, quant à elle, l'**énergie de la liaison** (figure 2.1).

Des atomes peuvent mettre en commun des électrons pour former des liaisons covalentes.

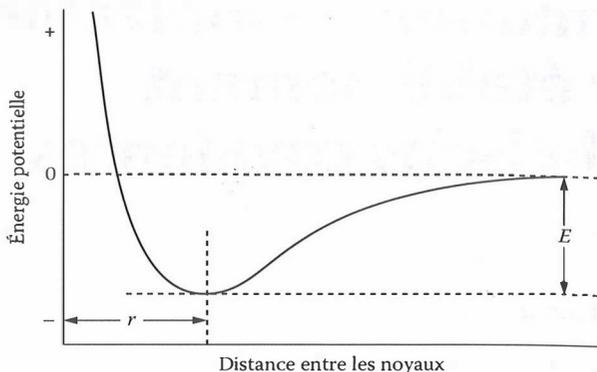


Figure 2.1 Évolution de l'énergie potentielle au fur et à mesure que deux atomes se rapprochent pour former une liaison chimique. Le creux énergétique E correspond à l'énergie de la liaison chimique. La distance r entre les noyaux des deux atomes représente, au minimum de l'énergie potentielle, la longueur de la liaison.

2.3 Les liaisons covalentes résultent de la mise en commun d'électrons de la couche de valence

La manière la plus simple de décrire la formation d'une liaison covalente est de considérer la façon dont les couches externes d'électrons des atomes interagissent lors du rapprochement de ceux-ci. La couche électronique externe d'un atome est généralement appelée couche de valence, de sorte que cette description de l'établissement d'une liaison covalente repose sur une théorie dite **théorie de la liaison de valence**. Les électrons externes interagissent en se partageant entre les atomes à lier et cette mise en commun permet de remplir complètement les couches concernées. Par exemple, l'élément hydrogène ne possède qu'un électron. Cet atome doit donc s'adjoindre un deuxième électron, car ce partage permet d'obtenir une couche complète à deux électrons. D'autres éléments intéressants en biologie, tels le carbone, l'azote, l'oxygène, le phosphore, le soufre et le chlore, exigent une mise en commun d'électrons telle qu'un total de huit électrons soit atteint pour constituer une couche externe saturée. La formation d'une liaison peut être illustrée par le cas de la molécule d'hydrogène. Deux atomes d'hydrogène, disposant chacun d'un électron dans la première couche (structure électronique, H 1, tableau 2.1) se rejoignent de manière à ce que ces deux couches se recouvrent et que chacune soit remplie au maximum à la suite de cette mise en commun de deux électrons (figure 2.2). Il en résulte la formation d'une molécule d'hydrogène dans laquelle les deux atomes sont fermement rattachés l'un à l'autre. Les deux électrons mis en commun se sont concentrés, pour former la liaison covalente, dans la région qui sépare les deux noyaux d'hydrogène. La molécule est le plus souvent écrite en reliant les deux symboles H de l'élément par un trait ordinaire représentant la liaison, soit H–H. Parfois, on écrit sim-

Seuls les électrons externes, ceux de la couche de valence, sont partagés lors de la formation d'une liaison.

Les électrons qui participent à une liaison sont localisés dans la région interatomique.

plement H_2 . Les mêmes idées prévalent lorsqu'il s'agit de décrire la formation d'autres liaisons covalentes dans les biomolécules courantes.

Tableau 2.1 Noms, symboles, configurations électroniques et valences (nombres d'oxydation) de divers bioéléments importants

Nom	Symbole	Configuration électronique	Valence
Hydrogène	H	1	1
Carbone	C	2.4	4
Azote	N	2.5	3 ou 5
Oxygène	O	2.6	2
Sodium	Na	2.8.1	1
Magnésium	Mg	2.8.2	2
Phosphore	P	2.8.5	3 ou 5
Soufre	S	2.8.6	2
Chlore	Cl	2.8.7	1
Potassium	K	2.8.8.1	1
Calcium	Ca	2.8.8.2	2



Figure 2.2 La formation d'une liaison covalente dans la molécule d'hydrogène.

Exemple raisonné 2.1

Le solvant indispensable pour les cellules vivantes est l'eau. Décrire les liaisons covalentes dans une molécule d'eau, H_2O .

Réponse

Écrire les configurations électroniques de l'hydrogène et de l'oxygène qui sont données dans le tableau 2.1 :



L'oxygène possède six électrons dans sa couche de valence, de sorte que cet atome cherche à s'approprier deux électrons supplémentaires afin de saturer sa couche externe avec huit électrons. Deux atomes d'hydrogène sont nécessaires pour fournir ces deux électrons.

Il suffit à présent d'esquisser des schémas pour montrer les électrons les plus externes d'un atome d'oxygène et ceux de deux

atomes d'hydrogène, puis d'indiquer que ces derniers se partagent avec ceux de l'oxygène (figure 2.3).

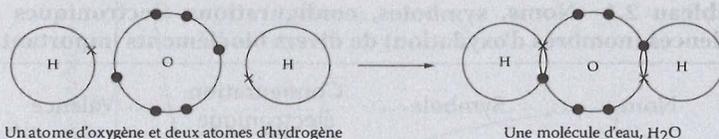


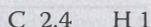
Figure 2.3 La formation de deux liaisons covalentes au sein d'une molécule d'eau.

Exemple raisonné 2.2

Le méthane, CH_4 , est le composé organique le plus simple. C'est le point de départ dans la compréhension de la diversité des molécules aboutissant notamment à celles qui interviennent en biologie. Représenter par un schéma la manière dont les liaisons covalentes se créent dans le méthane.

Réponse

Écrire les configurations électroniques du carbone et de l'hydrogène qui sont données dans le tableau 2.1 :



Le carbone possède quatre électrons dans sa couche de valence. Afin de saturer sa couche externe avec huit électrons, ce qui assure une certaine stabilité, l'atome de carbone doit s'adjoindre quatre électrons supplémentaires.

Quatre atomes d'hydrogène sont nécessaires pour fournir ces électrons. Voilà pourquoi la formule du méthane s'écrit CH_4 .

À présent, il reste à esquisser un atome de carbone ainsi que quatre atomes d'hydrogène en périphérie, en n'indiquant que leurs électrons de la couche de valence. Amener ensuite ces atomes à proximité immédiate afin que ces électrons externes puissent se mettre en commun. Ceci correspond, de manière schématique, à une molécule de méthane (figure 2.4).

Les molécules d'eau et de méthane peuvent également être écrites sous une forme simplifiée, c'est-à-dire avec de simples traits représentant les liaisons covalentes, comme cela a été fait avec la molécule d'hydrogène.

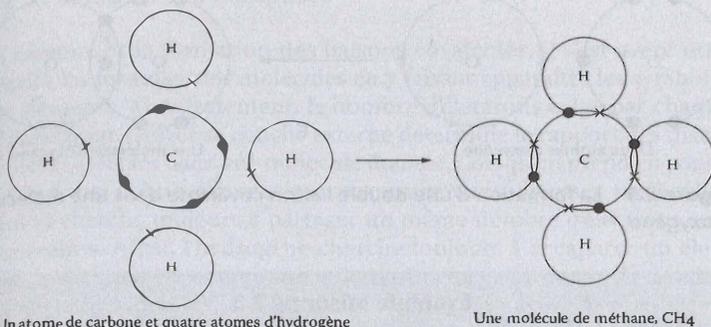
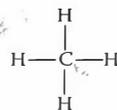


Figure 2.4 La formation d'une molécule de méthane avec ses quatre liaisons covalentes.



La formule de structure du méthane.

Question 2.1

Les acides aminés dérivent en définitive de la molécule d'ammoniac, NH₃. Esquisser des schémas indiquant comment les liaisons covalentes se forment dans cette molécule et représenter la molécule NH₃ sous une forme simplifiée qui montre ces liaisons.

Question 2.2

Les bactéries sulfureuses se servent de sulfure d'hydrogène, H₂S, pour générer l'hydrogène permettant de réduire le dioxyde de carbone. Celui-ci intervient dans la biosynthèse des glucides. Esquisser des schémas indiquant comment les liaisons covalentes se forment dans cette molécule de sulfure d'hydrogène.

Les géométries des molécules de méthane et d'eau résultent de la manière adoptée par les atomes pour se partager des électrons par paires, bref pour former les liaisons covalentes. Il arrive parfois aussi que deux atomes se lient en mettant en commun plus d'une paire d'électrons. En pareil cas, deux, voire trois liaisons covalentes peuvent se former.

Ainsi, l'oxygène, O₂, dont l'importance est vitale dans le processus de respiration, est un exemple classique d'une molécule dans laquelle deux paires d'électrons sont partagées entre les atomes. La configuration électronique d'un atome d'oxygène est O 2.6 (tableau 2.1). De ce fait, deux électrons supplémentaires doivent être répartis entre les deux atomes afin que leur couche de valence soit complète. Dans ce cas de figure, chacun des deux atomes d'oxygène se partage les deux électrons de son voisin. C'est ce que laisse entrevoir le schéma des deux atomes d'oxygène en approche pour former la molécule d'oxygène (figure 2.5). On peut représenter celle-ci sous forme simplifiée en reliant les deux symboles de l'élément par deux traits: O=O.

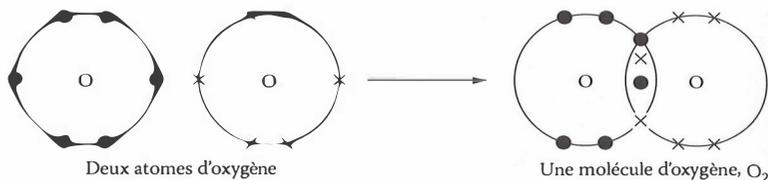


Figure 2.5 La formation d'une double liaison covalente dans une molécule d'oxygène.

Exemple raisonné 2.3

Le produit gazeux exhalé lors de la respiration, à savoir le dioxyde de carbone, CO₂, est une molécule covalente. Dessiner un schéma montrant comment se forment les liaisons carbone-oxygène.

Réponse

Commencer par écrire les configurations électroniques du carbone et de l'oxygène :

C 2.4 O 2.6 (tableau 2.1)

Esquisser ensuite des schémas montrant les électrons de valence d'un atome de carbone et de deux atomes d'oxygène.

Le carbone, avec ses quatre électrons de valence, cherche à en partager quatre autres en vue de posséder une couche complète à huit électrons. Ceux-ci sont fournis par deux atomes d'oxygène, chacun apportant deux électrons. En même temps, ces atomes d'oxygène reçoivent chacun un apport de deux électrons, ce qui fait passer le nombre d'électrons de leur couche externe de six à huit, c'est-à-dire qu'elle est également complétée.

Enfin, rapprocher ces trois atomes de manière à ce que les électrons de leurs couches externes se recouvrent (figure 2.6).

De manière simplifiée, la molécule de dioxyde de carbone peut s'écrire O=C=O.

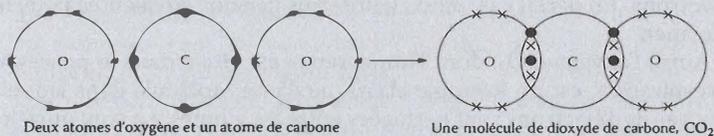


Figure 2.6 La formation de liaisons covalentes doubles dans la molécule de dioxyde de carbone.

Question 2.3

L'azote, N₂, est la molécule gazeuse dont est principalement composée l'atmosphère terrestre. C'est, en définitive, la source majeure de l'azote qui est présent dans les acides aminés et les protéines. Dessiner des schémas pour montrer comment une liaison covalente multiple assure la liaison des atomes dans une molécule d'azote.

Les schémas montrant le recouvrement des électrons des couches de valence permettent d'expliquer la formation des liaisons covalentes.

2.4 Formules des composés

En examinant la formation des liaisons covalentes, il s'est avéré utile d'écrire les formules des molécules en y faisant apparaître les symboles des éléments. Manifestement, le nombre d'électrons exigé par chaque élément pour saturer sa couche externe détermine le rapport des divers éléments associés dans une molécule donnée. Lorsqu'on prend en considération un même élément se retrouvant dans diverses molécules, celui-ci cherche toujours à partager un même nombre d'électrons surnuméraires. Ainsi, l'hydrogène cherche toujours à accaparer un électron, le carbone en veut quatre et l'oxygène en exige deux. Ce nombre d'électrons recherchés est appelé la valence ou encore le nombre de liaisons que l'élément peut contracter. Plus formellement, on parle aussi de **nombre d'oxydation**. Ces valences sont très utiles car elles permettent d'établir aisément les formules des composés, sans qu'il faille examiner la couche externe des configurations électroniques. Ainsi, si on désire écrire la formule de la molécule d'eau, il suffit d'aligner les symboles des éléments constitutifs en tenant compte de leur valence.

Le nombre d'électrons que cherche à accaparer un élément dans sa couche externe lors de la formation de ses liaisons est la valence dudit élément.

Des règles simples permettent d'établir la formule d'un composé lorsqu'on connaît la valence des éléments constitutifs.

Exemple raisonné 2.4

Écrire la formule de la molécule d'eau.

Réponse

L'eau contient deux éléments, en l'occurrence de l'hydrogène et de l'oxygène.

Écrire les symboles de ceux-ci:

H O

Préciser la valence de ces éléments (tableau 2.1):

1 2

Permuter ces nombres de valence, c'est-à-dire placer en indice à la droite du symbole de chaque élément la valence de l'autre:

H₂ O₁

Accoler ces symboles chiffrés, en élidant le 1.

On obtient ainsi la formule:

H₂O

Exemple raisonné 2.5

Donner la formule de la molécule de méthane.

Réponse

Le méthane contient deux éléments, à savoir du carbone et de l'hydrogène:

C H

Préciser la valence de ces éléments (tableau 2.1):

4 1

Permuter ces nombres de valence, c'est-à-dire placer en indice à la droite du symbole de chaque élément la valence de l'autre:

C₁ H₄

Accoler ces symboles chiffrés, en élidant le 1.

On obtient ainsi la formule:

CH₄

Exemple raisonné 2.6

Déterminer la formule de la molécule de dioxyde de carbone.

Réponse

Le dioxyde de carbone contient deux éléments, à savoir du carbone et de l'oxygène:

C O

Préciser la valence de ces éléments (tableau 2.1):

4 2

Permuter ces nombres de valence, c'est-à-dire placer en indice à la droite du symbole de chaque élément

la valence de l'autre:

C₂ O₄

Dans ce cas-ci, ces nombres peuvent être simplifiés en les divisant par deux avant d'accoler les symboles chiffrés pour aboutir à la formule. D'une manière générale, on cherche toujours, lorsque c'est envisageable, à diviser par un même chiffre les nombres ainsi obtenus en vue d'obtenir la formule la plus simple possible:

CO₂**Question 2.4**

Écrire la formule de l'ammoniac en se basant sur la valence des éléments que contient cette molécule, à savoir de l'azote et de l'hydrogène.

Question 2.5

Écrire la formule du sulfure d'hydrogène en se basant sur la valence des éléments que contient cette molécule, à savoir de l'hydrogène et du soufre.

Des groupes d'atomes peuvent également présenter une valence, au même titre que des atomes individuels.

Lorsqu'un composé contient plus de deux éléments, les mêmes concepts prévalent pour en établir la formule. La chose est toutefois souvent assez simple parce que ces groupes d'atomes s'assemblent habituellement de la même façon dans la plupart des composés. Ainsi, le groupe carbonate, CO₃, qui contient un atome de carbone et trois atomes d'oxygène, se retrouve, comme tel, dans de nombreux composés, comme le carbonate de calcium, CaCO₃, le carbonate de sodium, Na₂CO₃ et le carbonate de magnésium, MgCO₃. Dans chacun de ces cas, on peut attribuer une valence de deux au groupe carbonate, ce qui permet d'établir facilement la formule du composé. Le tableau 2.2 montre quelques-uns parmi les groupes importants avec la valence qui y correspond.

Tableau 2.2 Noms, symboles et valences de groupes importants d'un point de vue biologique

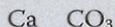
Groupe	Formule	Valence
Amide	CONH ₂	1
Amine	NH ₂	1
Ammonium	NH ₄	1
Carbonate	CO ₃	2
Acide carboxylique	COOH	1
Bicarbonate (hydrogénocarbonate)	HCO ₃	1
Hydroxyde	OH	1
Alcool	OH	1
Cétone	CO	2
Sulfate	SO ₄	2
Phosphate	PO ₄	3

Exemple raisonné 2.7

Le carbonate de calcium est un constituant majeur de l'exosquelette de certaines espèces de phytoplancton. Faire intervenir le concept de valence pour établir la formule de ce composé.

Réponse

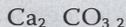
Dans le carbonate de calcium, il y a un élément, à savoir du calcium, et un groupe carbonate (tableau 2.2).



Écrire la valence de ces constituants (tableaux 2.1 et 2.2).



Permuter les valences. Celle de l'élément va au groupe et vice versa. Placer ces nombres en indice à la droite du symbole concerné.



Simplifier ces nombres en les divisant par deux.

Les nombres 1 qui en résultent ne sont pas écrits.

Rapprocher les symboles pour en faire une formule.



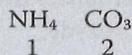
Exemple raisonné 2.8

Du carbonate d'ammonium se forme lorsque les produits issus du catabolisme des protéines, l'ammoniac et le dioxyde de carbone, se dissolvent dans l'eau. Quelle est la formule du carbonate d'ammonium ?

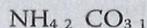
Réponse

Le carbonate d'ammonium contient deux types de groupes, un groupe ammonium et un groupe carbonate (tableau 2.2).

Écrire les valences de ces groupes.

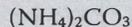


Permuter ces nombres en les plaçant en indice à droite des groupes voulus.



Rapprocher les formules de ces groupes, en éliminant le 1, et mettre NH₄ entre des parenthèses afin que le 4 suivi du 2 ne soit pas lu comme étant 42.

Ceci permet aussi de signaler que deux groupes NH₄ sont impliqués (et pas deux groupes H₄).

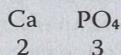
**Exemple raisonné 2.9**

Le phosphate de calcium est une substance inorganique dont le rôle est important en rapport avec la structure des os. Établir la formule du phosphate de calcium.

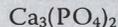
Réponse

Dans le phosphate de calcium, il y a un élément, à savoir du calcium, et un groupe phosphate (tableau 2.2).

Écrire la valence de ces constituants.



Permuter les valences. Celle de l'élément va au groupe et vice versa. Placer ces nombres en indice à la droite du symbole concerné. Placer le groupe PO₄ entre des parenthèses et rapprocher les symboles pour en faire une formule.

**Question 2.6**

Déterminer la formule du sulfate de potassium, qui est une source de potassium soluble pour la biosphère. Ce composé contient un groupe sulfate (tableau 2.2).

Question 2.7

En faisant appel aux valences, établir la formule du phosphate d'ammonium, qui est un engrais. Ce composé contient à la fois un groupe phosphate et un groupe ammonium (tableau 2.2).

2.5 La formation de liaisons covalentes par combinaison d'orbitales atomiques

La formation de liaisons covalentes à la suite de la mise en commun d'électrons entre des atomes a été examinée dans la section 2.3. Manifestement, cette manière d'expliquer la formation de molécules était très simple. Seuls quelques électrons sont impliqués et les résultats sont faciles à obtenir et à comprendre. Quoiqu'il en soit, certaines molécules ne manifestent pas les propriétés auxquelles on devrait s'attendre à partir d'une théorie des liaisons axée sur la valence. Ainsi, la molécule d'oxygène est de toute évidence très réactive, comme l'atteste notamment son rôle dans la respiration. Cette réactivité peut être attribuée à la présence, dans cette molécule, de deux électrons qui ne sont pas appariés. Ceux-ci ne forment pas une paire comme on s'y attendrait en se basant sur l'habituelle mise en commun des électrons externes. Ceci signifie qu'il est indispensable de faire appel à une théorie plus sophistiquée pour expliquer le comportement de l'oxygène et de bon nombre d'autres molécules aux propriétés particulières.

En se penchant ainsi sur une nouvelle approche de la structure électronique des molécules, il est cependant important de ne pas abandonner le concept des liaisons envisagé sous l'angle de la valence. Cette théorie pourra toujours s'avérer utile là où elle permettra de justifier correctement la formation d'une molécule. En fonction de l'exemple choisi, il sera tout à fait normal de s'appuyer sur la théorie qui semble la plus appropriée.

La notion d'orbitale atomique a été présentée dans la section 1.7. Ce concept peut être étendu au cas de la description des orbitales dans les molécules. Au même titre que pour les orbitales atomiques, des règles similaires s'appliquent aux orbitales moléculaires :

- L'occupation des orbitales moléculaires par les électrons se fait au prorata de l'énergie croissante de celles-ci.
- Chaque orbitale moléculaire peut contenir jusqu'à deux électrons.
- Lorsque deux orbitales moléculaires ou davantage présentent la même énergie, les électrons se distribuent un à un dans chacune de celles-ci avant de pouvoir s'y appairer.

La formation d'orbitales moléculaires peut être illustrée en examinant le devenir des orbitales atomiques de deux atomes isolés qui se rapprochent. Dans le cas, par exemple, de la molécule d'hydrogène, les deux atomes H, chacun avec son électron dans l'orbitale atomique $1s$, se rapprochent jusqu'à assurer un recouvrement. Deux nouvelles orbitales, dites moléculaires, sont ainsi créées (figure 2.7). Alors que les deux orbitales atomiques étaient identiques au départ, les deux orbitales moléculaires sont à présent totalement différentes. Leurs formes ne sont pas les mêmes : l'une est principalement concentrée dans la zone située entre les deux noyaux d'hydrogène, tandis que l'autre consiste en deux **lobes** distincts qui se positionnent en dehors de l'espace internucléaire. L'énergie de la première orbitale moléculaire est inférieure à celle des deux orbitales atomiques dont elle provient, alors que celle de la seconde leur est supérieure.

Il n'est pas toujours possible d'expliquer de manière satisfaisante la formation de liaisons covalentes par la mise en commun des électrons de valence.

Les orbitales moléculaires résultent de la combinaison d'orbitales atomiques.

Le remplissage des orbitales moléculaires par les électrons obéit aux mêmes règles qui prévalaient pour les orbitales atomiques.

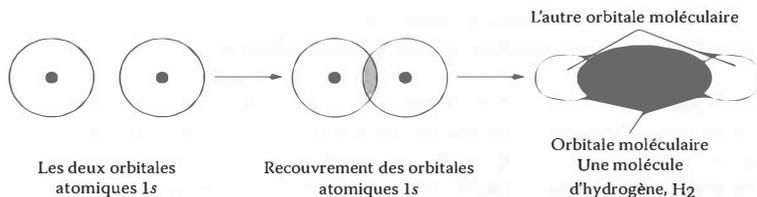


Figure 2.7 Le recouvrement de deux orbitales d'atomes d'hydrogène aboutissant à la formation de deux orbitales moléculaires et à la création d'une liaison covalente au sein de la molécule d'hydrogène.

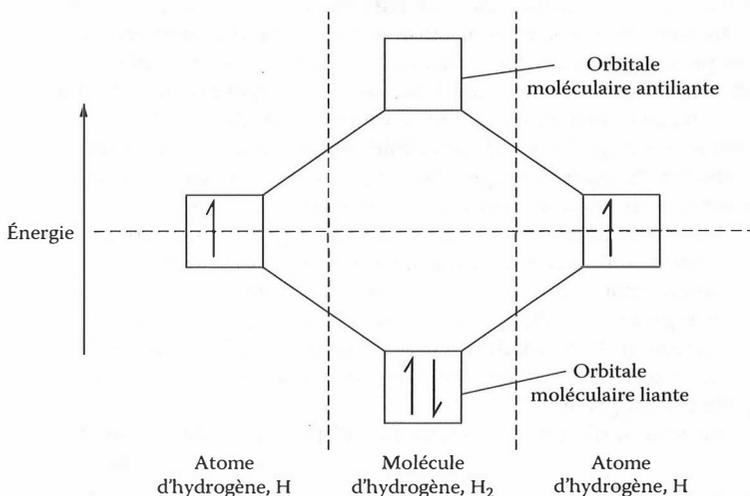


Figure 2.8 Diagramme montrant les niveaux énergétiques des orbitales atomiques et moléculaires dans le cadre de la formation d'une molécule d'hydrogène à partir de ses deux atomes constitutifs.

L'énergie moyenne des deux orbitales moléculaires est identique à celle des deux orbitales atomiques.

Deux électrons sont disponibles pour occuper ces orbitales moléculaires, chacun étant fourni par l'un ou l'autre atome d'hydrogène. Ces électrons cherchent à se localiser dans l'orbitale moléculaire dont l'énergie est la plus basse, s'y appariant, ce qui revient à un remplissage maximal de cette orbitale. Ceci peut être visualisé sur un **diagramme des niveaux énergétiques des orbitales moléculaires** (figure 2.8).

Le positionnement des deux électrons dans l'orbitale moléculaire la moins énergétiquement a pour effet de concentrer la densité électronique dans la région de l'espace situé entre les deux noyaux atomiques. Ceci se traduit par la création d'une liaison covalente. Cette orbitale est appelée une **orbitale moléculaire liante**. Quant à l'autre orbitale moléculaire, de plus haute énergie, si des électrons devaient s'y héberger, elle les disposerait dans une région écartée de la zone internucléaire. Les noyaux seraient déblindés l'un par rapport à l'autre, c'est-à-dire qu'ils se repousseraient et qu'aucune liaison ne pourrait se former. Ceci s'appelle une **orbitale moléculaire antiliante**.

Les orbitales moléculaires peuvent être caractérisées par une basse énergie (liantes) ou par une haute énergie (antiliantes).

La théorie choisie ici pour décrire la création d'une liaison covalente au sein d'une molécule en se basant sur des orbitales moléculaires formées à partir d'orbitales atomiques s'appelle la **théorie des orbitales moléculaires**. Il est évident que toutes ces théories des liaisons, que celles-ci soient axées sur la valence ou sur les orbitales moléculaires, peuvent aboutir aux mêmes résultats, en l'occurrence la formation d'une liaison covalente en concentrant la densité électronique entre les centres des deux atomes. Toutefois, ces deux théories ont conduit à ce résultat selon des approches différentes.

2.6 La liaison sigma, conséquence d'un recouvrement simple

Dans le cas de la molécule d'hydrogène, les orbitales moléculaires se sont formées à la suite du recouvrement de deux orbitales atomiques $1s$, de forme sphérique. On peut voir, en examinant la figure 2.7, que les deux orbitales atomiques se sont rapprochées selon un axe qui joint les centres des deux atomes, ce qui crée une seule zone de recouvrement.

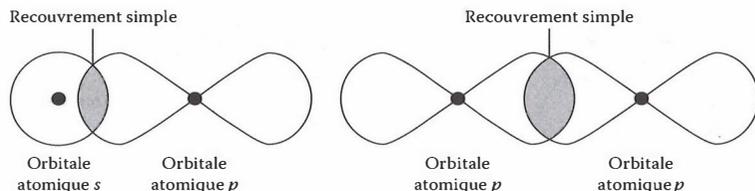


Figure 2.9 Recouvrement simple d'orbitales atomiques s et p ou p et p lors de la formation d'une liaison covalente.

De la même manière, une orbitale s peut se recouvrir avec une orbitale p_x pour créer une région unique de superposition (figure 2.9), entraînant ainsi la formation de deux orbitales moléculaires. Un même type de recouvrement peut tout aussi bien concerner deux orbitales p_x , aboutissant à nouveau à une seule région de chevauchement (figure 2.9).

La création d'orbitales moléculaires liantes et antiliantes à la suite d'un recouvrement simple est indiquée en faisant suivre le nom de l'orbitale par la lettre grecque σ (sigma). Dans la figure 2.9, les deux orbitales moléculaires doivent, dès lors, être comprises comme étant une **orbitale moléculaire σ liante** et une **orbitale moléculaire σ anti-liante**. Le mot «liante» est habituellement éliminé et le terme «anti-liante» est remplacé par un astérisque (*).

Ainsi donc, les deux orbitales moléculaires s'écrivent plus simplement **orbitale moléculaire σ** et **orbitale moléculaire σ^*** . En général, on qualifie de liaison σ toute liaison covalente résultant d'un recouvrement simple.

Un recouvrement simple d'orbitales atomiques fournit une liaison σ .

2.7 La liaison pi, conséquence d'un recouvrement double

Pour rappel, les trois orbitales p sont orientées selon les axes x , y et z (section 1.7).

On assiste à un recouvrement simple lorsque deux orbitales atomiques p_x se rapprochent l'une de l'autre de manière coaxiale, en l'occurrence selon l'axe des x qui est précisément l'axe joignant les centres des deux atomes. Lorsque deux orbitales p_y ou p_z se rapprochent selon ce même axe des x , le mode de recouvrement est différent. Les lobes de ces orbitales p se recouvrent de manière latérale et ce, à deux niveaux plutôt qu'un. Ledit recouvrement a lieu au-dessus et en dessous de l'axe joignant les deux centres atomiques (figure 2.10). Ce chevauchement de deux orbitales atomiques p aboutit à la création de deux orbitales moléculaires, à savoir une orbitale moléculaire liante de basse énergie et une autre, antiliante, de haute énergie.

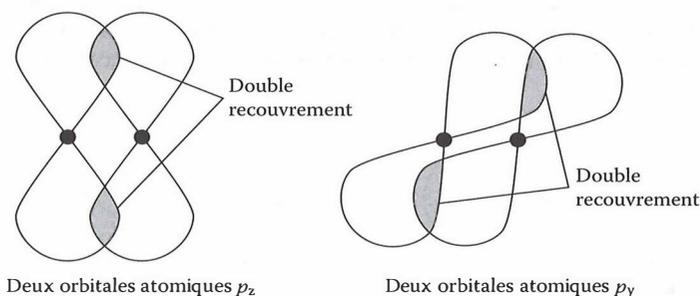


Figure 2.10 Interaction latérale entre des orbitales atomiques p_z et p_z , ou p_y et p_y , aboutissant à un recouvrement double.

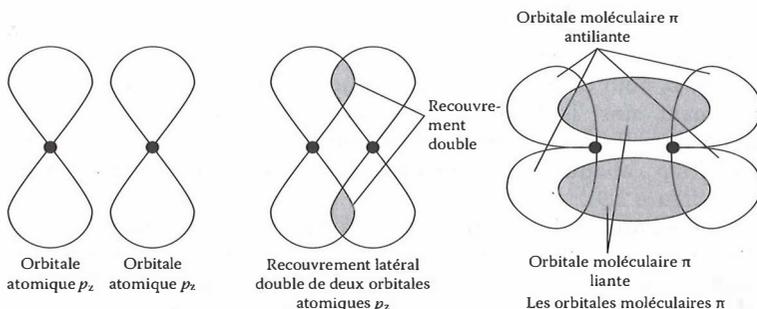


Figure 2.11 Recouvrement latéral de deux orbitales atomiques p , lors de la formation d'une liaison covalente, aboutissant à la création de deux orbitales moléculaires π .

L'orbitale moléculaire liante comprend deux lobes: l'un au-dessus et l'autre en dessous de l'axe central de la molécule ainsi formée. Quant à l'orbitale moléculaire antiliante, celle-ci est composée de quatre parties qui s'écartent toutes de la région interatomique (figure 2.11). Il est important de garder à l'esprit que ce recouvrement double ne peut se produire qu'après que le recouvrement simple ait eu lieu.

Ce recouvrement double aboutissant à la formation de deux orbitales moléculaires est indiqué en faisant suivre le nom de l'orbitale par la lettre grecque π (pi). Voilà pourquoi les orbitales moléculaires de la figure 2.11 sont désignées comme étant une **orbitale moléculaire π liante** et une **orbitale moléculaire π antiliante**, ou plus simplement comme une **orbitale moléculaire π** et une **orbitale moléculaire π^*** . Une liaison covalente formée à la suite d'un recouvrement double est appelée une **liaison π** . Pour rappel, la liaison σ se forme toujours avant la liaison π . Les orbitales moléculaires se remplissent d'électrons selon l'ordre croissant de l'énergie des orbitales. Cet ordre est :

$$\sigma < \pi < \pi^* < \sigma^*$$

Lorsque deux orbitales moléculaires sont caractérisées par la même énergie, il s'ensuit que les électrons vont d'abord, un à un, se loger dans chacune d'elles avant de s'apparier dans l'une ou l'autre.

Un recouvrement double d'orbitales atomiques fournit une liaison π .

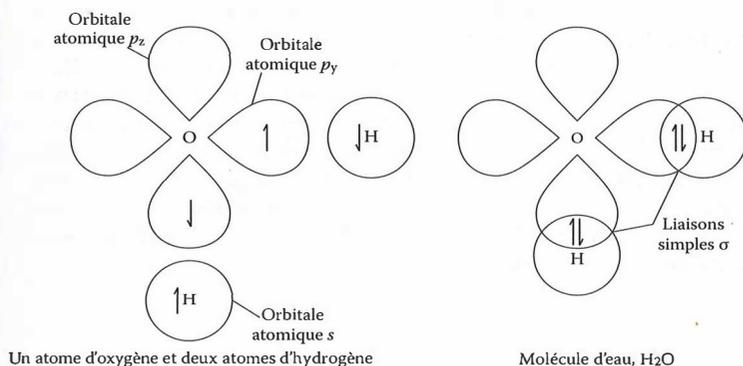


Figure 2.12 Recouvrement des orbitales atomiques des atomes d'hydrogène et d'oxygène aboutissant à la formation des liaisons covalentes σ dans la molécule d'eau.

2.8 Molécules contenant à la fois des liaisons σ et des liaisons π

La molécule d'hydrogène, H_2 , contient une liaison simple σ , laquelle résulte du recouvrement de deux orbitales atomiques s (section 2.5). Dans la molécule d'eau, ce sont deux orbitales atomiques p de l'oxygène qui se recouvrent, chacune pour sa part, avec une orbitale atomique s en provenance d'hydrogènes, pour former deux liaisons simples σ . Ceci apparaît dans la figure 2.12.

La molécule d'oxygène, O_2 , contient des liaisons à la fois σ et π . La formation de ces liaisons peut parfaitement s'expliquer en construisant le diagramme d'énergie des orbitales concernées.

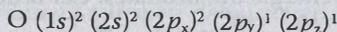
Il est possible de justifier la formation des liaisons σ et π grâce à un diagramme des niveaux d'énergie.

Exemple raisonné 2.10

En se basant sur un diagramme énergétique des orbitales moléculaires, montrer comment se forment les liaisons dans la molécule d'oxygène, O_2 .

Réponse

Écrire la configuration électronique de l'atome d'oxygène (chapitre 1).



Esquisser le diagramme des niveaux énergétiques des orbitales moléculaires en rapport avec la formation d'une molécule d'oxygène à partir de deux atomes d'oxygène.

Placer les électrons disponibles dans les orbitales moléculaires, en prenant soin de remplir les orbitales les moins énergétiques en premier lieu et de placer un électron à la fois dans des orbitales de même énergie avant de commencer à les appairer (figure 2.13).

Le diagramme (figure 2.13) laisse entrevoir que les huit électrons $2p$ disponibles vont occuper, successivement, une orbitale moléculaire σ liante, deux orbitales moléculaires π liantes et deux orbitales moléculaires π antiliantes (avec un seul électron dans chacune de celles-ci). Ainsi donc, on retrouve un total de six électrons dans des orbitales liantes. Les orbitales moléculaires antiliantes contiennent au total deux électrons.

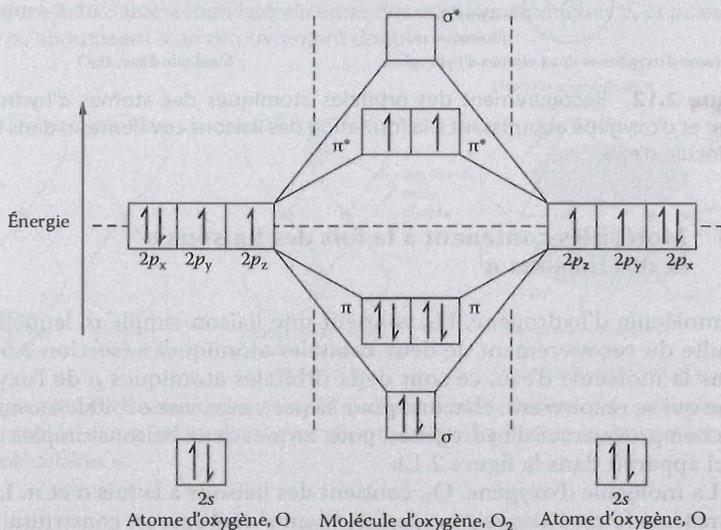


Figure 2.13 Diagramme des niveaux énergétiques des orbitales moléculaires montrant la formation de la molécule d'oxygène, O_2 , à partir de deux atomes d'oxygène.

Lorsque des électrons sont présents dans des orbitales moléculaires liantes, ils favorisent une attraction entre les atomes. Par contre, les électrons qui se trouvent dans des orbitales moléculaires antiliantes provoquent une répulsion entre ces mêmes atomes. De ce fait, pour connaître le nombre de liaisons que présente la molécule d'oxygène, il faut soustraire le nombre d'électrons des orbitales antiliantes du nombre d'électrons dans les orbitales liantes. Six électrons moins deux électrons, cela fait quatre électrons. Chaque liaison exige deux électrons, de sorte que le nombre de liaisons que possède la molécule d'oxygène correspond à quatre divisé par deux, soit deux liaisons.

Ceci peut être récapitulé comme suit :

Électrons dans des orbitales moléculaires liantes	= 6
Électrons dans des orbitales moléculaires antiliantes	= 2
Électrons liants moins électrons antiliants	$6 - 2 = 4$
Nombre de liaisons (deux électrons dans chaque liaison)	$4 \div 2 = 2$

Les électrons isolés (c'est-à-dire non appariés) qui se trouvent dans les orbitales π^* confèrent à la molécule d'oxygène sa grande réactivité.

Question 2.8

Construire le diagramme des niveaux énergétiques des orbitales moléculaires en rapport avec la formation d'une molécule d'azote, N_2 , et inventorier les liaisons σ et π .

En formant des liaisons covalentes, l'hydrogène ne fait intervenir que son orbitale $1s$ pour former une unique liaison σ avec les autres éléments. Des éléments tels que le carbone, l'azote et l'oxygène mettent en jeu à la fois des orbitales atomiques $2s$ et $2p$ pour former des liaisons σ simples et des liaisons π doubles ou triples. Quant aux éléments lourds, tels le phosphore et le chlore, ils engagent leurs orbitales atomiques $3s$ et $3p$ pour former principalement des liaisons σ , encore que le phosphore puisse aussi former des liaisons π doubles, en particulier avec l'oxygène.

2.9 Existence d'orbitales moléculaires hybrides

La justification de la formation des liaisons au sein des molécules par le biais des orbitales moléculaires nous a permis de comprendre plusieurs propriétés des composés. Quoi qu'il en soit, certaines autres caractéristiques des molécules demeurent difficiles à interpréter. Ainsi, on sait que l'angle formé par les liaisons H–O–H dans la molécule d'eau vaut 105° . Or, la description de cette molécule, telle qu'elle apparaît dans la section 2.8, suggère un angle entre les liaisons de 90° . Pour expliquer cette anomalie, ainsi que d'autres du même genre, il est nécessaire de faire appel à une extension de la théorie des orbitales moléculaires qu'on appelle **hybridation**.

L'hybridation est un concept qui devient tout à fait pertinent si on considère le recouvrement des orbitales $1s$ des hydrogènes et des orbi-

Une orbitale $2s$ et trois orbitales $2p$ peuvent se mixer pour former quatre orbitales hybrides sp^3 , symétriques et de même énergie, et ceci aboutit à de fortes liaisons covalentes.

tales $2p$ de l'oxygène présenté dans la figure 2.12. Seule une petite portion de chaque orbitale $2p$ participe au recouvrement. Dans chacune de ces orbitales, un lobe reste totalement inopérant. Étant donné que la force d'une liaison est proportionnelle à l'importance du recouvrement, une telle représentation est le présage de liaisons faibles. Il est possible d'améliorer le recouvrement, bref de rendre les liaisons plus fortes, en mixant, c'est-à-dire en hybridant les orbitales de l'oxygène. En pratique, l'orbitale isolée $2s$ se combine avec les trois orbitales $2p$, ce qui fournit quatre nouvelles orbitales hybrides appelées des **hybrides sp^3** .

Ces quatre orbitales hybrides sont équivalentes, chacune comprenant un lobe volumineux assorti d'un lobe beaucoup plus petit (figure 2.14). Ces orbitales hybrides sp^3 sont disposées de manière tétraédrique autour de l'atome d'oxygène. Chacune engage son lobe volumineux pour assurer un recouvrement efficace et donc une liaison solide.

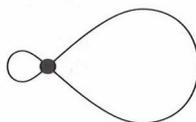


Figure 2.14 Une orbitale hybride sp^3 .

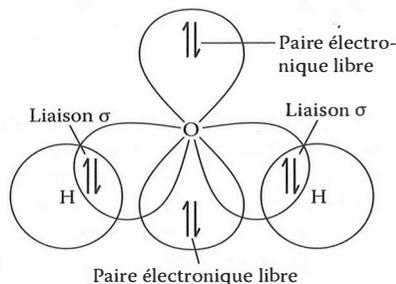


Figure 2.15 Recouvrement de deux orbitales atomiques s d'hydrogènes avec deux orbitales hybrides sp^3 d'un oxygène aboutissant à la formation de deux liaisons σ . Il reste deux orbitales hybrides sp^3 , chacune contenant une paire d'électrons non partagés, ce que l'on appelle des paires libres.

Au total pour l'oxygène, il est plus favorable d'un point de vue énergétique de faire intervenir des orbitales hybrides lors de la formation de la molécule d'eau. Les six électrons disponibles de l'oxygène se trouvent répartis dans chacune des quatre orbitales hybrides sp^3 , avant que deux électrons isolés ne s'apparient dans deux d'entre elles. Dans le cas précis de la molécule d'eau, le recouvrement des orbitales est schématisé dans la figure 2.15, le lobe le plus petit de chaque orbitale hybride n'étant pas représenté pour la clarté du dessin. Selon cette théorie, l'angle formé par les liaisons H–O–H devrait correspondre à l'angle tétraédrique, soit 109° , ce qui dépasse quelque peu la valeur expérimentale, à savoir 105° . Cette différence s'explique en prenant en considération la forte répulsion qui s'exerce entre les deux paires d'électrons

non partagés qui, en cherchant à s'écarter, referment légèrement l'angle H-O-H jusqu'à la valeur de 105° .

Les paires électroniques non partagées, qui se situent dans deux parmi les quatre orbitales hybrides sp^3 , occupent une région importante de l'espace périnucléaire. Chacune de ces paires émerge de l'atome d'oxygène et est appelée une **paire libre** d'électrons. La formation d'orbitales hybrides, outre le cas de l'oxygène, revêt une grande importance dans le cadre de la description des liaisons formées par le carbone et l'azote. La présence de telles paires électroniques libres sur des atomes d'oxygène ou d'azote sera déterminante en ce qui concerne le pouvoir de solvation de l'eau (chapitre 5).

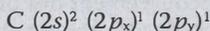
Les orbitales hybrides qui n'ont pas été impliquées dans la formation de liaisons covalentes contiennent des paires d'électrons non partagés, lesquelles sont appelées des paires libres.

Exemple raisonné 2.11

Dessiner les orbitales hybrides permettant de justifier la formation des quatre liaisons σ dans la molécule de méthane, CH_4 .

Réponse

Écrire la configuration électronique de l'atome de carbone :



Les orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ (au départ inoccupée) se mixent de manière à former quatre orbitales hybrides sp^3 équivalentes.

Les quatre électrons disponibles du carbone (les électrons en $1s$ restant hors-jeu) vont alors se localiser, un à un, dans chacune de ces orbitales hybrides.

Quatre atomes d'hydrogène fournissent chacun un électron dans une orbitale $1s$, apte à assurer un recouvrement avec les orbitales sp^3 , ce qui revient à créer quatre liaisons σ équivalentes.

Représenter schématiquement la disposition des orbitales et des liaisons au sein de la molécule de méthane (figure 2.16).

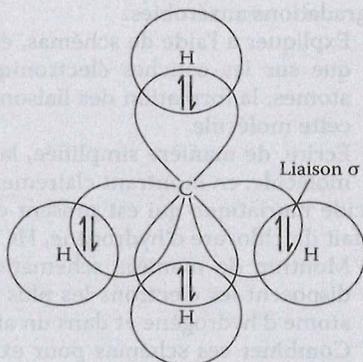


Figure 2.16 Recouvrement de quatre orbitales atomiques s d'hydrogènes avec quatre orbitales hybrides sp^3 d'un carbone aboutissant à la formation de quatre liaisons σ .

Résumé

Lorsque deux atomes se partagent une paire d'électrons, on assiste à la formation d'une liaison covalente. Les atomes élémentaires cherchent à mettre des électrons en commun en vue de remplir au maximum leur couche externe, ce qui leur confère une stabilité accrue. L'hydrogène exige un partage de deux électrons, alors que le carbone, l'azote et l'oxygène en requièrent chacun huit. Pour obtenir ainsi une couche externe totalement remplie, il est parfois indispensable de mettre en commun deux ou trois paires d'électrons. Le nombre d'électrons qu'un élément peut acquérir par partage est la valence dudit élément. Grâce à la valence, il est possible d'établir facilement les formules des composés.

La formation des liaisons covalentes peut aussi s'expliquer par le recouvrement d'orbitales atomiques aboutissant à la création d'orbitales moléculaires. Des diagrammes montrant les niveaux des énergies illustrent les variations de celles-ci en rapport avec la formation des liaisons. Un recouvrement simple d'orbitales atomiques fournit une liaison σ , tandis qu'un recouvrement double génère une liaison π . Lors du recouvrement des orbitales atomiques, des orbitales moléculaires à la fois liantes et antiliantes font leur apparition. Enfin, dans un certain nombre de molécules, la combinaison d'orbitales atomiques s et p donne naissance à des orbitales hybrides. Ces orbitales hybrides forment de solides liaisons et permettent d'identifier les paires électroniques libres.

Questions d'auto-évaluation

- Question 2.9** La phosphine, PH_3 , est un gaz qui résulte de diverses dégradations anaérobies.
- (1) Expliquer à l'aide de schémas, en ne se focalisant que sur les couches électroniques externes des atomes, la formation des liaisons covalentes dans cette molécule.
 - (2) Écrire, de manière simplifiée, la formule de cette molécule, en montrant clairement les liaisons.
- Question 2.10** L'acide muriatique qui est présent dans l'estomac est en fait du chlorure d'hydrogène, HCl .
- (1) Montrer, de manière schématique, comment se disposent les électrons les plus externes dans un atome d'hydrogène et dans un atome de chlore.
 - (2) Combiner ces schémas pour expliquer la formation de la liaison covalente dans le chlorure d'hydrogène.
- Question 2.11** Le sulfate de magnésium, qui est un sel soluble, est une source intéressante de magnésium pour de nombreux organismes. Écrire la formule de ce sel en se basant sur les valences.

Question 2.12 La pierre à chaux est solubilisée par l'eau de pluie, ce qui donne une solution d'hydrogénocarbonate de calcium. Établir la formule de ce composé en faisant appel aux valences.

Question 2.13 La molécule d'ammoniac, NH_3 , contient trois liaisons σ ainsi qu'une paire électronique libre. Dessiner un diagramme montrant les orbitales hybrides qui sont à l'origine des liaisons dans la molécule d'ammoniac.

Forces intra- et intermoléculaires

3

3.1 Introduction

Les molécules (ou du moins certaines parties de celles-ci) peuvent interagir selon des modalités diverses. Ainsi, à l'intérieur d'une simple molécule de protéine, on retrouve déjà divers exemples de forces interactives. Ladite molécule consiste en une longue chaîne d'atomes de carbone, d'azote et d'oxygène, tous unis par des liaisons covalentes. En fait, cette chaîne est enroulée et repliée selon une conformation qui est caractéristique de la protéine considérée. C'est de cette forme particulière de la molécule, avec la disposition qui en résulte des atomes (ou des groupes d'atomes) à sa surface, que dépendent les propriétés spécifiques de la protéine. Ceci lui permet de remplir la fonction précise que l'organisme attend d'elle. Les interactions qui assurent la stabilité de sa conformation peuvent être de quatre types différents. Des liaisons ioniques se forment entre les parties positives et négatives de la chaîne. De nouvelles liaisons covalentes peuvent aussi se former, ci et là, au sein de cette protéine. En outre, des liaisons hydrogène, certes faibles, sont importantes pour assurer la conservation de la conformation adéquate. Des attractions hydrophobes jouent également un rôle dans le maintien de la forme moléculaire. Enfin, dans une proportion relativement faible de protéines (et autres biomolécules), il existe des liens importants de coordination entre un métal, tel le fer, et certains groupes pourvus d'atomes d'oxygène ou d'azote. L'objectif de ce chapitre est de décrire et de comparer ces diverses interactions.

3.2 Les liaisons ioniques

La mise en commun pure et simple d'électrons entre deux atomes constituant une paire ou encore la répartition d'électrons au sein d'orbitales moléculaires liantes aboutit à des molécules neutres dans lesquelles des liaisons covalentes unissent les atomes l'un à l'autre (sections 2.3 et 2.5). Un autre type de liaisons chimiques fortes peut apparaître à la suite d'un processus différent, en l'occurrence le transfert complet d'un ou de plusieurs électrons d'un atome vers un autre. Habituellement, l'électron est cédé par un métal et c'est un non-métal qui l'accapare. En général, le métal qui fournit les électrons n'en possède que peu dans sa couche électronique externe. Il cherche donc à transférer tous ceux-ci au non-métal qui, en les recevant, parvient à saturer sa couche électronique externe déjà fort remplie d'électrons. En conséquence, le métal se retrouve pourvu d'une couche externe vide mais avec la couche sous-jacente saturée d'électrons. Quant à l'atome du non-métal, il a, lui, acquis une couche externe complètement remplie d'électrons.

Étant donné qu'un électron est porteur d'une charge électrique, le transfert d'électrons entre des atomes aboutit à une perturbation de la neutralité de ces derniers. L'atome qui a perdu, par exemple, un électron possède à présent un électron de moins que le nombre de ses protons. (Dans l'atome neutre à l'origine, les nombres d'électrons et de protons présents étaient *identiques*.) Le proton surnuméraire est porteur d'une charge positive, de sorte que l'ion qui s'est formé présente, globalement, une charge positive, ce qu'on appelle un **cation**.

Le transfert d'un électron d'un atome vers un autre aboutit à la formation d'un cation (positif) et d'un anion (négatif).

Par ailleurs, l'atome qui acquiert cet électron gagne de ce fait la charge négative de celui-ci et devient, globalement, porteur d'une charge négative. Il s'agit d'un **anion**.

Le chlorure de sodium, NaCl, est impliqué dans l'équilibre ionique au travers des membranes. Ce sel est un composé ionique formé à la suite d'un transfert d'électron. Les configurations électroniques des deux atomes sont :



L'électron isolé qui se trouve dans la couche externe du sodium est transféré à la couche externe quasi complète du chlore. Les configurations électroniques deviennent donc :



Habituellement, les cations et les anions possèdent des couches électroniques externes complètement remplies.

Il est clair que chaque ion, à savoir le cation sodium Na^+ et l'anion chlorure Cl^- , dispose à présent d'une couche électronique externe saturée. Le signe « + » qui apparaît en exposant à droite du symbole Na indique que le cation est porteur d'une charge positive. De même, le « - » qui figure en exposant sur le symbole Cl montre que cet anion porte une charge négative. Ces charges positives (+) et négatives (-) se compensent exactement, de sorte que le chlorure de sodium est un composé qui, globalement, est neutre.

On se rappellera que seul un électron passe d'un atome à un autre. Le nombre de protons et de neutrons que les noyaux de ceux-ci contiennent reste inchangé. Ce transfert d'électron, aboutissant à la formation d'ions, peut être illustré sous forme de schémas où figurent les électrons les plus externes des atomes de sodium et de chlore (figure 3.1).

Au contraire de ce qui se passait dans les liaisons covalentes, les couches électroniques externes des deux ions ne se recouvrent pas. Les charges opposées présentes sur ces deux types d'ions s'attirent fortement l'une l'autre, de sorte que ces deux ions sont maintenus à proximité immédiate dans le composé. Il s'agit d'une **liaison ionique**. En guise de récapitulatif, le tableau 3.1 fait l'inventaire du nombre de protons et d'électrons que contiennent les atomes et les ions impliqués dans la formation du chlorure de sodium.

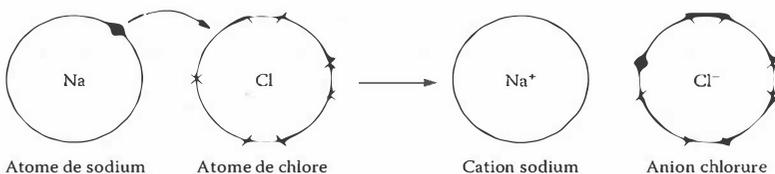


Figure 3.1 Schéma montrant la formation de la liaison ionique dans le chlorure de sodium, à la suite du transfert d'un électron du sodium au chlore.

Tableau 3.1 Le contenu en protons, électrons et charges du sodium, du chlore et du chlorure de sodium

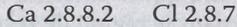
	Atome de sodium, Na	Atome de chlore, Cl	Cation sodium, Na ⁺	Anion chlorure, Cl ⁻
Nombre de protons	11	17	11	17
Nombre d'électrons	11	17	10	18
Charge électrique	0	0	+1	-1

Exemple raisonné 3.1

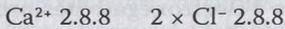
Le chlorure de calcium, CaCl_2 , représente une source de calcium soluble pour les organismes marins. Montrer comment les liaisons ioniques se forment dans ce composé à l'aide de schémas explicitant les configurations électroniques.

Réponse

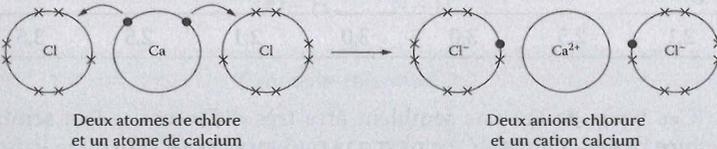
Écrire les configurations électroniques des atomes (tableau 2.1) :



En examinant les configurations électroniques de ces atomes ainsi que la formule, CaCl_2 , il est manifeste que le calcium a dû transférer un électron à chacun des deux atomes de chlore, ce qui permet de laisser des couches électroniques externes totalement remplies dans le cation calcium et dans les deux anions chlorure.



Représenter, à l'aide de schémas, les configurations électroniques des couches externes des atomes et des ions concernés (figure 3.2).

**Figure 3.2** Double transfert d'électron du calcium aux chlores pour former deux liaisons ioniques dans le chlorure de calcium.

Les liaisons ioniques se forment grâce à l'attraction qui s'exerce entre le cation calcium et les deux anions chlorure.

Lors de la formation d'ions, le transfert peut concerner plus d'un électron.

Question 3.1

En se basant sur les configurations électroniques (tableau 2.1), montrer, à l'aide de schémas, comment se forment les ions et la liaison ionique dans le chlorure de potassium, KCl. Le KCl joue un rôle majeur dans l'équilibre anion-cation au travers de la membrane des neurones.

Question 3.2

Le constituant métallique de la chlorophylle, en l'occurrence le magnésium, forme un oxyde dont la formule est MgO. En se basant sur les configurations électroniques (tableau 2.1), expliquer le transfert d'électrons et la formation des ions apparaissant dans ce composé.

3.3 Liaisons covalentes polaires

Dans certaines liaisons covalentes, les électrons peuvent être partagés de manière non symétrique.

La formation d'une liaison chimique entre des atomes a, jusqu'ici, été décrite de deux façons différentes. Lors de la formation d'une liaison covalente, une paire d'électrons est partagée symétriquement entre deux atomes. Les couches électroniques externes se recouvrent et la paire d'électrons se concentre dans la région de l'espace interatomique.

À l'autre extrême, lorsqu'une liaison ionique se forme, un électron est totalement transféré d'un atome vers un autre, ce qui engendre un cation positif et un anion négatif, lesquels sont fortement attirés l'un vers l'autre par des forces électrostatiques.

Tableau 3.2 Valeurs d'électronégativités propres à quelques éléments importants en biologie

Hydrogène	Carbone	Azote	Chlore	Phosphore	Soufre	Oxygène
2,1	2,5	3,0	3,0	2,1	2,5	3,5

Ces types de liaisons semblent être très différents et l'un semble exclure l'autre. En réalité, ce n'est pas toujours le cas. Dans une liaison covalente, il arrive que les électrons mis en commun se partagent de manière dissymétrique, c'est-à-dire qu'un atome accapare davantage de densité électronique par rapport à la moitié de la paire. De même, dans un composé ionique, les électrons peuvent ne pas être transférés complètement d'un atome à l'autre. Et précisément, en examinant bon nombre de biomolécules, on constate que la plupart ne présentent pas de liaisons covalentes (ou ioniques) pures. Leurs liaisons présentent au contraire un caractère intermédiaire.

Une liaison covalente ne se forme à la suite du partage symétrique de deux électrons que lorsque les deux éléments réunis sont les mêmes. Ainsi, dans une molécule d'hydrogène, H₂, la liaison est une liaison covalente pure. Lorsque les éléments réunis sont différents, la paire

électronique sera répartie de manière dissymétrique. L'importance de cette dissymétrie dans la répartition des électrons au niveau de la liaison est déterminée par la différence des électronégativités des éléments impliqués (section 1.6). L'élément le plus électronégatif des deux accapara davantage le nuage électronique.

Des valeurs numériques d'électronégativités ont été attribuées aux éléments. Certaines, relatives aux éléments utiles aux sciences de la vie, sont répertoriées dans le tableau 3.2. Lorsqu'on calcule la différence qui existe entre les valeurs d'électronégativités de deux éléments impliqués dans une liaison, il est possible d'imaginer l'inégalité relative du partage des électrons. Par exemple, pour une liaison carbone-hydrogène, C-H, la différence d'électronégativité est $2,5 - 2,1 = 0,4$ (tableau 3.2). De ce fait, le déplacement des électrons dans cette liaison est assez faible. Le nuage électronique est plus attiré vers l'élément le plus électro-négatif. Bref, le carbone bénéficie d'un petit surplus lors du partage de la paire d'électrons. On emploie le terme **polarisation** pour désigner une liaison dans laquelle le partage des électrons est dissymétrique. La liaison carbone-hydrogène n'est que légèrement polarisée.

Par contre, pour la liaison oxygène-hydrogène, O-H, la différence d'électronégativité s'élève à $3,5 - 2,1 = 1,4$ (tableau 3.2), ce qui est plus de trois fois supérieur à celle de la liaison carbone-hydrogène. De ce fait, le nuage électronique assurant la liaison oxygène-hydrogène est fortement attiré par l'oxygène. Cette liaison présente une polarité importante. Dans le même registre, on peut imaginer que la liaison azote-hydrogène, N-H, est également fortement polarisée puisque la différence d'électronégativité vaut $3,0 - 2,1 = 0,9$.

Classiquement, on indique le caractère polaire d'une liaison (ainsi que le sens de sa polarisation) en plaçant une charge électrique partielle au-dessus du symbole des éléments concernés. Ces charges partielles sont signalées par la lettre grecque δ (delta). Ainsi, les liaisons oxygène-hydrogène et azote-hydrogène sont représentées comme suit :



Exemple raisonné 3.2

Déterminer, en se basant sur les valeurs numériques ad hoc, la différence d'électronégativité pour les éléments impliqués dans la liaison carbone-azote, C-N. Commenter votre résultat en termes de polarisation de la liaison.

Réponse

Écrire les valeurs des électronégativités (tableau 3.2) propres au carbone et à l'azote et effectuer la soustraction pour obtenir la différence d'électronégativité.

$$\text{C } 2,5 \quad \text{N } 3,0 \quad 3,0 - 2,5 = 0,5$$

La différence d'électronégativité dans le cas de la liaison carbone-azote est petite, de sorte que cette liaison n'est que faiblement polarisée.

Dans une liaison polaire, les électrons sont partagés de manière dissymétrique.

Question 3.3

- Quelle est la différence d'électronégativité entre les éléments impliqués dans la liaison soufre-oxygène ?
- Lequel de ces atomes sera polarisé positivement ? Lequel le sera négativement ?

Question 3.4

Donner la valeur de la différence d'électronégativité en ce qui concerne la liaison carbone-soufre. Que peut-on en déduire ?

La polarité des liaisons a des conséquences importantes dans la réactivité des molécules impliquées en biologie (chapitres 9, 11 et 12) et au niveau des structures moléculaires (chapitre 12).

3.4 Les forces de dipôle à dipôle

Il vient d'être question du partage inégal des paires électroniques dans certaines liaisons covalentes en raison d'une différence d'électronégativité (section 3.3). On a vu qu'une liaison covalente telle que la liaison oxygène-hydrogène (O-H, qui se retrouve notamment dans la molécule d'eau) présente une polarisation permanente avec des extrémités positives et négatives. Cette liaison est dipolaire. Les molécules qui contiennent des liaisons dipolaires s'attirent l'une l'autre. L'extrémité positive d'une liaison dans une molécule particulière exerce une attraction vis-à-vis de la partie négative d'une autre liaison dans une molécule voisine. Le dioxyde de carbone, par exemple, laisse entrevoir deux liaisons carbone-oxygène polaires. Les molécules s'attirent mutuellement, ce qui explique pourquoi le dioxyde de carbone solide¹ fond à une température bien supérieure à celle à laquelle on devrait s'attendre. Les forces de dipôle à dipôle sont d'autant plus importantes que de petits groupes d'éléments très électronégatifs sont liés à de l'hydrogène. Ceci sera pris en considération dans la section 3.5.

Les molécules pourvues de liaisons dipolaires s'attirent mutuellement.

Exemple raisonné 3.3

Le trichlorométhane, CHCl_3 , est une molécule tétraédrique présentant des liaisons carbone-chlore qui sont polaires. Démontrer, à l'aide de schémas, comment des interactions de dipôle à dipôle s'organisent entre de telles molécules.

Réponse

- Écrire la formule de structure de cette molécule.
- Ajouter les charges partielles relatives en se basant sur les valeurs des électronégativités des éléments constitutifs (tableau 3.2).

.....
1. Aussi appelé neige carbonique (*N.d.Tr.*).

(c) Disposer deux molécules à proximité immédiate afin de permettre aux extrémités opposées de certains dipôles d'interagir. Montrer où se situe cette interaction à l'aide d'une ligne pointillée (figure 3.3).

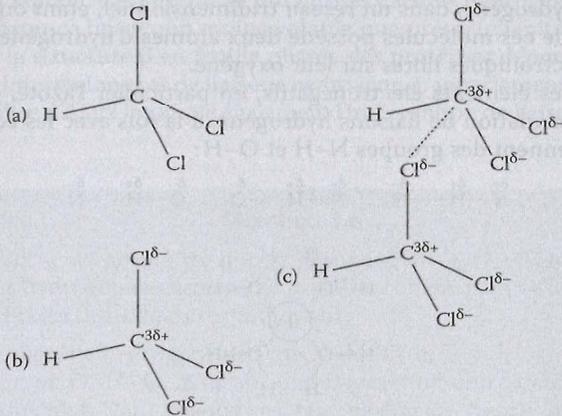


Figure 3.3 Mise en évidence d'une interaction de dipôle à dipôle dans le trichlorométhane.

Question 3.5

Montrer, à l'aide de schémas, comment s'organise l'attraction de dipôle à dipôle entre deux molécules de dioxyde de carbone, CO_2 (qui est le gaz expiré lors de la respiration).

3.5 La liaison hydrogène

L'atome d'hydrogène est assez particulier en ce sens qu'il ne possède qu'un seul électron et que son noyau se résume à un unique proton. Lorsqu'un tel atome forme une liaison avec un autre atome très électronégatif, tel l'oxygène (section 3.3), il s'ensuit que le nuage électronique est attiré par l'atome d'oxygène. Le résultat est qu'un noyau d'hydrogène (un proton) ne possède plus autour de lui qu'un fin nuage de densité électronique, bref cet atome d'hydrogène constitue l'extrémité positive d'un dipôle.

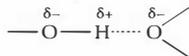


Figure 3.4 Formation d'une liaison hydrogène entre un oxygène et un hydrogène lié par covalence à un oxygène.

La charge positive véhiculée par le petit noyau est fortement attirée par la charge négative des paires électroniques libres (section 2.9) situées sur l'atome d'oxygène d'une molécule voisine (figure 3.4). Ces électrons constituent l'extrémité négative d'un dipôle. L'eau, H_2O , est

l'exemple classique d'un composé contenant des liaisons oxygène-hydrogène et qui illustre ce concept avec toutes les conséquences voulues. La force attractive qui retient les molécules entre elles s'appelle la **liaison hydrogène**. Il s'agit d'un cas spécial d'interaction de dipôle à dipôle. En phase liquide, les molécules d'eau sont maintenues, grâce à des liaisons hydrogène, dans un réseau tridimensionnel, étant donné que chacune de ces molécules possède deux atomes d'hydrogène et deux paires électroniques libres sur leur oxygène.

D'autres éléments électronégatifs, en particulier l'azote, donnent lieu à la formation de liaisons hydrogène, à la fois avec les composés qui contiennent des groupes N-H et O-H :

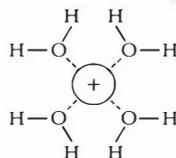
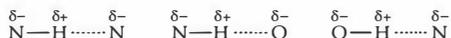


Figure 3.5 Solvation d'un cation par des molécules d'eau.

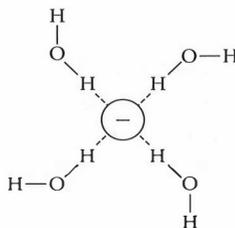


Figure 3.6 Solvation d'un anion par des molécules d'eau.

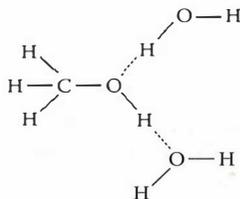


Figure 3.7 Formation de liaisons hydrogène entre une molécule d'alcool, en l'occurrence le méthanol, et des molécules d'eau.

En solution aqueuse, les cations sont fortement solvatés par les paires électroniques libres de l'oxygène des molécules d'eau. Il s'agit à nouveau de liaisons hydrogène (figure 3.5). De même, la solvation des anions fait intervenir les atomes d'hydrogène électropositifs de l'eau (figure 3.6). Quant aux composés organiques polaires, ils sont eux aussi solvatés par l'eau, souvent grâce à des liaisons hydrogène, comme l'illustre le cas du méthanol (figure 3.7).

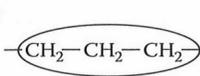
Les liaisons hydrogène revêtent une importance considérable dans le cas des amines (chapitre 8). L'existence de liaisons hydrogène entraîne un certain nombre de conséquences primordiales. La masse moléculaire relativement faible de l'eau (18) incite à penser que ce composé devrait être un gaz à la température ordinaire. Et nous savons, qu'il s'agit, bien sûr, d'un liquide. Ceci est dû au fait que les liaisons hydrogène rendent cette substance beaucoup moins volatile que prévu (chapitre 5). L'hélice α et la structure β en feuille plissée des protéines dépendent d'un nombre impressionnant de liaisons hydrogène. L'appariement des bases dans l'hélice d'ADN implique également l'intervention de liaisons hydrogène.

La stabilisation de la structure des protéines repose sur l'existence de liaisons hydrogène.

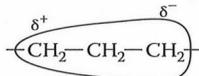
Question 3.6

Dans un acide aminé tel que la glycine, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, des liaisons hydrogène assurent une certaine cohésion entre les molécules. Écrire des structures indiquant :

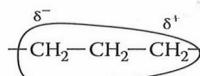
- les liaisons hydrogène de type $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, et
- de type $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, assurant une interaction entre deux de ces molécules. Dans chaque cas, faire également figurer les paires électroniques libres qui sont impliquées dans le processus.



(a) Répartition symétrique des électrons sur les trois groupes CH_2



(b) Distribution dissymétrique des électrons



(c) Distribution dissymétrique inverse des électrons

Figure 3.8 Polarisation momentanée des électrons dans une chaîne alkyle. (a), (b) et (c) montrent diverses distributions possibles des électrons à divers moments et à divers endroits.

3.6 Les forces de van der Waals

Des composés moléculaires tels que l'oxygène ne présentent aucun caractère dipolaire au niveau de la liaison oxygène-oxygène et, pourtant, ces molécules s'attirent bel et bien faiblement l'une l'autre. Ceci est dû au fait que les électrons qui se trouvent dans chaque molécule exécutent des mouvements rapides. À tout moment, ces électrons peuvent être répartis de manière dissymétrique, ce qui rend une extrémité de telle molécule légèrement positive et l'autre légèrement négative. C'est ce qu'illustre la figure 3.8 dans le cas de liaisons carbone-carbone faisant partie d'une chaîne alkyle. Un tel dipôle instantané peut alors attirer un autre dipôle d'une deuxième molécule. Lorsqu'on considère ces forces extrêmement faibles, il est impératif de toujours garder à l'esprit qu'il s'agit de phénomènes temporaires et non permanents, et que ces forces n'agissent que sur de faibles distances. Il est, par ailleurs, plus facile de concevoir la dispersion inégale d'un grand nombre d'élec-

Des attractions de van der Waals, faibles, stabilisent les groupes non polaires qui cherchent à se rassembler à proximité immédiate.

trons appartenant à une molécule volumineuse que celle de quelques rares électrons dans une petite molécule. Voilà pourquoi les forces de van der Waals voient leur importance augmenter au prorata du gabarit des molécules envisagées. Ainsi, dans une molécule de protéine adoptant une structure plissée, les groupes non polaires, dénués de charges, sont étroitement entassés les uns près des autres. Des attractions de van der Waals s'établissent entre ces groupes, ce qui a pour effet de stabiliser la structure de l'ensemble. Les lipides sont des molécules qui contiennent également des chaînes non polaires, assez longues. Ces molécules s'attirent l'une l'autre pour autant que leurs chaînes soient correctement positionnées, de manière à pouvoir s'aligner à proximité immédiate. C'est de cette manière que la bicouche de la membrane lipidique ou que les micelles que forment ces substances sont stabilisées. Ceci est illustré dans la figure 3.9.

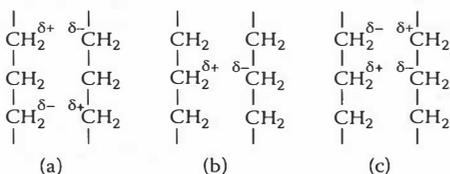


Figure 3.9 Polarisations pouvant se présenter à des moments donnés au niveau de groupes $-CH_2-$ appartenant à deux chaînes alkyle adjacentes de molécules de lipides. (a), (b) et (c) montrent diverses modalités de polarisation à divers moments précis.

Exemple raisonné 3.4

La molécule d'azote est non polaire. Faire intervenir des formules de structure pour indiquer comment une polarisation instantanée peut apparaître dans cette molécule. Montrer comment deux molécules pourraient, dès lors, s'attirer l'une l'autre par des forces de van der Waals.

Réponse

Écrire la formule de structure de la molécule d'azote. $N \equiv N$

À un moment particulier, la densité électronique peut être déplacée vers l'atome de droite. $\overset{\delta+}{N} \equiv \overset{\delta-}{N}$

Une deuxième molécule d'azote, polarisée adéquatement au même instant, peut être attirée pendant un bref laps de temps. $\overset{\delta+}{N} \equiv \overset{\delta-}{N} \text{ ---- } \overset{\delta+}{N} \equiv \overset{\delta-}{N}$

Montrer cette interaction à l'aide d'une ligne en pointillé.

Question 3.7

Les molécules d'oxygène donnent lieu à de faibles interactions mutuelles de type van der Waals. Écrire des formules de structure pour indiquer comment deux molécules peuvent interagir à la suite de polarisations instantanées.

3.7 L'effet hydrophobe

L'hémoglobine, qui est une protéine, est un composé d'intérêt vital. Il s'agit d'une volumineuse molécule qui comporte en elle-même plusieurs régions non polaires. Lorsque cette molécule est dépliée et dissoute dans de l'eau, les régions non polaires entrent en contact étroit avec les molécules d'eau. Ces groupes repoussent les molécules d'eau qui se réorganisent pour former des structures visant à séquestrer ces régions. Une telle disposition ordonnée est défavorable, étant donné que le niveau de désordre qui y correspond, c'est-à-dire son entropie, est faible (section 10.3). Il s'ensuit que cette molécule aura tendance à se replier de façon à ce que les régions non polaires s'enfouissent au cœur même de l'ensemble pour ne laisser que les groupes polaires en contact avec l'eau. Les agrégats organisés de molécules d'eau qui séquestreraient les régions non polaires se trouvent ainsi démantelés, bref leur caractère ordonné diminue. Le niveau de désordre du système aqueux dans lequel la protéine est dissoute augmente, et il en va de même pour l'entropie. Toute augmentation du caractère aléatoire d'un système fait croître la stabilité de celui-ci. C'est ce qu'on appelle l'effet hydrophobe: il ne s'agit pas d'une interaction liante mais plutôt d'un processus qui intervient de manière non négligeable dans la stabilisation globale des biomolécules. La structure en bicouche des membranes lipidiques est stabilisée de la même manière par cet effet hydrophobe.

Dans les molécules volumineuses, les groupes non polaires sont stabilisés par des facteurs entropiques, en l'occurrence l'effet hydrophobe.

Les forces relatives des liaisons covalentes, non covalentes et ioniques sont présentées dans la figure 3.10. Les énergies des liaisons non covalentes sont inférieures, à raison d'un ordre de grandeur environ, à celles des liaisons covalentes.

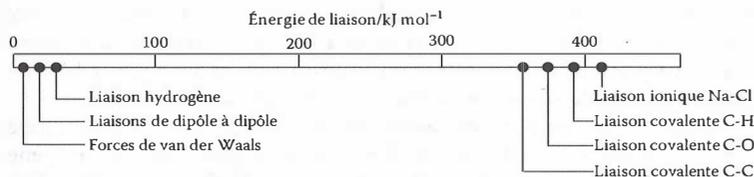


Figure 3.10 Comparaison des énergies des liaisons covalentes, non covalentes et ioniques.

3.8 Liaisons coordinatives

Les métaux sont capables de former des liaisons covalentes selon une modalité différente de celle des non-métaux. Pour rappel, lorsque des non-métaux, par exemple des atomes d'hydrogène, se lient par covalence, chaque atome fournit un électron. Les métaux par contre, et en particulier les ions des métaux de transition, prennent part à des liens covalents en acceptant deux électrons en provenance d'un donneur approprié, en l'occurrence un non-métal. Lesdits électrons fournis proviennent habituellement d'une paire électronique libre appartenant à un élément tel que l'azote, l'oxygène ou le soufre. Un composé qui cède ainsi une paire d'électrons est appelé un **ligand**. Dans le cas des ligands

intervenant en biologie, l'atome donneur peut être un azote inclus dans un cycle à cinq pièces tel que l'histidine (section 14.2) ou encore l'oxygène d'un groupe carboxylate de l'acide glutamique. Les ions des métaux de transition peuvent recevoir des paires électroniques parce qu'ils disposent d'orbitales vacantes dans leur couche de valence. En général, les ligands fournissent quatre ou six paires d'électrons. Ces électrons surnuméraires serviront à compléter le remplissage des orbitales de la couche de valence, ce qui permettra à l'ion métallique d'acquérir une configuration électronique stable, au vu de sa couche externe saturée en électrons. Les liaisons covalentes formées de la sorte sont appelées des **liaisons coordinatives** (voir aussi section 14.2).

S'il est bien vrai que parmi la panoplie énorme des biomolécules seuls quelques rares composés contiennent un métal, ceux-ci revêtent en tout cas très souvent une importance vitale pour les organismes vivants. Ainsi, l'hémoglobine, ou encore une autre protéine apparentée, en l'occurrence la myoglobine, illustrent clairement le rôle et l'importance de l'ion métallique dans leur structure. Les animaux supérieurs ne peuvent assurer la respiration adéquate de leurs cellules que grâce à un système efficace de transport d'oxygène. Les atomes de fer qui se trouvent dans l'hémoglobine assurent cette fonction en fixant l'oxygène libre, en le transportant ensuite comme tel là où il sied, et le larguant à l'endroit voulu en fonction des besoins. La structure coordinative comprend un ion fer(II), Fe^{2+} , inclus au centre d'un cycle plan et rigide, à savoir une porphyrine qui présente quatre azotes en guise de ligands. En dessous de ce plan, il y a un groupe histidine dont l'azote fait office de cinquième ligand. Enfin, la molécule d'oxygène, qui se comporte comme un véritable ligand, occupe la sixième position de coordination (figure 3.11). Ainsi enfouie dans l'environnement hydrophobe, protecteur, de la molécule d'hémoglobine, le fer(II) est capable de fixer et de maintenir de l'oxygène sans se faire lui-même oxyder comme on pourrait s'y attendre. Il sera encore question dans la section 14.6 de cet accrochage de l'oxygène au métal dans le groupe hémique.

Le rôle du fer dans l'hémoglobine est très différent de celui qu'il joue dans la catalase, cette enzyme qui décompose le peroxyde d'hydrogène à l'intérieur des cellules. Dans ce dernier cas, le fer(III), Fe^{3+} , est réduit en fer(II), Fe^{2+} , avant d'être rapidement réoxydé en fer(III) lors de la conversion du peroxyde d'hydrogène en eau et en oxygène.

Des liaisons coordinatives se forment lorsqu'un métal accueille dans ses orbitales vides des paires électroniques en provenance de non-métaux.

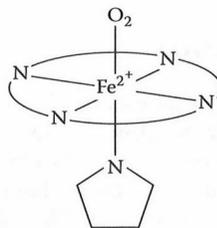


Figure 3.11 Schéma montrant comment l'oxygène est lié par coordination au fer(II) dans l'environnement octaédrique fourni par la molécule d'hémoglobine.

Résumé

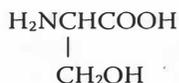
La formation d'une liaison ionique implique le transfert complet d'un ou de plusieurs électrons d'un métal vers un non-métal. Ledit métal devient alors un cation (positif), tandis que le non-métal fournit un anion (négatif). Ces deux entités, porteuses de charges opposées, sont fortement maintenues ensemble grâce à une attraction électrostatique, ce qui correspond à une liaison ionique. Les deux types d'ions qui y sont impliqués présentent une couche externe totalement remplie d'électrons, ce qui assure leur stabilité. Les liaisons covalentes et les liaisons ioniques pures ne se rencontrent qu'exceptionnellement. Il est plus courant d'observer des liaisons covalentes dans lesquelles la paire électronique responsable de la liaison se répartit dissymétriquement entre les deux atomes concernés. De même, les liaisons ioniques ne résultent bien souvent que d'un transfert incomplet d'électron. Il en résulte alors des liaisons polaires, dues à une séparation de charges entre les atomes impliqués. C'est la différence d'électronégativité qui détermine la direction de la polarisation au sein d'une liaison. Les atomes d'hydrogène qui sont liés à des éléments très électronégatifs font preuve de propriétés particulières. Étant légèrement positivés, ils sont attirés vers les atomes électronégatifs d'autres molécules, ce qui crée des liaisons hydrogène, certes faibles. D'autres molécules, pourvues de liaisons polaires, sont capables de s'attirer mutuellement par l'entremise de forces électrostatiques, toujours assez faibles. C'est l'interaction de dipôle à dipôle. Quant aux groupes non polaires des molécules, ils sont eux aussi très faiblement attirés l'un vers l'autre grâce à des forces de van der Waals. Dans les volumineuses biomolécules, les groupes hydrophobes s'amassent à proximité immédiate en créant ce qu'on appelle l'effet hydrophobe. Cet important effet repose sur des variations de désordre lors du repliement – ou de l'organisation en général – des molécules en solution aqueuse. Des ions des métaux de transition se retrouvent dans toute une série de molécules bioactives. Ils sont maintenus à la bonne place grâce à diverses liaisons de coordination et ils assurent un rôle tout à fait précis dans le métabolisme.

Questions d'auto-évaluation

- Question 3.8** Le chlorure de magnésium, $MgCl_2$, constitue une source de magnésium soluble pour les organismes vivants.
- Montrer, à l'aide de représentations schématiques des couches électroniques externes, comment les liaisons ioniques se forment dans ce composé.
 - Comparer le nombre de protons et d'électrons qu'il y a dans les atomes de magnésium et de chlore et dans les ions correspondants.

- Question 3.9** Pour chaque liaison polaire reprise ci-après,
- phosphore-oxygène
 - carbone-oxygène
 - carbone-chlore,
 - calculer la différence d'électronégativité (tableau 3.2).
 - indiquer la liaison la plus polarisée des trois.
 - placer des charges partielles positives et négatives sur les formules de ces liaisons en vue d'indiquer le sens de la polarisation.

- Question 3.10** La sérine est un acide aminé qui peut donner lieu à plusieurs sortes de liaisons hydrogène:



Montrer à l'aide de formules de structure comment les variétés suivantes de liaisons hydrogène se créent entre deux molécules de sérine:

- $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$
 - $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}$
 - $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$
 - $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$
- Question 3.11** Donner deux exemples de macromolécules d'intérêt biologique qui donnent lieu à des liaisons hydrogène et expliquer pourquoi ce genre de liaisons est important pour contrôler la structure spatiale de ces molécules.
- Question 3.12** La liaison carbone-hydrogène n'est que très peu polarisée puisque la différence d'électronégativité entre ces atomes n'est que de 0,4 unité. Quelle force faible pourrait intervenir pour justifier l'attraction qui s'exerce entre des groupes alkyle (il s'agit de groupes ne contenant que du carbone et de l'hydrogène)? Expliquer comment cette force oblige ces groupes à s'attirer mutuellement.
- Question 3.13** Expliquer l'assertion suivante: « L'effet hydrophobe oblige les régions non liantes des molécules de protéines à se regrouper à proximité immédiate, ce qui stabilise l'ensemble de la structure même si aucune véritable liaison ne se forme. »
- Question 3.14**
- Quelles sortes d'éléments participent à la formation de liaisons coordinatives?
 - En quoi une liaison coordinative diffère-t-elle d'une liaison covalente normale?
 - Décrire le rôle et l'importance des liaisons coordinatives dans la molécule d'hémoglobine.

Les réactions chimiques 4

4.1 Introduction

Les organismes vivants ne peuvent subsister que grâce à des réactions chimiques ou, plus précisément, biochimiques. Ainsi, par exemple, des molécules aussi complexes que l'amidon ou les protéines doivent nécessairement être dégradées en molécules beaucoup plus simples. Celles-ci peuvent ensuite, soit être consommées en intervenant dans d'autres réactions biochimiques visant à produire de l'énergie, soit être réquisitionnées comme blocs de construction permettant de synthétiser les molécules complexes dont les organismes ont besoin pour leur croissance, leur turnover, voire leur reproduction. En fait, tous les processus métaboliques impliquent des réactions chimiques. Dès lors, il est indispensable de connaître la manière dont ces réactions se déroulent si l'on veut comprendre les mécanismes de la vie.

4.2 Notions de cinétique chimique

Les vitesses des réactions biochimiques peuvent être extrêmement diversifiées. Certaines réactions, comme la contraction d'un muscle, se produisent en quelques millièmes de seconde alors que d'autres, comme la décomposition enzymatique du bois, peuvent exiger des années, voire des dizaines d'années avant d'être achevées. Pour des organismes vivants, la vitesse des réactions revêt donc une importance considérable. Le déroulement harmonieux du métabolisme d'un être vivant exige que les réactions impliquées se réalisent toujours à la vitesse optimale.

Les vitesses des réactions chimiques peuvent être extrêmement différentes.

Ce sont les enzymes qui contrôlent les vitesses des réactions au sein des organismes vivants.

4.3 Les paramètres qui conditionnent les vitesses des réactions

Une réaction entre des molécules ne peut se produire qu'après que celles-ci se soient heurtées. Si la collision est suffisamment énergétique, des liaisons peuvent se rompre et ensuite se reformer selon un arrangement différent. Les molécules qui étaient présentes au départ et qui ont participé à la réaction sont appelées les **réactifs**. Les molécules qui font leur apparition à la suite d'une réaction sont appelées les **produits**.

Trois paramètres importants conditionnent les vitesses des réactions :

1. La *température*. La température a une influence sur la vitesse à laquelle les molécules se déplacent. La vitesse moyenne des molécules est d'autant plus grande que la température est élevée. De ce fait, lorsque la température augmente, les collisions entre les molécules deviennent plus violentes. Ceci accroît les chances pour qu'une

Une réaction chimique ne peut avoir lieu qu'à la suite d'un choc entre des molécules.

Une augmentation de la température aura toujours pour effet d'accélérer une réaction.

réaction se produise. Cet aspect des choses sera examiné de manière plus approfondie dans le chapitre 16.

2. L'intervention d'un *catalyseur*. Un catalyseur est une substance qui accélère (ou parfois ralentit) une réaction sans pour autant être chimiquement modifiée à la fin de ladite réaction. Dans les systèmes biologiques, la catalyse est assurée par des *enzymes*. Toutes les réactions des êtres vivants sont sous le contrôle d'enzymes. Cet aspect des choses sera examiné de manière plus approfondie dans le chapitre 16.
3. La *concentration* des réactifs. Dans un mélange, le nombre de collisions entre les molécules d'un réactif en un laps de temps donné sera d'autant plus grand que la concentration dudit réactif est élevée. Ce nombre accru de collisions a pour effet d'augmenter la vitesse de la réaction. Dans ce chapitre-ci, nous allons examiner le rôle de la concentration en rapport avec la vitesse d'une réaction.

En général, toute augmentation de la concentration des réactifs a pour effet d'accélérer une réaction.

4.4 Les équations de vitesse

Dans le cas d'une réaction générale du type :



A et B sont appelés les *réactifs*, tandis que C et D sont les *produits*. On constate que, classiquement, à une température déterminée et en présence d'une quantité constante de catalyseur, la vitesse initiale de la réaction (c'est-à-dire la cadence à laquelle les réactifs sont transformés en produits) peut être exprimée par une équation telle que

$$\text{Vitesse} = -k[A]^x[B]^y \quad (4.1)$$

dans laquelle k est une constante appelée *constante de vitesse* et $[A]$ et $[B]$ sont les concentrations des réactifs A et B (en mol dm⁻³). Quant aux puissances auxquelles ces concentrations sont élevées, x et y , elles sont choisies pour corroborer la vitesse observée de ladite réaction. Les exposants x et y sont les *ordres de réaction* partiels relatifs, respectivement, aux réactifs A et B. Habituellement, il s'agit de petits nombres entiers tels que 0, 1 ou 2. L'*ordre global de la réaction* correspond à la somme $x + y$. Le signe négatif qui apparaît dans l'équation 4.1 indique qu'au fur et à mesure que le temps s'écoule, la concentration des réactifs baisse.

Les équations de vitesse montrent comment la vitesse d'une réaction dépend de la concentration des réactifs.

4.5 Formes intégrées des équations de vitesse

Diverses mises en graphique permettent de déterminer l'ordre d'une réaction. Cet ordre correspond à la mise en graphique qui laisse entrevoir une ligne droite.

L'équation de vitesse (équation 4.1, qu'on appelle la *forme différentielle* de l'équation de vitesse) nous permet de calculer la vitesse d'une réaction à tout moment pour autant que l'on connaisse la concentration des réactifs à cet instant ainsi que la constante de vitesse. Le plus souvent, on peut mesurer la concentration des réactifs assez facilement mais on ignore la valeur de la constante de vitesse. En conséquence, cette équation est inutilisable comme telle. Mais il est possible d'intégrer cette équation de vitesse pour obtenir une autre formulation mathéma-

tique à partir de laquelle il sera possible de calculer la constante de vitesse. Nanti de ce renseignement, on pourra alors calculer, soit la vitesse de la réaction à laquelle on devrait s'attendre avec une concentration donnée de réactifs, soit la concentration résiduelle de ces réactifs après un laps de temps fixé de cette réaction.

Le résultat de l'intégration de l'équation de vitesse dépend de l'ordre de la réaction considérée. Les déductions des formes intégrées des équations de vitesse dans le cas de réactions d'ordre zéro, un et deux se trouvent dans l'appendice. Dans les sections suivantes, ce sont ces formes intégrées de l'équation de vitesse qui sont présentées, avec l'explication des méthodes graphiques qui permettent de déterminer la valeur des constantes de vitesse.

4.6 Les réactions d'ordre zéro

Dans le cas d'une réaction d'ordre zéro, la puissance à laquelle les concentrations des réactifs doivent être élevées vaut zéro pour tous les réactifs. N'importe quel nombre élevé à la puissance zéro est égal à 1, de sorte que, dans ce cas-ci, la vitesse d'une réaction ne dépend pas du tout de la concentration des réactifs. L'équation de vitesse relative à une telle réaction est :

$$\text{Vitesse} = -k \quad (4.2)$$

Les réactions d'ordre zéro se rencontrent classiquement dans les situations où il y a catalyse. S'il y a un large excès de molécules de réactifs disponibles, le catalyseur fonctionnera aussi vite qu'il lui est possible, bref, dès qu'une molécule de réactif a achevé son interaction avec le catalyseur, une autre prend sa place. Il est impossible d'accélérer la réaction en augmentant la concentration du réactif parce que le catalyseur ne peut pas fonctionner plus vite. On dit du catalyseur qu'il est *saturé*.

4.7 Forme intégrée de l'équation de vitesse d'ordre zéro

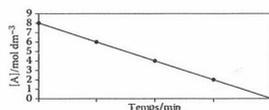
L'équation de vitesse d'ordre zéro peut être intégrée, ce qui donne :

$$[A]_t = [A]_0 - kt \quad (4.3)$$

où $[A]_0$ et $[A]_t$ sont, respectivement, les concentrations de A au début de la réaction et après qu'un temps t se soit écoulé.

La forme intégrée de l'équation de vitesse sert habituellement à déterminer la constante de vitesse d'une réaction. Si on arrive à surveiller l'évolution de la concentration de A par un moyen quelconque (par exemple, en prélevant des échantillons du mélange réactionnel à des intervalles réguliers et en les analysant), il est alors possible de mettre en graphique $[A]_t$ en fonction de t . Ce graphique fera apparaître une ligne droite de pente égale à $-k$ et d'ordonnée à l'origine $[A]_0$.

La vitesse d'une réaction d'ordre zéro est indépendante de la concentration des réactifs.



Mise en graphique de $[A]$ en fonction du temps pour une réaction d'ordre zéro.

Les formes intégrées des équations de vitesse permettent de déterminer les constantes de vitesse.

4.8 Les réactions d'ordre un

La vitesse d'une réaction d'ordre un est proportionnelle à la concentration d'un seul réactif.

Dans le cas d'une réaction d'ordre un, la vitesse à laquelle la réaction évolue ne dépend de la concentration que d'un seul réactif. En fait, plusieurs réactifs peuvent prendre part à la réaction, mais un seul parmi ceux-ci influence la vitesse du processus. L'équation de vitesse d'une telle réaction est :

$$\text{Vitesse} = -k[A] \quad (4.4)$$

La réaction est d'ordre un par rapport à A, tandis que l'ordre concernant tous les autres réactifs est zéro. Cette réaction est donc également caractérisée par un ordre global égal à un.

Si on modifie la concentration de A, la vitesse de la réaction sera différente. Par exemple, si on double la concentration de A de $[A]_1$ à $[A]_2$, de sorte que

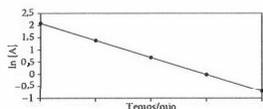
$$[A]_2 = 2[A]_1$$

la vitesse de la réaction devient :

$$\begin{aligned} \text{Vitesse} &= -k[A]_2 \\ &= -2k[A]_1 \end{aligned}$$

Ainsi donc, la vitesse de la réaction double lorsque la concentration de A est multipliée par deux.

4.9 Forme intégrée de l'équation de vitesse d'ordre un



Mise en graphique de $\ln[A]$ en fonction du temps dans le cas d'une réaction d'ordre un.

Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, A est consommé, ce qui signifie que sa concentration décroît. De ce fait, la vitesse du processus réactionnel diminue progressivement au cours du temps. La concentration de A à tout moment de la réaction peut être représentée en se basant sur la forme intégrée de l'équation de vitesse :

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt \quad (4.5)$$

où \ln représente le logarithme népérien et où $[A]_0$ et $[A]_t$ sont, respectivement, les concentrations de A au début de la réaction et après qu'un temps t se soit écoulé.

En pareil cas, il suffit de porter en graphique $\ln[A]_t$ en fonction de t pour obtenir une ligne droite de pente $-k$ et d'ordonnée à l'origine $\ln[A]_0$.

4.10 Les réactions d'ordre deux

La vitesse d'une réaction d'ordre deux peut dépendre de la concentration, soit d'un seul réactif, soit de deux réactifs.

Les réactions d'ordre deux peuvent être de deux types, comme on le montre ci-après.

4.10.1 Type 1

La vitesse de la réaction ne dépend que de la concentration d'un seul réactif. L'équation de vitesse s'écrit :

$$\text{Vitesse} = -k[A]^2 \quad (4.6)$$

Lorsque les concentrations de A sont modifiées, la vitesse de la réaction changera mais d'une manière différente de ce qui était observé lors des réactions d'ordre un. Par exemple, si on double la concentration de A en passant de $[A]_1$ à $[A]_2$, bref lorsque :

$$[A]_2 = 2[A]_1$$

il s'ensuit alors que la nouvelle vitesse de réaction sera donnée par

$$\begin{aligned} \text{Vitesse} &= -k[A]_2^2 \\ &= -k(2[A]_1)^2 \\ &= -4k[A]_1^2 \end{aligned}$$

Ainsi, la vitesse de la réaction est quadruplée lorsque la concentration de A est doublée.

4.10.2 Type 2

La vitesse de la réaction dépend des concentrations de deux réactifs. L'équation de vitesse s'écrit :

$$\text{Vitesse} = -k[A][B] \quad (4.7)$$

Dans ce cas-ci, le simple fait de doubler la concentration de A ou de B accélérera la réaction par un facteur de deux. Si les deux concentrations sont doublées, la vitesse de la réaction quadruplera.

4.11 Formes intégrées des équations de vitesse d'ordre deux

4.11.1 Type 1

L'équation 4.6 peut être intégrée, ce qui donne :

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (4.8)$$

où $[A]_0$ et $[A]_t$ sont, respectivement, les concentrations de A au début de la réaction et après qu'un temps t se soit écoulé.

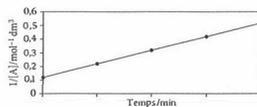
La mise en graphique de $\frac{1}{[A]_t}$ en fonction de t donnera une ligne droite de pente k et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{[A]_0}$.

4.11.2 Type 2

L'équation de vitesse 4.7 peut également être intégrée, ce qui donne :

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0 [A]_t}{[A]_0 [B]_t} = kt \quad (4.9)$$

où $[A]_0$ et $[B]_0$ sont, respectivement, les concentrations de A et de B au début de la réaction et $[A]_t$ et $[B]_t$ sont les concentrations de A et B après un laps de temps t . Pour obtenir, à partir de cette équation, une droite de pente k , il faudrait mettre en graphique l'entièreté du membre de gauche en fonction de t . Ceci implique qu'il faille connaître à



Mise en graphique de $1/[A]$ en fonction du temps dans le cas d'une réaction d'ordre deux.

divers moments $[A]_t$ et $[B]_t$. Habituellement, il est assez difficile d'obtenir des mesures simultanées des concentrations des deux réactifs, de sorte qu'une approche différente est mise à profit.

4.12 Réactions de pseudo-ordre un

Les réactions d'ordre deux peuvent être converties en des réactions de pseudo-ordre un en faisant en sorte que la concentration d'un des deux réactifs soit élevée.

Toute réaction, quelle qu'elle soit, dont la vitesse dépend des concentrations de plus d'un réactif peut être convertie en une réaction de pseudo-ordre un. Dans le cas des réactions d'ordre deux de type 2, ceci peut se faire en s'assurant qu'un des deux réactifs soit présent en large excès. Supposons que nous nous arrangeons pour que la concentration du réactif B soit bien plus élevée que celle du réactif A. Il s'en suivra alors que lorsque la totalité de A aura réagi, la concentration de B aura à peine diminué.

L'équation de vitesse 4.7 stipulait que :

$$\text{Vitesse} = -k[A][B]$$

Si donc B est présent en quantité si excédentaire que sa concentration ne change pratiquement pas au cours de la réaction, cela signifie qu'on peut estimer que B reste en quantité constante, c'est-à-dire que $[B]_0 = [B]_t$. L'équation de vitesse peut alors être reformulée comme suit :

$$\text{Vitesse} = -C[A]$$

où la nouvelle constante C est égale à $k[B]$. Cette nouvelle équation se présente exactement comme une équation propre à une réaction d'ordre un. Elle peut être intégrée de manière similaire, ce qui donne :

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - Ct \quad (4.10)$$

Une mise en graphique de $\ln[A]_t$ en fonction de t fera apparaître une ligne droite de pente $-C = -k[B]_0$, à partir de quoi k peut être calculé si on connaît la concentration de B à l'origine.

Exemple raisonné 4.1

Lors d'une réaction entre les réactifs A et B, exécutée à une température définie et en présence d'un catalyseur enzymatique en concentration constante, les résultats suivants ont été obtenus :

$[A]/\text{mmol dm}^{-3}$	$[B]/\text{mmol dm}^{-3}$	Vitesse de réaction/ $\text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$
0,2	0,2	$1,0 \times 10^{-3}$
0,4	0,2	$2,0 \times 10^{-3}$
0,4	0,4	$8,0 \times 10^{-3}$

- (a) Quel est l'ordre de réaction par rapport à chaque réactif?
 (b) Quel est l'ordre global de cette réaction ?

Réponse

- (a) Le fait de doubler la concentration de A, tout en maintenant celle de B constante, a pour effet de multiplier par deux la vitesse de la réaction, de sorte que la vitesse est directement proportionnelle à la concentration de A (c'est-à-dire que la vitesse varie en fonction de $[A]^1$). Dès lors, la réaction est d'ordre un vis-à-vis de A. Le fait de doubler la concentration de B, tout en maintenant celle de A constante, a pour effet de multiplier par quatre la vitesse de la réaction, de sorte que la vitesse est proportionnelle à la concentration de B au carré (c'est-à-dire que la vitesse varie en fonction de $[B]^2$). Dès lors, la réaction est d'ordre deux vis-à-vis de B.
- (b) Étant donné que $1 + 2 = 3$, l'ordre global de la réaction est trois.

Question 4.1

La coenzyme A (CoA) peut être préparée en faisant réagir son précurseur à fonction thiol, CoASH, avec du chlorure d'éthanoyle. Dans certaines conditions, les résultats suivants furent obtenus :

[CoASH]/ mmol dm ⁻³	[Chlorure d'éthanoyle]/ mmol dm ⁻³	Vitesse de réaction/ mmol dm ⁻³ min ⁻¹
0,01	0,1	$3,4 \times 10^{-3}$
0,03	0,1	$10,2 \times 10^{-3}$
0,01	0,2	$6,8 \times 10^{-3}$

- (a) Quel est l'ordre de réaction par rapport à chaque réactif ?
 (b) Quel est l'ordre global de cette réaction ?

4.13 Réactions réversibles

Les réactions dont il a été question jusqu'ici étaient unidirectionnelles, ce qui signifie que les réactifs se transformaient en produits sans possibilité de retour. Cependant, dans bon nombre de cas, il appert que les produits d'une réaction peuvent aussi interagir de manière à régénérer les réactifs. On dit de telles réactions qu'elles sont *réversibles*, ce qui est signalé en superposant deux flèches de sens inverse dans l'équation correspondante :



4.14 La notion d'équilibre

Si on amorce une telle réaction en mélangeant un réactif A à un réactif B, ceux-ci se mettront à réagir de manière à former un peu de C et de D. Au début, seule la réaction directe peut avoir lieu, puisque ni C ni D n'existent encore. Mais, dès que ces produits C et D commencent

à s'accumuler, il leur est possible de réagir entre eux, et cette réaction inverse revient à régénérer A et B. Lorsque A et B réagissent, leurs concentrations diminuent, de sorte que la vitesse de la réaction directe diminue. Inversement, au fur et à mesure que C et D apparaissent, leurs concentrations augmentent et il en va de même pour la vitesse de la réaction inverse. Ce processus continue jusqu'à ce que la vitesse de la réaction directe soit exactement compensée par celle de la réaction inverse. À ce stade d'égalité, on dit de la réaction qu'elle est en *équilibre*. A et B continuent à réagir ensemble pour former C et D, mais C et D réagissent à présent à une même vitesse pour produire A et B.

La vitesse de la réaction directe est donnée par une équation qui se présente comme suit :

$$\text{Vitesse (d)} = k_d[A][B]$$

où Vitesse(d) est la vitesse de la réaction directe, k_d est la constante de vitesse de la réaction directe et [A] et [B] sont, respectivement, les concentrations de A et de B.

La vitesse de la réaction inverse est donnée par une équation similaire :

$$\text{Vitesse (i)} = k_i[C][D]$$

où Vitesse(i) est la vitesse de la réaction inverse, k_i est la constante de vitesse de la réaction inverse et [C] et [D] sont, respectivement, les concentrations de C et de D.

Lorsque la réaction a atteint son état d'équilibre, les vitesses des processus – direct et inverse – sont à égalité :

$$k_d[A][B] = k_i[C][D]$$

En réarrangeant cette équation, on obtient :

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (4.11)$$

Le membre de gauche de cette équation, qui est un rapport de deux constantes, doit donc être une constante. Étant donné que cette constante est égale au membre de droite, ledit membre de droite doit également être une constante. Cette constante est appelée la constante d'équilibre, K_{eq} , relative à cette réaction.

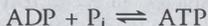
$$K_{\text{eq}} = \frac{k_d}{k_i} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (4.12)$$

On remarquera que les constantes d'équilibre sont des K majuscules, alors que les constantes de vitesse sont des k minuscules.

Plus une constante d'équilibre est élevée, plus la réaction correspondante est censée évoluer dans le sens de la formation des produits. Ainsi, si la constante d'équilibre est supérieure à, disons, 50, l'équilibre est fortement déplacé vers la droite et on peut dire que la réaction sera pratiquement complète. Par contre, si une constante d'équilibre est inférieure à, par exemple, 0,02, l'équilibre est fortement déplacé vers la gauche et on peut estimer qu'une telle réaction ne se fera pas.

Exemple raisonné 4.2

L'adénosine diphosphate (ADP) réagit avec du phosphate inorganique (P_i) pour produire de l'adénosine triphosphate (ATP) selon l'équation suivante :



Dans certaines conditions, on a pu mesurer que les concentrations d'ADP, de P_i et d'ATP dans le fluide intracellulaire valaient, respectivement, $4,2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $6,8 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ et $1,85 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$.

- Écrire l'expression de la constante d'équilibre, $K_{\text{éq}}$, relative à cette réaction.
- Calculer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction.

Réponse

- La constante d'équilibre, $K_{\text{éq}}$, est donnée par l'équation suivante, où la concentration du produit apparaît au numérateur et celles des réactifs au dénominateur :

$$K_{\text{éq}} = \frac{[\text{ATP}]}{[\text{ADP}][P_i]}$$

- Introduire dans cette équation les valeurs numériques des concentrations des réactifs et du produit :

$$\begin{aligned} K_{\text{éq}} &= \frac{1,85 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}}{4,2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \times 6,8 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}} \\ &= 6,47 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

Ce nombre qui, de fait, est très petit, indique que l'équilibre se situe très loin vers la gauche. Bref, à l'équilibre, il n'y aura pratiquement pas d'ATP présent.

Question 4.2

Le glucose-1-phosphate (G1P) est converti en glucose-6-phosphate (G6P) par une enzyme appelée phosphoglucomutase selon l'équation suivante :

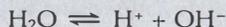


À l'équilibre, on a pu établir que la concentration de G1P est égale à $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ et que celle du G6P est égale à $5,8 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

- Écrire l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction.
- Calculer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction.

Exemple raisonné 4.3

Pour la réaction d'autodissociation de l'eau,



la constante de vitesse de la réaction directe vaut $2,43 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, tandis que celle de la réaction inverse vaut $1,35 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.

- (a) Écrire l'équation qui se rapporte à la constante d'équilibre, $K_{\text{éq}}$.
 (b) Calculer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction.

Réponse

- (a) La réponse est donnée par l'équation suivante:

$$K_{\text{éq}} = \frac{k_d}{k_i}$$

- (b) Introduire, dans cette équation, les valeurs appropriées des constantes de vitesse:

$$\begin{aligned} K_{\text{éq}} &= \frac{2,43 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}{1,35 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}} \\ &= 1,8 \times 10^{-16} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

À nouveau, un nombre aussi petit indique que l'équilibre est situé fortement vers la gauche. À l'équilibre, très peu d'ions hydrogène et hydroxyde seront présents.

Question 4.3

La coenzyme NADH s'associe avec une enzyme appelée alcool-déshydrogénase (ADH) selon l'équation:



Sachant que la constante de vitesse de la réaction directe vaut $1,3 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ et que celle de la réaction inverse vaut $3,2 \text{ s}^{-1}$,

- (a) Écrire l'équation qui se rapporte à la constante d'équilibre, $K_{\text{éq}}$.
 (b) Calculer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction d'association.

Résumé

La vitesse des réactions biochimiques dépend le plus souvent de la concentration d'un, voire de plusieurs réactifs. La forme différentielle de l'équation de vitesse exprime cette dépendance d'un point de vue mathématique. Quant à la forme intégrée de l'équation de vitesse, celle-ci permet de déterminer la constante de vitesse ainsi que l'ordre de la réaction considérée.

Certaines réactions sont réversibles, ce qui donne lieu à des réactions qui ne sont pas complètes, du fait qu'elles aboutissent à un équilibre lorsque les vitesses des réactions – directe et indirecte – arrivent à égalité. De tels équilibres sont caractérisés par une constante d'équilibre qui contient les informations voulues pour savoir quel sera le degré d'avancement possible d'une réaction.

Ouvrages de référence

- Price, N.C. et al., (2001), *Principles and Problems in Physical Chemistry for Biochemists*, Ch. 9, 3^e édition, Oxford University Press, Oxford.
- Depovere P., (2006) *Mémento de chimie générale*, 3^e édition, De Boeck, Bruxelles.
- McQuarrie D.A. et Rock P.A., (2001) *Traité de chimie générale*, 2^e édition, De Boeck, Bruxelles.

Questions d'auto-évaluation

Question 4.4 Lors d'une réaction impliquant deux réactifs A et B, les résultats suivants furent obtenus :

[A]/mmol dm ⁻³	[B]/mmol dm ⁻³	Vitesse/mmol dm ⁻³ min ⁻¹
0,01	0,1	2,86 × 10 ⁻⁵
0,01	0,2	1,14 × 10 ⁻⁴
0,02	0,1	2,86 × 10 ⁻⁵

- (a) Quel est l'ordre de réaction par rapport à chaque réactif ?
 (b) Quel est l'ordre global de cette réaction ?

Question 4.5 Certaines plantes sont capables de transformer le glucose en acide ascorbique (vitamine C). Une des étapes de ce mécanisme implique l'ionisation de l'acide gluconique :



Acide gluconique \rightleftharpoons Anion gluconate + Ion hydrogène
 À l'équilibre, il appert que les concentrations en présence sont :

$$[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{COOH}] = 3,2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{COO}^-] = 6,6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = 6,6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

- (a) Écrire l'expression de la constante d'équilibre, K_{eq} , propre à cette réaction.
(b) Calculer la valeur de cette constante d'équilibre.

Question 4.6 Pour le processus en équilibre,



la constante de vitesse de la réaction directe vaut $7,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, tandis que celle de la réaction inverse ne vaut que $2,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Calculer la constante d'équilibre de ce processus.

5.1 Introduction

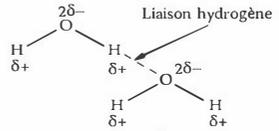
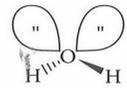
L'eau est absolument indispensable pour tous les organismes vivants. La teneur en eau d'une cellule oscille classiquement entre 75 % et 95 %. L'eau est le milieu dans lequel toutes les réactions biochimiques se déroulent et les propriétés exceptionnelles de cette molécule jouent un rôle de tout premier plan lors des processus vitaux. Dans ce chapitre-ci, nous allons examiner quelles sont ces propriétés de l'eau qui rendent cette molécule aussi indispensable à la vie.

Les propriétés insolites de l'eau revêtent une importance capitale pour les organismes vivants.

5.2 La molécule d'eau

Les propriétés de l'eau sont essentiellement déterminées par la structure particulière de cette molécule. En examinant le modèle schématisé dans la marge, on constate que deux atomes d'hydrogène sont unis par une liaison covalente à un même atome d'oxygène. Ledit atome d'oxygène possède également deux paires électroniques libres, c'est-à-dire non engagées dans les liaisons avec les atomes d'hydrogène. La molécule est, de ce fait, coudée, l'angle entre les deux atomes d'hydrogène valant approximativement 105° . C'est précisément cette disposition des électrons et des atomes d'hydrogène qui explique les propriétés insolites de l'eau.

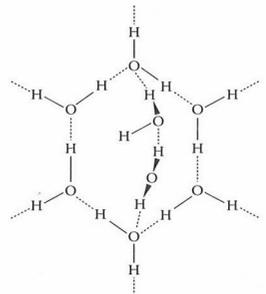
Les liaisons entre l'atome d'oxygène et les atomes d'hydrogène sont polaires en raison de la différence d'électronégativité qui existe entre ces deux types d'atomes. Bref, les atomes d'hydrogène sont polarisés positivement, alors que l'atome d'oxygène est polarisé négativement. Dès lors, un atome d'hydrogène positivement polarisé d'une molécule d'eau peut être attiré par des atomes d'oxygène, négativement polarisés, d'autres molécules d'eau. Ceci donne lieu, entre les diverses molécules d'eau, à de solides liaisons de dipôles à dipôles qu'on appelle des *liaisons hydrogène*. Ces liaisons retiennent les molécules ensemble tant dans l'eau à l'état de glace que dans l'eau liquide.



Formation d'une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau.

5.3 L'eau à l'état de glace

Dans la glace, les molécules d'eau sont maintenues à une certaine proximité grâce à des liaisons hydrogène s'exerçant entre des molécules adjacentes. Il en résulte qu'un cristal de glace adopte une structure très régulière dont on peut observer une petite partie dans le schéma présenté dans la marge. On y voit huit molécules d'eau disposées de manière à former une structure enchevêtrée ressemblant à une cage. L'eau à l'état de glace est constituée d'un tel arrangement de molécules se répétant des milliards de fois dans toutes les directions.



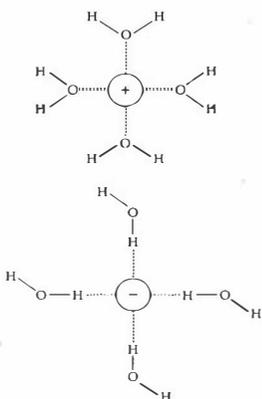
La structure de la glace.

5.4 L'eau à l'état liquide

Lorsque la glace fond, c'est-à-dire se transforme en eau liquide, la structure dont l'enchevêtrement est régulier se disloque. Ceci permet aux molécules d'eau liquide de se rassembler de manière plus compacte que dans le solide, de sorte que l'eau liquide est plus dense que la glace. Ceci est une propriété absolument extraordinaire car, pour la majorité des éléments et des composés, la forme liquide est moins dense que le solide. Les implications de ce fait insolite sont profondes en ce qui concerne la biosphère. Ainsi, c'est **par le haut** qu'une masse d'eau se met à geler et, si des blocs de glace se forment, ceux-ci flottent à la surface de l'eau liquide. Quoi qu'il en soit, la couche gelée isole l'eau sous-jacente du froid extérieur, ce qui permet de maintenir suffisamment d'eau liquide pour les organismes qui y vivent.

Dans l'eau à l'état liquide, les molécules sont toujours retenues par des liaisons hydrogène mais, au lieu d'être enchevêtrées de manière rigide avec un ensemble de voisines, comme dans la glace, celles-ci sont libres de changer continuellement de partenaires. À un moment précis, une molécule d'eau interagira par liaisons hydrogène avec, disons, jusqu'à quatre molécules voisines. Un instant après, cette même molécule d'eau peut très bien être associée à un ensemble de quatre autres molécules d'eau.

Cette aptitude des molécules d'eau à s'accoler par des liaisons hydrogène à d'autres molécules voisines explique une autre propriété curieuse de l'eau, en l'occurrence son point d'ébullition élevé. En fait, l'eau est une très petite molécule, de faible masse moléculaire. Les molécules qui lui ressemblent, et même si leur masse est supérieure, se présentent sous forme de gaz à la température ordinaire. Citons en guise d'exemples, l'ammoniac, NH_3 , et le sulfure d'hydrogène, H_2S , qui sont tous deux des gaz à la température ambiante. Ce sont les importantes forces exercées par les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau qui retiennent celles-ci à proximité immédiate et qui font que l'eau reste à l'état liquide jusqu'à $100\text{ }^\circ\text{C}$.



Les molécules d'eau sont capables de solvater aussi bien les cations que les anions.

5.5 Les solutions

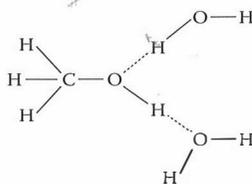
Le caractère polaire des molécules d'eau et leur aptitude à former des liaisons hydrogène explique que l'eau est capable de dissoudre de nombreuses substances. On obtient ainsi une *solution*. La substance qui est dissoute s'appelle le *soluté*. Quant à la substance dans laquelle le soluté est dissous, il s'agit du *solvant*.

L'eau dissout certains solides ioniques en séquestrant lesdits ions dans une sorte de cage constituée de molécules d'eau polaires. Les schémas apparaissant dans la marge montrent comment cela se réalise. Les cations, c'est-à-dire les ions positifs, interagissent de manière liante avec les atomes d'oxygène, négativement polarisés, des molécules d'eau. Quant aux anions, c'est-à-dire les ions négatifs, ils sont solvatés cette fois par l'entremise des atomes d'hydrogène, positivement polarisés, des molécules d'eau. Ainsi, les molécules d'eau peuvent se lier aux ions, en

formant autour d'eux une sorte de pelure isolante, ce qui a pour effet de les disperser au sein de la phase aqueuse.

Certains composés non ioniques peuvent également se dissoudre dans l'eau pour autant qu'ils puissent participer à des liaisons hydrogène. Comme exemples typiques de tels composés, on citera les alcools, les amines, les acides carboxyliques et les glucides (voir chapitre 8), en l'occurrence des classes fonctionnelles d'intérêt majeur en biochimie. Ces composés contiennent des liaisons O–H ou N–H qui sont similaires aux liaisons O–H des molécules d'eau. Dans la marge, on peut voir comment se réalise l'interaction par liaisons hydrogène entre un alcool et des molécules d'eau.

Si donc des molécules d'eau sont capables d'interagir avec des ions ou avec certains composés polaires, il n'en reste pas moins vrai que celles-ci ont toujours la possibilité de créer des liaisons hydrogène avec d'autres molécules d'eau par l'entremise de leurs extrémités non employées. De ce fait, les substances dissoutes dans l'eau sont entourées par une pelure de molécules d'eau qui, soit sont en interaction directe avec ladite substance, soit sont liées à des molécules d'eau attenantes à la substance. Cette pelure de molécules d'eau est appelée la *sphère d'hydratation* de la substance. Des molécules d'eau individuelles pénètrent et ressortent continuellement de cette sphère d'hydratation, tandis que l'ion ou la molécule considérée reste à tout moment solvaté.



Création de liaisons hydrogène entre une molécule d'alcool (ici du méthanol) et des molécules d'eau.

5.6 La notion de mole

La concentration d'une solution peut s'exprimer dans des unités diverses, comme des grammes par litre ou des kilogrammes par mètre cube. Cependant, en chimie, il est plus courant et plus utile d'exprimer la concentration en moles par litre, c'est-à-dire en moles par décimètre cube. Un litre correspond à un décimètre cube.

La mole (symbole: mol) est une unité de quantité de matière. Une mole d'une substance quelconque contient le même nombre de molécules qu'une mole de n'importe quelle autre substance. Le nombre de molécules qu'il y a dans une mole est appelé le *nombre d'Avogadro*, en hommage au chimiste italien qui fut l'auteur de l'hypothèse sous-tendant ce concept. Il s'agit d'un nombre gigantesque, égal à $6,022 \times 10^{23}$, soit 602 200 000 000 000 000 000 000 molécules par mole.

En terme de masse, une mole de n'importe quelle substance correspond à la masse molaire de cette substance exprimée en grammes. Quant au nombre de moles d'une substance déterminée qu'il y a dans une masse donnée, on le calcule grâce à la formule suivante:

$$\text{Nombre de moles} = \frac{\text{Masse en grammes}}{\text{Masse molaire}}$$

Une mole de n'importe quelle substance contient le nombre d'Avogadro de molécules de cette substance.

Une mole de n'importe quelle substance correspond à la masse moléculaire de cette substance exprimée en grammes.

5.7 Comment calculer les masses molaires

La masse molaire d'une substance se calcule en additionnant les masses atomiques des atomes qui sont contenus dans sa molécule. Les dites masses atomiques se retrouvent dans des tables, et notamment dans le tableau périodique.

Exemple raisonné 5.1

La formule de la molécule d'eau est H_2O . Calculer sa masse molaire.

Réponse

La formule indique qu'une molécule d'eau est constituée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. Chaque atome d'hydrogène est caractérisé par une masse atomique égale à 1, alors que l'atome d'oxygène à une masse atomique de 16.

La masse molaire de l'eau vaut dès lors $1 + 1 + 16 = 18 \text{ g mol}^{-1}$.

Exemple raisonné 5.2

La masse molaire de l'eau est de 18 g mol^{-1} .

- Combien y a-t-il de moles de molécules d'eau dans 100 g d'eau ?
- Combien de molécules d'eau correspondent à ce nombre de moles ?

Réponse

- La réponse est donnée par l'équation :

$$\begin{aligned} \text{Nombre de moles} &= \frac{\text{Masse en grammes}}{\text{Masse molaire}} \\ &= \frac{100 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} \\ &= 5,56 \text{ mol} \end{aligned}$$

- Une mole d'eau contient le nombre d'Avogadro de molécules d'eau. Dès lors, 5,56 moles contiennent 5,56 fois le nombre d'Avogadro, c'est-à-dire $5,56 \times 6,022 \times 10^{23} = 3,35 \times 10^{24}$ molécules d'eau.

Question 5.1

La formule du glucose est $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Calculer la masse molaire du glucose, sachant que les masses atomiques du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène valent, respectivement, 12, 1 et 16.

Question 5.2

La masse molaire du glucose vaut 180 g mol^{-1} .

- Combien y a-t-il de moles dans 100 g de glucose ?
- Combien de molécules de glucose correspondent à ce nombre de moles ?

5.8 La molarité

En général, la concentration d'une solution se mesure en moles par litre, mol dm^{-3} . Cette expression est appelée la *molarité* de ladite solution. Une solution un molaire (1 M) contient 1 mole du soluté voulu dans un litre (1 dm^3) de solution. En mesurant les concentrations de cette façon, il nous est possible de comparer directement le nombre de molécules qui sont présentes dans des volumes précis de diverses solutions.

1 litre = 1 décimètre cube
(1 dm^3).

Exemple raisonné 5.3

Une solution a été préparée en dissolvant 2,5 g de fructose dans 100 cm^3 d'eau. Quelle est la concentration, exprimée en molarité, de cette solution ?

Réponse

Masse molaire du fructose = 180 g mol^{-1}

Nombre de moles de fructose dans la solution = $\frac{2,5}{180} = 0,0139$
moles de fructose.

Ce nombre de moles est présent dans 100 cm^3 de solution.

Chaque cm^3 contient donc = $\frac{0,0139}{100}$
= $0,000139$ moles de fructose

Un litre correspond à 1000 cm^3 , de sorte qu'un litre de cette solution devrait contenir $0,000139 \times 1000$ moles de fructose
= $0,139 \text{ mol dm}^{-3}$

Molarité de la solution = $0,139 \text{ M}$

Exemple raisonné 5.4

Pour réaliser une expérience particulière, il s'avère nécessaire de préparer 250 cm^3 d'une solution $0,1 \text{ M}$ en chlorure de sodium, NaCl . Quelle masse de chlorure de sodium faudra-t-il peser ? Les masses atomiques du sodium et du chlore valent, respectivement, 23 et 35,5.

Réponse

Masse molaire du chlorure de sodium	$= 23 + 35,5 = 58,5 \text{ g mol}^{-1}$
Un litre de chlorure de sodium 1 M doit dès lors contenir	$58,5 \text{ g de NaCl}$
Un litre de chlorure de sodium $0,1 \text{ M}$ doit contenir	$58,5 \times 0,1 \text{ g de NaCl}$ $= 5,85 \text{ g de NaCl}$
Un centimètre cube d'une telle solution doit contenir	$5,85 \times 1/1000 \text{ g de NaCl}$ $= 0,00585 \text{ g de NaCl}$
Dès lors, 250 cm^3 de cette solution doivent contenir	$0,00585 \times 250 \text{ g de NaCl}$ $= 1,4625 \text{ g de NaCl}$

Bref, si on désire préparer 250 cm^3 d'une solution de chlorure de sodium $0,1 \text{ M}$, il faudra peser $1,4625 \text{ g}$ de NaCl , les introduire et les dissoudre dans une fiole jaugée de 250 cm^3 contenant un peu d'eau, puis porter le volume de la solution obtenue à 250 cm^3 .

Question 5.3

Une solution de glycine a été préparée en dissolvant $2,75 \text{ g}$ de glycine dans de l'eau, puis en portant le volume de la solution obtenue à 250 cm^3 . Quelle est la concentration en grammes par litre et quelle est la molarité de cette solution ? (Masse molaire de la glycine $= 75,0 \text{ g mol}^{-1}$).

Question 5.4

Vous avez besoin de 100 cm^3 d'une solution $0,5 \text{ M}$ en éthanoate de sodium. Quelle masse d'éthanoate de sodium devrez-vous peser ? (Masse molaire de l'éthanoate de sodium $= 82,0 \text{ g mol}^{-1}$).

5.9 Solutions colloïdales

Des solutions colloïdales se forment lorsque des molécules ou des agrégats de molécules d'un gabarit bien supérieur à celui des atomes sont amenées à se dissoudre dans l'eau.

La plupart des sels, de même que les petites molécules hydrophiles, se dissolvent aisément dans l'eau de manière à former des solutions vraies, dans lesquelles toutes les entités ont des dimensions proches de celles des atomes. Les molécules fort volumineuses, voire les agrégats de petites molécules, se dissolvent dans l'eau en formant cette fois ce que l'on appelle des solutions **colloïdales**. Les solutions de protéines, qui sont des macromolécules de toute première importance en biologie,

en sont un exemple typique. Ces énormes molécules se dissolvent d'une manière inhabituelle, en ce sens que leur surface externe, exposée à l'eau, cherche à présenter des groupes polaires que l'eau peut alors solvater. L'intérieur de ces protéines regroupe plutôt les résidus non polaires, hydrophobes, qui sont ainsi protégés de toute interaction avec l'eau.

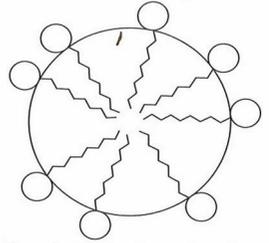
De façon analogue, des substances qui, normalement, sont insolubles dans l'eau, comme les graisses et les huiles, peuvent être rendues hydrosolubles pour autant que l'on parvienne à recouvrir la surface de ces gouttelettes lipidiques avec des groupes polaires. Les molécules qui sont capables de fournir de tels groupes polaires sont appelées des **agents tensioactifs** ou encore des **surfactants**. Le savon et autres détergents en sont des exemples classiques. Ces molécules contiennent une tête polaire, hydrophile, à une extrémité ainsi qu'une queue, en l'occurrence une chaîne hydrocarbonée, plutôt lipophile, à l'autre extrémité. C'est pourquoi, les molécules de surfactants se rassemblent autour des gouttelettes lipidiques en y plantant leurs chaînes lipophiles et en ne laissant à leur surface que les groupes polaires, hydrophiles quant à eux, permettant la dispersion des gouttelettes dans l'eau.

Les solutions colloïdales diffèrent des solutions vraies selon des modalités qui sont importantes pour les systèmes biologiques. Ceci sera clarifié par la suite.

5.10 Diffusion et osmose

Si on dépose, dans le fond d'un bœcher rempli d'eau et non pourvu d'un système d'agitation, quelques cristaux de permanganate de potassium (manganèse à l'étage +VII), on constate que ces cristaux se dissolvent progressivement, produisant en définitive une solution violacée. Au début, la couleur n'apparaît qu'à proximité immédiate des cristaux mais, après un certain temps, la couleur violette s'étend à l'ensemble de la solution. Le processus grâce auquel ceci se produit est appelé *diffusion*. Cette diffusion est due au fait que les ions colorés qui apparaissent à la suite de la dissolution des cristaux se déplacent de manière aléatoire au sein de l'eau, en se heurtant les uns les autres ainsi qu'avec des molécules d'eau. Aux alentours des cristaux, la concentration des ions est la plus élevée, tandis qu'à des distances plus éloignées il y aura, du moins au début, peu d'ions. C'est ce qu'on appelle un *gradient de concentration*. Étant donné qu'il y a davantage d'ions dans la région concentrée, plus d'ions sont susceptibles de se diriger vers la zone moins concentrée, l'inverse étant beaucoup moins probable. La tendance générale, dès lors, est que la concentration de la région plus concentrée va diminuer au prorata des ions qui la quittent, tandis que la concentration de la zone moins concentrée va augmenter au prorata des ions qui y parviennent. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que la concentration des ions soit uniforme en tout point de la solution.

La diffusion est une modalité importante de distribution de molécules là où il sied dans un organisme vivant. Ainsi, le dioxyde de carbone pénètre dans les feuilles des plantes par diffusion à partir de l'atmosphère. Lesdites feuilles consomment ce dioxyde de carbone en réalisant la photosynthèse, de sorte que la concentration du CO₂ dans



Les chaînes hydrocarbonées (~~~~~) des molécules tensioactives se dissolvent dans la gouttelette lipidique, tandis que leurs groupes polaires (O) forment une pelure externe hydrophile qui permet de disperser l'ensemble dans l'eau.

La diffusion oblige des molécules de se déplacer depuis des régions où leur concentration est élevée vers des régions où leur concentration est plus basse.

Les molécules se déplacent dans le sens décroissant du gradient de concentration.

les feuilles tend constamment à être inférieure à sa concentration dans l'atmosphère. Un gradient de concentration se crée, forçant donc les molécules de dioxyde de carbone à pénétrer dans les feuilles. Le produit accessoire résultant de la photosynthèse est l'oxygène, dont la concentration à l'intérieur des feuilles est supérieure à celle dans l'atmosphère environnante, de sorte que ce gaz tend à diffuser hors des feuilles. De même, les racines des plantes captent les nutriments voulus par diffusion des molécules présentes à l'état dissous dans l'humidité de la terre.

Quoi qu'il en soit, les organismes vivants doivent disposer de certains moyens permettant de contrôler ces processus de diffusion. Les cellules vivantes doivent en effet maintenir la concentration de leurs diverses molécules à des valeurs optimales. Parfois ces concentrations doivent être plus élevées que celles observées à l'extérieur des cellules et parfois aussi c'est l'inverse qui est requis. Dans tous les cas, les cellules doivent manifestement disposer de mécanismes empêchant la diffusion.

Une manière mise à profit par la cellule dans ce but consiste à faire appel à l'osmose. L'osmose requiert l'existence de *membranes semi-perméables*, comme, par exemple, les membranes plasmiques. Ces membranes ne se laissent traverser librement que par des molécules dont le gabarit est inférieur à une valeur limite. Elles contiennent des pores dont le diamètre est suffisamment large pour que des petites molécules puissent les traverser, notamment l'oxygène, l'eau ou le glucose. Par contre, ces pores sont trop étroits pour laisser sortir ou entrer des molécules de protéines ou d'amidon.

Si une cellule est placée dans une solution qui est moins concentrée que le liquide intracellulaire, les sels et autres petites molécules auront tendance à sortir de ladite cellule en descendant le gradient de concentration. Entre-temps, l'eau, qui est présente en plus forte concentration dans la solution la moins concentrée en solutés, aura tendance à pénétrer à l'intérieur de la cellule. De ce fait, cette cellule accumule davantage d'eau. Il s'agit là d'un mécanisme important grâce auquel la turgescence des tissus végétaux est assurée.

À l'inverse, une cellule qui est placée dans une solution qui est plus concentrée que le liquide intracellulaire aura tendance à perdre de l'eau et donc à devenir moins turgescence.

Quelle que soit la situation, le caractère semi-perméable des membranes plasmiques fait que les grosses molécules sont incapables d'entrer ou de sortir de ces cellules.

Résumé

Les propriétés insolites de l'eau font de cette substance un milieu particulièrement adapté pour assurer la vie. Le fait, déjà, que l'eau gelée soit moins dense que l'eau liquide permet à certains organismes vivants de survivre dans de l'eau recouverte d'une couche de glace, cette dernière ayant pour effet d'isoler la phase liquide, bref d'empêcher qu'elle ne se congèle davantage. L'eau a le pouvoir de dissoudre une grande variété de substances, tant ioniques que polai-

res. Elle est également capable de former des solutions colloïdales, amenant ainsi en solution des substances qui, autrement, seraient insolubles.

Habituellement, les concentrations des solutions sont mesurées en moles par décimètre cube, c'est-à-dire par litre.

La diffusion de substances est un mécanisme important grâce auquel les nutriments peuvent parvenir aux cellules et les produits de déchet en être évacués. Elle peut se faire aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide. Quoi qu'il en soit, les cellules doivent être capables de contrôler le mouvement des substances au travers de leurs membranes plasmiques. Une manière de résoudre ce problème est de faire appel à l'osmose, étant donné que les membranes plasmiques sont semi-perméables.

Ouvrage de référence

Franks, F. (1994), *Water: A Matrix of Life*, 2^e éd., Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Questions d'auto-évaluation

Question 5.5 Calculer les masses molaires des molécules suivantes :

- (a) Oxygène, O_2
- (b) Nitrate de sodium, $NaNO_3$
- (c) Chlorure d'ammonium, NH_4Cl
- (d) Éthanol, C_2H_5OH
- (e) Triéthylamine, $N(C_2H_5)_3$

Masses atomiques relatives: H = 1; C = 12; N = 14; O = 16; Na = 23; Cl = 35,5.

Question 5.6 Combien de moles des substances suivantes y a-t-il dans les masses indiquées?

- (a) 64 g d'oxygène gazeux, O_2 ?
- (b) 8,5 g de nitrate de sodium, $NaNO_3$?
- (c) 160,5 g de chlorure d'ammonium, NH_4Cl ?
- (d) 460 g d'éthanol, C_2H_5OH ,
- (e) 5,05 g de triéthylamine, $N(C_2H_5)_3$?

Question 5.7 Calculer les masses qu'il faudrait peser pour préparer les solutions suivantes:

- (a) 250 cm³ de nitrate de sodium ($NaNO_3$) 0,10 M.
- (b) 50 cm³ de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) 1,0 M.
- (c) 3,0 l de triéthylamine ($N(C_2H_5)_3$) 0,05 M.
- (d) 500 cm³ de chlorure de sodium ($NaCl$) 0,2 M.
- (e) 25 cm³ d'acide propanoïque (C_2H_5COOH) 0,01 M.

Acides, bases et mélanges tampons

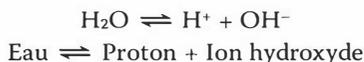
6

6.1 Introduction

Les réactions biochimiques se déroulent en solution aqueuse. De nombreuses molécules d'intérêt biologique sont sensibles au taux d'acidité ou de basicité de ce milieu aqueux. Dans ce chapitre, nous allons examiner ce que signifient des termes tels que « acides » et « bases ». On envisagera aussi la manière de mesurer l'indice d'acidité d'une solution. Enfin, on verra comment les mélanges tampons agissent pour stabiliser le niveau d'acidité ou de basicité d'une solution.

6.2 L'ionisation de l'eau

L'eau n'est pas constituée exclusivement de molécules H_2O telles qu'elles ont été décrites dans le chapitre 5. Dans l'eau pure, environ 1 molécule sur 500 millions s'est ionisée :



Ce taux d'auto-ionisation de l'eau, bien qu'il soit extrêmement faible, a des répercussions profondes sur les propriétés de ce solvant.

La constante d'équilibre correspondant à la réaction ci-dessus est donnée par :

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

Étant donné que dans l'eau pure la concentration en eau, $[\text{H}_2\text{O}]$, est relativement élevée et constante, il est plus commode de remplacer la constante d'équilibre par le produit ionique de l'eau K_{eau} :

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

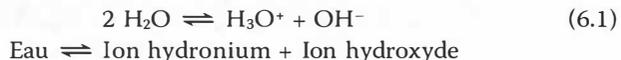
$$K_{\text{eau}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Dans l'eau pure, $K_{\text{eau}} = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$.

6.3 Les ions hydrogène

Un ion hydrogène est souvent représenté par H^+ . Ceci signifie que tout ion hydrogène est un proton tout nu. Un tel proton ne peut exister comme tel dans les circonstances habituelles (les protons nus ne peuvent exister que sous des vides poussés) parce qu'en raison de son énorme densité de charge il sera rapidement amené à essayer d'arracher des électrons de toute molécule avoisinante.

C'est pourquoi, les ions hydrogène qui existent en solution aqueuse sont mieux représentés par des ions hydronium, H_3O^+ , ce qui revient à réécrire l'équation d'auto-ionisation de l'eau comme suit :



En réalité, cet ion hydronium est solvaté davantage.

Malgré ces faits, il est très classique de n'écrire que des H^+ dans les équations et de définir les acides comme étant des « donneurs de protons » (voir section 6.4).

6.4 Acides et bases

Il existe diverses approches permettant de définir ce que sont exactement les acides et les bases. En ce qui nous concerne, la définition la plus utile a été suggérée par Brønsted et Lowry :

- Un acide est un donneur de protons (H^+).
- Une base est un accepteur de protons.

Bref, un acide est une substance qui génère des ions hydrogène dans une solution, tandis qu'une base est une substance qui capte les ions hydrogène d'une solution.

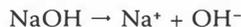
6.5 Acides forts et bases fortes

Les acides forts et les bases fortes sont complètement ionisés dans l'eau. Ainsi, les acides forts se dissolvent en solution aqueuse en transférant intégralement leur proton à l'accepteur qu'est l'eau :



Chlorure d'hydrogène + Eau \rightarrow Ion hydronium + Ion chlorure

Les bases fortes se dissolvent dans l'eau en libérant quantitativement leur ion hydroxyde (ou toute autre espèce capable d'accepter un proton) :



Hydroxyde de sodium + Eau \rightarrow Ion sodium + Ion hydroxyde

L'ion OH^- est la véritable base, puisqu'il est capable de fonctionner en tant qu'accepteur de proton :



Ion hydroxyde + Ion hydrogène \rightarrow Eau

Question 6.1

Écrire les équations équilibrées correspondant à

- (a) la réaction de l'acide nitrique avec l'eau,
- (b) la réaction de l'hydroxyde de potassium avec l'eau.

6.6 Acides faibles et bases faibles

Les acides faibles sont des acides qui ne sont que partiellement ionisés en solution :



Acide éthanoïque + Eau \rightleftharpoons Ion hydronium + Ion éthanoate

Si on lit l'équation ci-dessus de gauche à droite, on constate que l'acide éthanoïque se comporte bel et bien comme un acide. Mais si on la relit de droite à gauche, on voit que l'ion éthanoate joue le rôle d'une base. De telles paires complémentaires d'acides et de bases sont qualifiées de **conjuguées** : l'ion éthanoate est la base conjuguée de l'acide éthanoïque, tandis que l'acide éthanoïque est l'acide conjugué de l'ion éthanoate.

De même, dans le cas de bases faibles, comme l'ammoniac, NH_3 , on a :



Ammoniac + Eau \rightleftharpoons Ion ammonium + Ion hydroxyde

Lue de gauche à droite, l'équation montre que l'ammoniac se comporte comme une base, acceptant un proton de la part d'une molécule d'eau. Par contre, si on relit cette même équation en sens inverse, on voit que l'ion ammonium fonctionne comme un acide puisqu'il fournit un proton à OH^- . Ainsi donc, l'ion ammonium est l'acide conjugué de l'ammoniac, tandis que l'ammoniac est la base conjuguée de l'ion ammonium.

Les équations 6.2 et 6.3 montrent également que l'eau peut agir indifféremment en tant que base ou acide. Dans l'équation 6.2, l'eau joue le rôle de base en acceptant un proton cédé par l'acide éthanoïque. Par contre, dans l'équation 6.3, l'eau se comporte comme un acide, puisqu'elle fournit un proton à l'ammoniac.

En outre, en réexaminant l'équation 6.1 qui montrait l'auto-ionisation de l'eau, on constate qu'une molécule agit en tant que base tandis que l'autre fonctionne comme un acide. La molécule d'eau, H_2O , est donc l'acide conjugué de l'ion hydroxyde (OH^-) et la base conjuguée de l'ion hydronium (H_3O^+).

6.7 La notion de K_a et de K_b

Dans le cas général de l'ionisation d'un acide faible HA, on a :



Acide faible + Eau \rightleftharpoons Ion hydronium + Base conjuguée

La constante d'équilibre est donnée par :

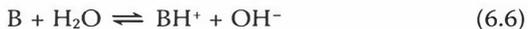
$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

En fait, comme c'était le cas avec la constante d'équilibre propre à l'auto-ionisation de l'eau, on a pris l'habitude d'omettre, dans cette expression, la concentration de l'eau elle-même parce que celle-ci est

élevée et (pratiquement) constante. On obtient de la sorte la constante de dissociation de l'acide:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (6.5)$$

De même, dans le cas général d'une base faible B, on a :



Base faible + Eau \rightleftharpoons Acide conjugué + Ion hydroxyde

Ceci aboutit en définitive à :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \quad (6.7)$$

6.8 Relation entre K_a et K_b

Pour rappel, l'interaction d'un acide faible HA avec l'eau correspond à l'équation :

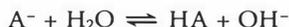


Acide faible + Eau \rightleftharpoons Ion hydronium + Base conjuguée

La constante de dissociation K_a de cet acide est donnée par :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Quant à la base conjuguée de cet acide, elle peut accepter un proton en provenance de l'eau :



Base conjuguée + Eau \rightleftharpoons Acide faible + Ion hydroxyde

À cette réaction correspond un K_b donné par :

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

En multipliant membre à membre les constantes de dissociation propres, respectivement, à l'acide faible et à sa base conjuguée, on obtient :

$$\begin{aligned} K_a K_b &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \times \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \\ &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \\ &= K_{\text{eau}} \end{aligned} \quad (6.8)$$

$$K_a K_b = K_{\text{eau}}$$

Le produit des deux constantes de dissociation est donc égal à la constante d'auto-ionisation de l'eau, K_{eau} (section 6.2). Comme K_{eau} est une constante ($= 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$), il doit nécessairement s'ensuire que lorsque K_a augmente, K_b diminue. Dès lors, plus un acide est fort, plus sa base conjuguée devra être faible.

6.9 L'utilisation de pH, pOH, pK_{eau} , pK_a et pK_b

Étant donné que les valeurs de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, de même que les valeurs des diverses sortes de K , s'étalent sur une échelle énorme – par exemple de 10^0 à 10^{-14} dans le cas de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ –, il est d'usage de répertorier ces valeurs en termes logarithmiques. Ainsi, le pH a été défini¹ comme suit:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (6.9) \quad \text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Par analogie, le pOH est défini comme étant:

$$\text{pOH} = -\log_{10} [\text{OH}^-] \quad (6.10)$$

Vu que:

$$K_{\text{eau}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-],$$

le fait de prendre, en valeur négative, les logarithmes des deux membres de cette équation,

$$-\log_{10} K_{\text{eau}} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] + (-\log_{10} [\text{OH}^-])$$

aboutit à

$$\text{p}K_{\text{eau}} = \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (6.11)$$

L'échelle des pH s'étend donc de 0 à 14. Quant à pK_{eau} , pK_a et pK_b , ils ont été, eux aussi, définis en termes logarithmiques, à savoir:

$$\text{p}K_{\text{eau}} = -\log_{10} K_{\text{eau}} = 14$$

$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$$

$$\text{p}K_b = -\log_{10} K_b$$

Comme, enfin,

$$K_a K_b = K_{\text{eau}},$$

il vient, à la suite d'un calcul assez simple (voir appendice, démonstration 6.1):

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_{\text{eau}} = 14 \quad (6.12) \quad \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_{\text{eau}}$$

D'après ce qui a été établi précédemment, on peut écrire que dans le cas d'une solution d'acide fort:

$$\text{pH} = -\log_{10} C, \quad (6.13)$$

Pour un acide fort,
 $\text{pH} = -\log_{10} C$

où C est la concentration de l'acide.

Pour une solution de base forte:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{eau}} + \log_{10} C \quad (6.14)$$

Pour une base forte,
 $\text{pH} = \text{p}K_{\text{eau}} + \log_{10} C$

Les démonstrations de ces équations peuvent être trouvées dans l'appendice, démonstrations 6.2 et 6.3.

1. Par S. Sørensen, *N.d.Tr.*

Exemple raisonné 6.1

Quel serait le pH d'une solution d'acide chlorhydrique, en l'occurrence un acide fort, sachant que ladite solution contient 0,05 mol de HCl par dm^3 ?

Réponse

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log_{10}C \\ &= -\log_{10}0,05 \\ &= 1,3\end{aligned}$$

Exemple raisonné 6.2

Quel serait le pH d'une solution d'hydroxyde de sodium, en l'occurrence une base forte, sachant que ladite solution contient 0,02 mol de NaOH par dm^3 ?

Réponse

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{p}K_{\text{eau}} + \log_{10}C \\ &= 14 + \log_{10}0,02 \\ &= 14 + (-1,70) \\ &= 12,3\end{aligned}$$

Question 6.2

Quel serait le pH d'une solution de HCl 0,1 M ?

Question 6.3

Quel serait le pH d'une solution de NaOH 0,015 M ?

6.10 Les solutions d'acides faibles et de bases faibles

Pour les acides faibles, la réaction de dissociation correspond à l'équation 6.4 :



avec l'expression ad hoc de la constante de dissociation K_a (équation 6.5) :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Ceci aboutit à la formule de pH suivante (voir appendice, démonstration 6.4) :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log_{10}C \quad (6.15)$$

Pour un acide faible,
 $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log_{10}C$

Pour les bases faibles, un mode de raisonnement similaire (voir appendice, démonstration 6.5) aboutit à :

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{eau}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{b}} + \frac{1}{2} \log_{10} C \quad (6.16)$$

Le plus souvent, ce sont des valeurs de $\text{p}K_{\text{a}}$ qui sont répertoriées pour caractériser les bases². En pareil cas, on peut réécrire l'équation 6.16 sous la forme suivante :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{eau}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{a}} + \frac{1}{2} \log_{10} C \quad (6.17)$$

Pour une base faible,
 $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{eau}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{a}} + \frac{1}{2} \log_{10} C$

Exemple raisonné 6.3

Quel serait le pH d'une solution d'acide éthanoïque, en l'occurrence un acide faible ($\text{p}K_{\text{a}} = 4,75$), sachant que ladite solution contient 0,05 mol de CH_3COOH par dm^3 ?

Réponse

On se réfère à l'équation 6.15 :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{a}} - \frac{1}{2} \log_{10} C \\ &= \frac{1}{2} (4,75) - \frac{1}{2} \log_{10} 0,05 \\ &= 2,375 - (-0,65) \\ &= 3,03 \text{ (3 chiffres significatifs)} \end{aligned}$$

Exemple raisonné 6.4

Quel serait le pH d'une solution d'ammoniac, en l'occurrence une base faible ($\text{p}K_{\text{b}} = 4,75$), sachant que ladite solution contient 0,1 mol de NH_3 par dm^3 ?

Réponse

On se réfère à l'équation 6.16 :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{\text{eau}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{b}} + \frac{1}{2} \log_{10} C \\ &= 14 - \frac{1}{2} (4,75) + \frac{1}{2} \log_{10} 0,1 \\ &= 14 - 2,375 + (-1,0) = 10,6 \\ &= 10,6 \text{ (3 chiffres significatifs)} \end{aligned}$$

.....
 2. Propres, en fait, aux acides conjugués de celles-ci, *N.d.Tr.*

Exemple raisonné 6.5

Quel serait le pH d'une solution d'éthylamine, en l'occurrence une base faible ($pK_a = 10,81$), sachant que ladite solution contient 0,015 mol de $C_2H_5NH_2$ par dm^3 ?

Réponse

On se réfère à l'équation 6.17:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} pK_{\text{eau}} + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log_{10} C \\ &= \frac{1}{2} (14) + \frac{1}{2} (10,81) + \frac{1}{2} \log_{10} 0,015 \\ &= 7 + 5,405 + (-0,912) \\ &= 11,5 \text{ (3 chiffres significatifs)} \end{aligned}$$

Question 6.4

Quel serait le pH d'une solution 0,025 M d'acide lactique ($pK_a = 3,86$)?

Question 6.5

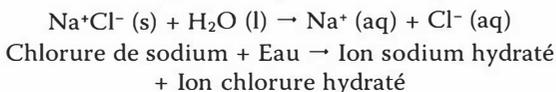
Quel serait le pH d'une solution 0,005 M de méthylamine ($pK_b = 3,34$)?

Question 6.6

Quel serait le pH d'une solution 0,015 M de triméthylamine ($pK_a = 9,81$)?

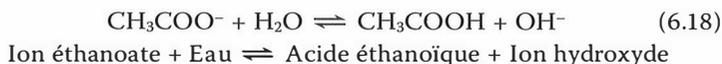
6.11 Les sels et le phénomène d'hydrolyse

Les acides réagissent avec les bases en formant des sels. Ces sels, lorsqu'ils se trouvent en solution, sont tous totalement dissociés en ions. Dans le cas de sels résultant de l'action d'un acide fort sur une base forte, ceci signifie que leur solution contient exclusivement les ions constitutifs dudit sel ainsi que de l'eau. Par exemple,



Cette équation montre que le seul effet de l'eau est de solvater les ions sodium et chlorure, bref de former Na^+ (aq) et Cl^- (aq).

Par contre, dans le cas des sels résultant de l'attaque d'un acide faible par une base forte, l'anion dudit sel est la base conjuguée de l'acide faible engagé. En solution dans l'eau, ladite base conjuguée va subir une hydrolyse. Ainsi, par exemple, s'il s'agit de la présence d'éthanoate de sodium, il y aura apparition, dans la solution aqueuse, de cations sodium et d'anions éthanoate. Ces derniers subissent une hydrolyse, c'est-à-dire qu'ils réagissent avec l'eau:



La solution sera donc basique, avec :

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (6.19)$$

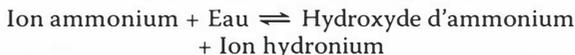
Cette équation nous permet de calculer le pH des solutions de sels d'acide faible et de base forte (voir appendice, démonstration 6.6) :

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{eau}} - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log_{10} C \quad (6.20)$$

Habituellement, on ne trouve dans les tables que la valeur du $\text{p}K_a$ de l'acide parental. En pareil cas, on calcule le pH du sel en se basant sur une autre formule équivalente :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{eau}} + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log_{10} C \quad (6.21)$$

Enfin, dans le cas des sels résultant de l'attaque d'une base faible par un acide fort, le cation dudit sel est l'acide conjugué de la base faible engagée. En solution dans l'eau, ledit acide conjugué va subir une hydrolyse. Ainsi, par exemple, s'il s'agit de la présence de chlorure d'ammonium, il y aura apparition, dans la solution aqueuse, d'anions chlorure et de cations ammonium. Ces derniers subissent une hydrolyse :



La solution sera donc acide, avec :

$$K_a = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (6.23)$$

Cette équation nous permet de calculer le pH des solutions de sels de base faible et d'acide fort (voir appendice, démonstration 6.7) :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log_{10} C \quad (6.24)$$

Si on ne trouve dans les tables que la valeur du $\text{p}K_b$ de la base parentale, on calcule alors le pH du sel en se basant sur une autre formule équivalente :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{eau}} - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log_{10} C \quad (6.25)$$

Pour un sel d'acide faible et de base forte, $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{eau}} + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log_{10} C$

Pour un sel de base faible et d'acide fort, $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log_{10} C$

Exemple raisonné 6.6

Quel serait le pH d'une solution de propanoate de sodium, sachant que ladite solution contient 0,1 mol de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ par dm^3 ? Le $\text{p}K_a$ de l'acide propanoïque vaut 4,87.

Réponse

On se réfère à l'équation 6.21 :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{eau}} + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log_{10} C \\ &= \frac{1}{2} (14) + \frac{1}{2} (4,87) + \frac{1}{2} \log_{10} 0,1 \\ &= 7 + 2,435 + (-0,5) \\ &= 8,94 \end{aligned}$$

Exemple raisonné 6.7

Quel serait le pH d'une solution de chlorure de triéthylammonium, sachant que ladite solution contient 0,002 mol de $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ par dm^3 ? Le $\text{p}K_a$ de l'ion triéthylammonium vaut 10,76.

Réponse

On se réfère à l'équation 6.24:

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log_{10} C \\ &= \frac{1}{2} (10,76) - \frac{1}{2} \log_{10} 0,002 \\ &= 5,38 - (-1,35) \\ &= 6,73\end{aligned}$$

Question 6.7

Quel serait le pH d'une solution de méthanoate de sodium, sachant que ladite solution contient 0,02 mol de HCOONa par dm^3 ? Le $\text{p}K_a$ de l'acide méthanoïque vaut 3,75.

Question 6.8

Quel serait le pH d'une solution de chlorure de diéthylammonium, sachant que ladite solution contient 0,01 mol de $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ par dm^3 ? Le $\text{p}K_a$ de l'ion diéthylammonium vaut 10,99.

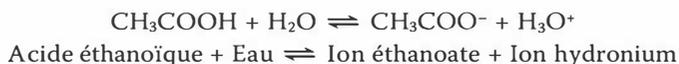
6.12 Les mélanges tampons

Le bon fonctionnement de nombreux mécanismes réactionnels en biochimie dépend du pH de la solution. Ceci est particulièrement vrai pour les réactions enzymatiques, parce que l'activité d'une enzyme varie en fonction de l'état de protonation des résidus des acides aminés impliqués dans le processus catalytique (chapitre 11). Or, précisément, l'état de protonation dépend des variations du pH. Il est, dès lors, fort important que le pH soit étroitement contrôlé tant dans les cellules vivantes que dans les fioles du laboratoire. Cette mainmise du pH est assurée par l'emploi de mélanges tampons.

Un mélange tampon empêche le pH de changer à la suite de l'ajout d'une petite quantité d'acide ou de base. Ces mélanges sont donc mis à profit lorsqu'il est vital de maintenir le pH constant.

Un mélange tampon est une solution dans laquelle coexistent un acide (ou une base) faible et le sel correspondant dudit acide (ou de ladite base) avec une base forte (ou un acide fort). En guise d'exemple de mélange tampon classique, citons la solution dans laquelle se trouvent mélangés de l'acide éthanoïque (un acide faible) et de l'éthanoate de sodium (un sel d'acide faible, l'acide éthanoïque, et de base forte, l'hydroxyde de sodium). Dans une telle solution, l'état d'ionisation des divers composants correspond à ce qui suit.

En ce qui concerne l'acide éthanoïque,



En ce qui concerne l'éthanoate,



En fait, dans cette solution mixte, la présence des ions éthanoate en provenance du sel bloque complètement l'ionisation de l'acide éthanoïque.

Imaginons ce qui devrait se passer si on ajoutait des ions hydrogène (c'est-à-dire un acide fort) à ce mélange. Les ions hydrogène chercheront immédiatement à s'associer aux ions éthanoate de manière à générer davantage d'acide éthanoïque non dissocié. Bref, la concentration des ions hydrogène dans la solution ne changera pas.

Si, d'autre part, on ajoutait des ions hydroxyde (c'est-à-dire une base forte) à ce mélange, ceux-ci s'associeraient immédiatement aux quelques ions hydrogène présents. La disparition de ces ions hydrogène oblige l'acide éthanoïque à se dissocier davantage, de manière à compenser les ions hydrogène consommés. Bref, le mélange tampon résiste aux modifications imposées de sa concentration en ions hydrogène.

6.13 Le calcul du pH des mélanges tampons

Comme cela a déjà été signalé ci-avant, la présence d'anions éthanoate bloque l'ionisation de l'acide éthanoïque. De ce fait, la concentration de l'acide éthanoïque dans le mélange tampon est pratiquement égale à la concentration de l'acide éthanoïque introduit au départ dans la solution, c'est-à-dire que

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{acide}]_0,$$

où $[\text{acide}]_0$ est la concentration de l'acide introduit lors de la préparation du mélange tampon.

Pour la même raison, la concentration effective de l'anion éthanoate est quasi identique à la concentration de l'éthanoate de sodium introduit au départ dans la solution, c'est-à-dire que :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{sel}]_0,$$

où $[\text{sel}]_0$ est la concentration du sel introduit lors de la préparation du mélange tampon.

On peut démontrer que le pH d'un tel mélange tampon se calcule grâce à la formule de Henderson-Hasselbalch (voir appendice, démonstration 6.8) :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{espèce déprotonnée}]}{[\text{espèce protonnée}]}$$

Pour les tampons acides,

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{sel}]_0}{[\text{acide}]_0}$$

Pour les tampons basiques,

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log_{10} \frac{[\text{sel}]_0}{[\text{base}]_0}$$

Exemple raisonné 6.8

Un mélange tampon a été préparé en ajoutant 200 cm³ d'une solution d'acide éthanoïque 0,15 M à 100 cm³ d'une solution d'éthanoate de sodium 0,15 M. Quel est le pH de ce mélange tampon ? Le p*K*_a de l'acide éthanoïque vaut 4,75.

Réponse

Il est impératif de comprendre qu'en mélangeant les deux solutions, on a réalisé une dilution se répercutant sur les concentrations des deux solutés.

Volume final du mélange = 300 cm³

Concentration de l'acide éthanoïque dans le mélange = $\frac{200}{300} \times 0,15 = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$

Concentration de l'éthanoate de sodium dans le mélange = $\frac{100}{300} \times 0,15 = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$

Il suffit ensuite d'appliquer l'équation de Henderson-Hasselbalch :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{sel}]_0}{[\text{acide}]_0} \\ &= 4,75 + \log_{10} \frac{0,05}{0,10} \\ &= 4,75 + (-0,30) \\ &= 4,45 \end{aligned}$$

Exemple raisonné 6.9

Le *tris* est une base faible qui intervient régulièrement dans la préparation de mélanges tampons en biochimie. Le nom complet de cette substance est *tris*-(hydroxyméthyl)aminométhane, avec un p*K*_a valant 8,08. On désire préparer 500 cm³ d'un tampon de pH 8,2 et on dispose de d'une solution de *tris* 0,2 M. Quel volume d'une solution d'acide chlorhydrique 2,0 M doit-on ajouter à quel volume de *tris* pour obtenir le mélange tampon voulu ?

Réponse

La première étape consiste à déterminer le rapport opportun des concentrations de sel et de base pour obtenir le pH voulu. Pour ce faire, on applique l'équation de Henderson-Hasselbalch propre à un tampon d'une base faible avec son sel :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a - \log_{10} \frac{[\text{sel}]}{[\text{base}]} \\ 8,2 &= 8,08 - \log_{10} \frac{[\text{sel}]}{[\text{base}]} \\ \log_{10} \frac{[\text{sel}]}{[\text{base}]} &= 8,08 - 8,2 \end{aligned}$$

$$= -0,12$$

$$\frac{[\text{sel}]_0}{[\text{base}]_0} = 0,76$$

Désignons par V le volume (en dm^3) de *tris* 0,2 M qu'il faudra engager.

Désignons par V' le volume (en dm^3) de HCl 2,0 M qu'il faudra ajouter, avec $V + V' = 0,500 \text{ dm}^3$.

On dispose ainsi de $0,2 \times V$ mol de *tris* et de $2,0 \times V'$ mol de HCl, cette dernière quantité devant être limitative, c'est-à-dire inférieure aux $0,2 V$ mol de *tris*, afin qu'il subsiste du *tris* en excès, à côté du sel formé. Les $2,0 V'$ mol de HCl réagissent alors avec une quantité équivalente de *tris*, ce qui fournit $2,0 V'$ mol du sel correspondant, en l'occurrence du chlorhydrate de *tris*. La quantité excédentaire de *tris* non protonné représente donc $(0,2 V - 2,0 V')$ mol.

Pour obtenir le pH voulu avec ce mélange tampon, il faut que le rapport $[\text{sel}]/[\text{base}]$, c'est-à-dire $2,0 V'/0,500$ divisé par $(0,2 V - 2,0 V')/0,500$ égale 0,76. Par ailleurs, il faut que $V + V' = 0,500$. Ce système de deux équations à deux inconnues fournit, comme solutions, $V = 0,4793$ et $V' = 0,0207$.

Dès lors, pour obtenir les 500 cm^3 de tampon à pH 8,2, il faudra ajouter $20,7 \text{ cm}^3$ d'acide chlorhydrique 2,0 M à $479,3 \text{ cm}^3$ de *tris* 0,2 M.

Question 6.9

Un mélange tampon est préparé en ajoutant 200 cm^3 d'acide éthanoïque 0,2 M à 300 cm^3 d'éthanoate de sodium 0,15 M. Quel sera le pH de ce mélange ? Le $\text{p}K_a$ de l'acide éthanoïque vaut 4,75.

Question 6.10

On désire préparer 1.000 cm^3 d'un tampon de *tris* à pH 8,0. On dispose d'une solution de *tris* 0,5 M et d'une solution d'acide chlorhydrique 1,0 M. Quels volumes respectifs de ces deux solutions faudra-t-il mélanger pour réaliser ce mélange tampon ? Le $\text{p}K_a$ du *tris* vaut 8,08.

Tableau 6.1 Quelques indicateurs classiques avec leurs couleurs de virage

Nom	Forme protonnée	Forme neutre	Forme déprotonnée	Zone de virage
Méthylorange	Rouge	Orange	Jaune	2,1-4,4
Rouge de méthyle	Rouge	Orange	Jaune	4,1-6,3
Bleu de bromothymol	Jaune	Vert	Bleu	6,0-7,6
Rouge de crésol	Jaune	Orange	Rouge	7,2-8,8
Phénolphthaléine	Incolore	Rose	Rouge	8,3-10,0
Rouge d'alizarine	Jaune	Orange	Rouge	10,1-12,0

6.14 Les indicateurs

Certaines molécules de pigments ont la particularité de changer de couleur selon que celles-ci sont protonnées ou non. De telles substances sont appelées des **indicateurs**, parce qu'elles permettent de savoir si on se trouve en milieu acide ou basique. Les indicateurs les plus courants sont répertoriés dans le tableau 6.1, avec la couleur qui y correspond à pH acide, neutre ou basique. La zone de virage est également mentionnée.

Ainsi, par exemple, le méthylorange est rouge en dessous de pH 2,1, orange entre pH 2,1 et 4,4 et jaune au-dessus de pH 4,4.

On aura remarqué que les indicateurs sont caractérisés par des zones de virage qui leur sont propres.

On trouve dans le commerce un indicateur universel, qui consiste en un mélange particulier de divers pigments. Celui-ci répond aux variations de pH, grosso modo dans la zone s'étendant de 1 à 12, en laissant entrevoir une gamme continue de couleurs différentes. Avec cet indicateur spécial, il est possible d'estimer le pH d'une solution inconnue en comparant la couleur obtenue à une échelle imprimée sur laquelle les couleurs possibles correspondent à un pH bien déterminé.

6.15 Titrages

Il est très aisé de déterminer la concentration (le titre) d'une solution d'acide en faisant réagir un volume connu de ladite solution acide avec une base forte de concentration connue. En pratique, on se sert d'un indicateur pour voir à quel moment – de l'ajout de la solution basique – l'acide a complètement réagi. Il suffit de noter le volume de la solution basique ajoutée lorsque la couleur de l'indicateur a viré.

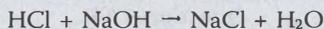
De même, il est possible de déterminer la concentration d'une solution de base en faisant réagir un volume connu de celle-ci avec un acide fort de concentration connue.

Exemple raisonné 6.10

Il a fallu ajouter 31,60 cm³ d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,1000 M pour neutraliser 25,00 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique. Quelle était la concentration de cette solution de HCl ?

Réponse

L'équation correspondant à la neutralisation de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium est :



Celle-ci indique qu'une mole d'hydroxyde de sodium réagit avec une mole d'acide chlorhydrique.

Le nombre de moles d'hydroxyde de sodium qu'il y a dans 31,60 cm³ d'une solution de NaOH 0,1000 M est égal à 0,1000/1.000 × 31,60, c'est-à-dire à 0,00316 moles.

L'équation de neutralisation montre que ces moles de NaOH ont dû exactement réagir avec 0,00316 moles de HCl. Ce nombre de moles d'acide chlorhydrique était présent dans 25,00 cm³ de solution. Dès lors, 1 dm³ de cette solution doit contenir 0,00316/25,00 × 1.000 moles, soit 0,1264 moles de HCl.

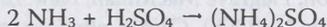
La concentration de la solution d'acide chlorhydrique était donc égale à 0,1264 M.

Exemple raisonné 6.11

Il a fallu ajouter 21,30 cm³ d'une solution d'acide sulfurique 0,2000 M pour neutraliser 25,00 cm³ d'une solution d'ammoniac. Quelle était la concentration de cette solution de NH₃ ?

Réponse

L'équation correspondant à la neutralisation de l'ammoniac par l'acide sulfurique est :



Celle-ci indique qu'une mole d'acide sulfurique réagit avec deux moles d'ammoniac.

Le nombre de moles d'acide sulfurique qu'il y a dans 21,30 cm³ d'une solution de H₂SO₄ 0,2000 M est égal à 0,2000/1.000 × 21,30, c'est-à-dire à 0,00426 moles.

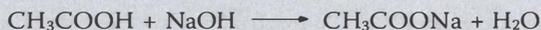
L'équation de neutralisation montre que ces moles de H₂SO₄ ont dû réagir avec un nombre double de moles de NH₃, c'est-à-dire 0,00852 moles. Ce nombre de moles d'ammoniac était présent dans 25,00 cm³ de solution. Dès lors, 1 dm³ de cette solution doit contenir 0,00852/25,00 × 1.000 moles, soit 0,3408 moles de NH₃.

La concentration de la solution ammoniacale était donc égale à 0,3408 M.

Question 6.11

Il a fallu ajouter 18,70 cm³ d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,1000 M pour neutraliser 25,00 cm³ d'une solution d'acide éthanoïque. Quelle était la concentration de cette solution de CH₃COOH ?

L'équation de neutralisation est :

**Question 6.12**

Il a fallu ajouter 15,25 cm³ d'une solution d'acide sulfurique 0,05 M pour neutraliser 25,00 cm³ d'une solution d'hydroxyde de sodium. Quelle était la concentration de cette solution de NaOH ?

Résumé

L'indice d'acidité d'une solution varie en fonction de la concentration en ions hydrogène (hydronium) de celle-ci. Ceci se mesure sur une échelle de pH. Les solutions aqueuses d'acides, de bases et de sels (provenant d'un acide faible et d'une base forte ou d'une base faible et d'un acide fort) modifient le pH en fonction de leur concentration. L'intervention de mélanges tampons permet de maintenir le pH à une valeur voulue, tant dans les solutions employées au laboratoire que chez les organismes vivants. Enfin, il est possible de déterminer la concentration d'une solution d'acide ou de base en effectuant un titrage en présence d'un indicateur adéquat.

Ouvrages de référence

- Lehninger, A.L., Cox, M.M. et Nelson, D.L., (2004), *Principles of Biochemistry*, chapitre 4, 4^e édition, Palgrave MacMillan, New York.
- Atkins, P.W. et de Paula, J., (2008), *Chimie physique*, chapitre 9, 8^e édition, De Boeck, Bruxelles.
- Depovere P., (2006) *Mémento de chimie générale*, 3^e édition, De Boeck, Bruxelles.
- McQuarrie D.A. et Rock P.A., (2001) *Traité de chimie générale*, 2^e édition, De Boeck, Bruxelles.

Questions d'auto-évaluation

- Question 6.13* (a) Écrire une équation montrant comment l'acide méthanoïque, HCOOH, qui est un acide faible, réagit avec l'eau.
- (b) Écrire une équation montrant comment la triméthylamine, N(CH₃)₃, qui est une base faible, réagit avec l'eau.

- Question 6.14* (a) Calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 0,15 M.
 (b) Calculer le pH d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) 0,01 M.
- Question 6.15* (a) Calculer le pH d'une solution de phénol 0,05 M. Le phénol, C_6H_5OH , est un acide faible dont le pK_a vaut 9,89.
 (b) Calculer le pH d'une solution de triéthylamine 0,1 M. La triéthylamine, $(C_2H_5)_3N$, est une base faible. Le pK_a de l'ion triéthylammonium est égal à 10,76.
- Question 6.16* (a) Quel serait le pH d'une solution d'un sel, en l'occurrence du propanoate de sodium 0,25 M ? Le pK_a de l'acide propanoïque, C_2H_5COOH , est égal à 4,87.
 (b) Quel serait le pH d'une solution d'un sel, en l'occurrence du chlorure de méthylammonium 0,025 M ? Le pK_a de l'ion méthylammonium, $CH_3NH_3^+$, est égal à 10,66.
- Question 6.17* On désire préparer 100 cm^3 d'un mélange tampon de pH 4,50. On dispose d'une solution d'acide éthanoïque 0,2 M. Le pK_a de l'acide éthanoïque vaut 4,75.
 (a) Combien de moles d'éthanoate de sodium doit-on ajouter à cette solution pour obtenir le pH voulu ?
 (b) Combien de grammes cela représente-t-il ?
- Question 6.18* En vue de réaliser une expérience, un biologiste a besoin de 500 cm^3 d'un mélange tampon de pH 7,80. Il dispose d'une solution d'ammoniac 0,5 M, ainsi que d'une solution d'acide chlorhydrique 2,0 M. Combien de cm^3 de chacune de ces deux solutions devra-t-il mélanger pour obtenir le pH voulu ? Le pK_a de l'ion ammonium vaut 9,25.
- Question 6.19* Lors d'un titrage, il a fallu ajouter $19,6\text{ cm}^3$ d'une solution de NaOH 0,100 M pour neutraliser $25,00\text{ cm}^3$ d'une solution d'acide éthanoïque. Calculer la concentration de l'acide éthanoïque.

7.1 Introduction

Les gaz jouent un rôle très important dans le monde biologique. La plupart des organismes vivants échangent des gaz avec leur environnement. Ainsi, la photosynthèse chez les plantes vertes implique une fixation de dioxyde de carbone prélevé dans l'atmosphère, accompagnée d'un dégagement d'oxygène qui retourne dans l'atmosphère. La respiration aérobie, quant à elle, représente juste l'inverse, à savoir l'absorption d'oxygène et le rejet de dioxyde de carbone. La plupart des processus de respiration anaérobie sont également caractérisés par un rejet de dioxyde de carbone dans l'air. À côté de ces deux gaz, l'azote est indispensable aux organismes vivants, et cependant seules quelques rares espèces sont capables de le fixer directement à partir de l'atmosphère.

7.2 La notion de pression

Au contraire des liquides et des solides (voir chapitre 5), dans lesquels les molécules se touchent pratiquement l'une l'autre, les gaz sont constitués de molécules tout à fait séparées qui ne se touchent que lorsqu'elles se heurtent mutuellement. Typiquement, aux températures habituelles, les molécules de gaz se déplacent à des vitesses atteignant quelques centaines de mètres par seconde, alors que la distance qu'elles parcourent entre deux collisions n'est que de l'ordre de 10^{-7} mètre. Ainsi donc, dans un gaz, les molécules s'entrechoquent continuellement, à raison de plusieurs milliards de fois par seconde.

En fait, si ces molécules de gaz se cognent à tout moment l'une l'autre, celles-ci se heurtent également aux parois du récipient qui les contient et avec tout ce qui serait plongé dans ce gaz. Ce bombardement continu par les molécules de gaz correspond à ce que l'on appelle la pression. La pression d'un gaz est mesurée par le quotient de l'intensité de la force exercée par l'aire de la surface, ladite force étant due aux collisions des molécules du gaz avec la surface en question. L'unité SI de pression est le pascal (symb.: Pa). Un pascal équivaut à la pression qui, agissant sur une surface de 1 mètre carré, exerce perpendiculairement à cette surface une force de 1 newton (symb.: N). Bref,

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$$

Diverses autres unités de pression, couramment employées, sont répertoriées dans le tableau ci-dessous:

Unité	Facteur de conversion en pascals
bar	10^5
atmosphère	$1,01325 \times 10^5$
torr	133,3
mm Hg	133,3

7.3 Mesure des pressions

Au laboratoire, la pression exercée par un gaz se mesure habituellement à l'aide d'un manomètre (figure 7.1). Un tel dispositif peut également servir à mesurer la consommation de gaz lors de la respiration d'organismes vivants. Un autre appareil tout aussi ressemblant, qu'on appelle un sphygmomanomètre, permet de mesurer la pression artérielle.

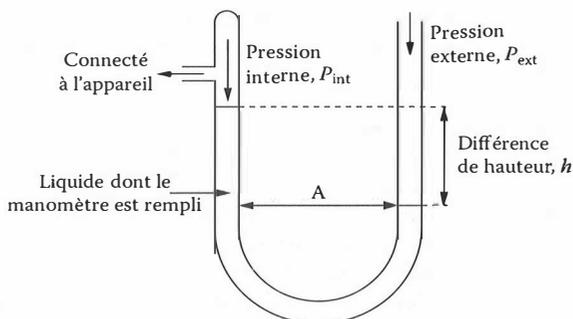


Figure 7.1 Représentation simplifiée d'un manomètre.

Un manomètre est un tube en U qui a été scellé à une de ses extrémités. Ledit tube contient un liquide, lequel est choisi en fonction de l'importance de la pression à mesurer. Si la pression est faible, on peut y mettre de l'eau, tandis que pour mesurer des pressions plus élevées, il faut y placer un liquide beaucoup plus dense, par exemple du mercure. L'extrémité scellée du tube est connectée à l'appareil dont on désire mesurer la pression, tandis que l'autre extrémité du tube en U est ouverte, c'est-à-dire en contact avec l'atmosphère. On constate que dans ce manomètre la colonne de liquide se situe à un niveau supérieur du côté gauche (connecté à l'appareil) par rapport au côté droit (en relation avec l'atmosphère). Ceci signifie que la pression exercée par l'atmosphère sur la colonne de droite est supérieure à celle qu'exerce le gaz de l'appareil sur la colonne de gauche. En d'autres mots, la pression qui règne dans l'appareil est inférieure à la pression atmosphérique.

Cette différence de pression est donc proportionnelle à la différence entre les niveaux du liquide de part et d'autre de ce manomètre. La pression à hauteur de A (niveau du liquide à droite) doit être la même des deux côtés du tube en U, et cela est vrai à n'importe quel niveau lorsque le liquide est en équilibre. À ce niveau A, la pression correspond

à la pression atmosphérique, P_{ext} , dans la branche ouverte du tube, de sorte que c'est aussi la valeur de la pression à ce même niveau dans la branche fermée de gauche. Bref, la pression dans la branche de gauche du tube en U peut être décomposée en deux parties: d'une part, la pression des gaz dans l'appareil, P_{int} , et d'autre part, la pression exercée par la colonne de liquide sur une hauteur h .

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} + P_{\text{colonne de liquide}}$$

La pression exercée par la colonne de liquide, $P_{\text{colonne de liquide}}$, est donnée par:

$$P_{\text{colonne de liquide}} = \rho gh, \quad (7.1)$$

où ρ est la masse volumique du liquide et g est l'accélération due à la gravité. Il vient dès lors:

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} + \rho gh \quad (7.2)$$

$$P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} - \rho gh \quad (7.3)$$

Si le liquide dans le bras ouvert du manomètre se situait à un niveau supérieur par rapport au liquide du bras de gauche, on aurait:

$$P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + \rho gh$$

Exemple raisonné 7.1

Une souris a été placée sous une cloche de verre remplie d'air, laquelle cloche était connectée à un manomètre contenant du mercure. Les expérimentateurs ont également déposé auprès de la souris un verre de montre contenant de la chaux sodée. Il s'agit d'une substance qui absorbe le dioxyde de carbone. Après avoir laissé cette souris respirer pendant un certain temps, on constate que le manomètre laisse entrevoir une différence de niveaux égale à 5,3 cm, avec le ménisque du bras ouvert situé plus haut que celui du bras fermé. Sachant qu'au moment de l'expérience, la pression atmosphérique valait $1,02 \times 10^5$ Pa, quelle était la pression dans l'appareil? La masse volumique du mercure est égale à $13,5 \text{ g cm}^{-3}$ et l'accélération due à la gravité vaut $9,81 \text{ m s}^{-2}$.

Réponse

Toutes les unités doivent être préalablement converties en unités SI.

$$\text{Masse volumique du mercure} = 13,5 \text{ g cm}^{-3}$$

$$1.000 \text{ g} = 1 \text{ kg}$$

$$\text{Masse volumique du mercure} = 13,5/1.000 \text{ kg cm}^{-3}$$

$$= 0,0135 \text{ kg cm}^{-3}$$

$$1 \text{ m}^3 = 10^6 \text{ cm}^3$$

$$\text{Masse volumique du mercure} = 0,0135 \times 10^6 \text{ kg m}^{-3}$$

$$= 13.500 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\text{Différence de hauteur des colonnes de mercure} = 5,3 \text{ cm}$$

$$1 \text{ m} = 100 \text{ cm}$$

$$\text{Différence de hauteur} = 5,3/100 \text{ m}$$

$$= 0,053 \text{ m}$$

Étant donné que le ménisque du mercure est situé plus haut dans la colonne ouverte que dans l'autre, on fait intervenir l'équation suivante :

$$P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + \rho gh$$

En introduisant dans cette expression les valeurs ad hoc, on obtient :

$$\begin{aligned} P_{\text{int}} &= 1,02 \times 10^5 + (13.500 \times 9,81 \times 0,053) \text{ Pa} \\ &= 1,02 \times 10^5 + 7.019 \text{ Pa} \\ &= 1,09 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

Question 7.1

Lors d'une expérience au cours de laquelle des cellules de levure sont amenées à respirer de manière anaérobie, un manomètre rempli de mercure accuse une différence des niveaux de ce liquide égale à 12,7 cm. Le ménisque du mercure est situé plus bas dans la colonne ouverte que dans celle qui est fermée. Sachant qu'au moment de l'expérience, la pression atmosphérique valait $1,01 \times 10^5$ Pa, quelle devait être la pression dans l'appareil ?

La masse volumique du mercure est égale à $13,5 \text{ g cm}^{-3}$ et l'accélération due à la gravité vaut $9,81 \text{ m s}^{-2}$.

7.4 Loi générale des gaz parfaits

Un gaz parfait est un gaz dans lequel les molécules n'exercent aucune interaction, sauf lorsqu'elles se heurtent. Dans un tel gaz, il ne peut y avoir de forces attractives à longue distance, c'est-à-dire que les molécules ne peuvent pas, par exemple, être sollicitées par des forces de dipôle à dipôle. Aux pressions habituelles, plusieurs gaz, tels l'oxygène, l'azote et l'hydrogène, remplissent assez précisément ces conditions. La plupart des autres gaz s'écartent quelque peu du caractère idéal. Dans bon nombre de situations rencontrées avec les systèmes biologiques, en général caractérisées par des températures supérieures à 273 K sous la pression atmosphérique, on peut assimiler les gaz à des gaz parfaits.

Si on comprime une masse donnée d'un gaz de manière à ce que celle-ci occupe un volume moindre, il doit nécessairement y avoir davantage de molécules dans chaque unité de volume de ce gaz. Dès lors, le nombre de collisions qui se produiront chaque seconde entre ces molécules devra également augmenter, et il en sera donc de même pour la pression³. Si, maintenant, on augmente la température d'une masse donnée de gaz, cela revient à augmenter la vitesse moyenne des molécules, et ceci aura aussi pour effet d'augmenter la pression, puisqu'à cette température plus élevée, chaque molécule se cognera, en moyenne plus violemment⁴. Enfin, il est bien connu que si on chauffe à pression constante une masse donnée de gaz, le volume de ladite masse augmente⁵. Finalement, tout ceci revient à dire qu'il existe, pour

3. Loi de compressibilité des gaz, due à Boyle et Mariotte, *N.d.Tr.*

4. Loi de Charles, *N.d.Tr.*

5. Loi de dilatation des gaz, due à Gay-Lussac, *N.d.Tr.*

la plupart des gaz, une relation simple entre la pression, le volume et la température, pour autant qu'il s'agisse d'une masse bien déterminée de ceux-ci. En l'occurrence, cette relation est :

$$\frac{PV}{T} = \text{constante}$$

où P est la pression du gaz exprimée en pascals, V est le volume en m^3 et T est la température en kelvins.

Cette équation est souvent écrite sous la forme suivante :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (7.4)$$

où les indices 1 et 2 se réfèrent à deux états différents du gaz considéré. Dans ce genre d'équation, les unités de pression et de volume peuvent être quelconques, pourvu que les mêmes unités soient employées des deux côtés de celle-ci, étant donné qu'elles se simplifient. Par contre, la température doit nécessairement être exprimée en kelvins.

Exemple raisonné 7.2

On a pu mesurer qu'un gaz exerçait une pression de $9,76 \times 10^5$ Pa, alors qu'il occupait un volume de $0,035 \text{ m}^3$ à une température de 276 K. Si le volume de celui-ci est réduit à $0,0035 \text{ m}^3$ et si sa température est augmentée jusqu'à 350 K, quelle en sera la pression ?

Réponse

En introduisant dans l'équation 7.4

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

les valeurs appropriées, on obtient :

$$\frac{9,76 \times 10^5 \times 0,035}{276} = \frac{P_2 \times 0,0035}{350}$$

$$123,8 = \frac{P_2 \times 0,0035}{350}$$

$$P_2 = \frac{123,8 \times 350}{0,0035}$$

$$P_2 = 1,24 \times 10^7 \text{ Pa}$$

La pression va donc augmenter jusqu'à $1,24 \times 10^7$ Pa

Exemple raisonné 7.3

Le volume d'un gaz a été augmenté de $2,5 \text{ dm}^3$ à $12,5 \text{ dm}^3$. Mais on désire en outre que la pression de ce gaz diminue de 1 atm à 0,5 atm. Si la température valait au départ 298 K, quelle devrait être la nouvelle température ?

Réponse

En introduisant dans l'équation 7.4

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

les valeurs appropriées, on obtient :

$$\frac{1 \times 2,5}{298} = \frac{0,5 \times 12,5}{T_2}$$

$$8,39 \times 10^{-3} = \frac{6,25}{T_2}$$

$$8,39 \times 10^{-3} \times T_2 = 6,25$$

$$T_2 = \frac{6,25}{8,39 \times 10^{-3}} \text{ K}$$

$$= 745 \text{ K}$$

En vue de satisfaire aux conditions demandées, il faut augmenter la température jusqu'à 745 K.

Question 7.2

Un gaz occupe un volume de 10,0 dm³ à 308 K sous 1 atmosphère. Quel volume occupera-t-il si la température s'élève à 500 K et si la pression chute à 0,1 atm ?

Question 7.3

Un gaz à 550 K occupe un volume de 1,5 m³ sous 1,25 bar. Si la pression est maintenue constante alors que le volume dudit gaz est diminué jusqu'à 0,5 m³, quelle sera la nouvelle température de ce gaz ?

Une autre formulation de la loi des gaz parfaits permet de calculer la pression, la température, ou encore le volume d'un gaz sans qu'il faille connaître ces paramètres dans un ensemble différent de conditions. Des relations présentées ci-avant, il vient :

$$\frac{PV}{T} = \text{constante}$$

Il se fait que la valeur de la constante pour cette équation dépend du nombre de moles du gaz présent et de la constante molaire des gaz, R :

$$\frac{PV}{T} = nR$$

où n est le nombre de moles du gaz présent et R correspond à 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹. Lorsqu'on se sert de cette équation, toutes les valeurs doivent être exprimées en unités SI. Ladite équation est souvent plutôt présentée comme suit :

$$PV = nRT \quad (7.5)$$

Exemple raisonné 7.4

Quel volume occuperait 1 mole de gaz à la température de 298 K et sous une pression de 1 atm ?

Réponse

Il faut, en premier lieu, convertir toutes les valeurs en unités SI.

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

On fait ensuite appel à l'équation 7.5,

$$PV = nRT,$$

dans laquelle on introduit les valeurs ad hoc :

$$1,01325 \times 10^5 \times V = 1 \times 8,314 \times 298$$

$$= 2.477,6$$

$$V = \frac{2.477,6}{1,01325 \times 10^5}$$

$$= 0,02445 \text{ m}^3$$

$$1 \text{ m}^3 = 1.000 \text{ dm}^3$$

$$V = 0,02445 \times 1.000 \text{ dm}^3$$

$$= 24,45 \text{ dm}^3$$

Exemple raisonné 7.5

Quelle pression exerceraient 3 moles de gaz à une température de 310 K dans un volume de 90 dm³ ?

Réponse

Il faut, en premier lieu, convertir toutes les valeurs en unités SI.

$$1 \text{ m}^3 = 1.000 \text{ dm}^3$$

$$90 \text{ dm}^3 = 90/1.000 \text{ m}^3$$

$$= 0,09 \text{ m}^3$$

On fait ensuite appel à l'équation 7.5,

$$PV = nRT,$$

dans laquelle on introduit les valeurs ad hoc :

$$P \times 0,09 = 3 \times 8,314 \times 310$$

$$= 7.732,0$$

$$P = \frac{7.732,0}{0,09} \text{ Pa}$$

$$= 8,59 \times 10^4 \text{ Pa}$$

Question 7.4

Quel volume occuperait 0,4 mole d'un gaz à la température de 300 K et sous une pression de 1 atm ?

Question 7.5

Quelle serait la température de 4,5 moles d'un gaz à la pression de 10^6 Pa, sachant qu'il occupe un volume de 100 dm^3 ?

7.5 La notion de pression partielle

Habituellement, dans les systèmes biologiques, on s'intéresse à des mélanges de gaz tels que l'air ou à des mélanges quelque peu différents, comme ce qui se trouve dans les poumons des animaux ou dans les feuilles des plantes. Dans ces mélanges, les divers types de gaz contribuent chacun, d'après leur fraction molaire, à la pression totale de l'ensemble. Ces contributions des divers gaz s'appellent les pressions partielles des gaz en question. Pour un mélange donné, la somme des pressions partielles de chacun des gaz constitutifs doit être égale à la pression totale du système :

$$P_A + P_B + P_C + \dots = P_{\text{tot}},$$

où P_A, P_B, P_C etc. représentent, respectivement, les pressions partielles des gaz A, B, C etc. et où P_{tot} est la pression totale du mélange.

La loi de Dalton stipule que la pression partielle exercée par un gaz dans un mélange est la même que celle qu'exercerait ce gaz s'il occupait seul le volume total du mélange.

Considérons un mélange de gaz dans lequel intervient notamment un gaz A. En appliquant la loi des gaz parfaits sous la forme de l'équation 7.5 à A ainsi qu'à l'ensemble du mélange, on obtient :

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_{\text{tot}} V = n_{\text{tot}} RT$$

où P_A représente la pression partielle du gaz A et où P_{tot} est la pression totale du mélange. Quant à n_A et n_{tot} , il s'agit, respectivement, du nombre de moles de A et du nombre total de moles dans le mélange. Le volume et la température sont les mêmes pour A et pour l'ensemble du mélange. En divisant membre à membre l'équation du haut par celle du bas, il vient :

$$\frac{P_A}{P_{\text{tot}}} = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}}$$

Exprimée en mots, cette équation indique que, pour un mélange, la contribution à la pression totale de la pression partielle d'un gaz est égale au nombre de moles dudit gaz divisé par le nombre total de moles présentes⁶.

.....
6. Ce qu'on appelle la fraction molaire, *N.d.T.*

Exemple raisonné 7.6

On a pu mesurer que la pression partielle du dioxyde de carbone dans l'air exhalé par un individu valait $5,32 \times 10^3$ Pa. Si la pression totale valait $1,01 \times 10^5$ Pa, calculer le pourcentage en volume du dioxyde de carbone dans l'air exhalé.

Réponse

En introduisant dans l'équation

$$\frac{P_A}{P_{\text{tot}}} = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}}$$

les valeurs ad hoc, on a :

$$\begin{aligned} \frac{5,32 \times 10^3}{1,01 \times 10^5} &= \frac{n_A}{n_{\text{tot}}} \\ &= 0,0527 \end{aligned}$$

Étant donné que des nombres identiques de moles de n'importe quels gaz parfaits occupent le même volume dans les mêmes conditions de température et de pression, ce nombre est la portion du volume total qui est occupée par le dioxyde de carbone.

Le pourcentage en volume du dioxyde de carbone est donc $0,0527 \times 100$, c'est-à-dire 5,27 %.

Question 7.6

Dans le même échantillon d'air exhalé, on a pu mesurer que la pression partielle de l'oxygène valait $1,29 \times 10^4$ Pa. Quel est le pourcentage en volume de l'oxygène dans l'air exhalé ?

7.6 La solubilité des gaz

La solubilisation de l'oxygène dans l'eau est indispensable dans le cadre de la survie des organismes aquatiques qui respirent d'une façon ou d'une autre, puisque ceux-ci doivent nécessairement extraire cet oxygène dissous. En fait, la respiration des organismes non aquatiques dépend, elle aussi, de la solubilité des gaz dans l'eau, étant donné que des échanges gazeux se produisent au niveau des sécrétions aqueuses de l'épithélium pulmonaire.

La solubilité d'un gaz dans un solvant quelconque dépend de la pression partielle dudit gaz ainsi que de la température du solvant.

La loi de Henry stipule que la masse d'un gaz déterminé qui pourra se dissoudre dans un volume précis d'un solvant donné est directement proportionnelle à la pression partielle dudit gaz, pour autant que la température ne soit pas modifiée. Ceci peut être exprimé comme suit :

$$P_A = M_A K_A \quad (7.6)$$

où P_A est la pression partielle du gaz A, M_A en est la molarité dans le solvant considéré et K_A est une constante propre à la combinaison gaz/solvant particulière à la température (constante) considérée.

Exemple raisonné 7.7

Calculer la solubilité de l'oxygène dans de l'eau à 25 °C sous la pression atmosphérique (pression partielle de l'oxygène = $2,12 \times 10^4$ Pa), sachant que K_A vaut, pour l'oxygène à 25 °C, $7,91 \times 10^7$ Pa dm³ mol⁻¹.

Réponse

En substituant dans l'équation 7.6

$$P_A = M_A K_A$$

les valeurs appropriées, on obtient :

$$2,12 \times 10^4 = M_A \times 7,91 \times 10^7$$

$$\begin{aligned} M_A &= \frac{2,12 \times 10^4}{7,91 \times 10^7} \\ &= 2,68 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

À 25 °C, l'eau peut, dès lors, dissoudre $2,68 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³ d'oxygène.

Question 7.7

La pression partielle de l'azote dans l'air sous la pression atmosphérique à 37 °C vaut $8,08 \times 10^4$ Pa. Calculer, en mol dm⁻³, combien d'azote pourra se dissoudre dans l'eau dans ces conditions, sachant que, pour l'azote à 37 °C, K_A vaut $1,38 \times 10^8$ Pa dm³ mol⁻¹.

Question 7.8

Une plongeuse munie d'un scaphandre autonome nage à une profondeur où la pression partielle de l'azote vaut $3,03 \times 10^5$ Pa. Sachant que la température de son sang est de 37 °C et que le plasma sanguin est comparable à de l'eau, calculer, en mol dm⁻³, combien d'azote pourra se dissoudre dans son plasma sanguin.

7.7 La diffusion et l'effusion des gaz

Dans un gaz, pour rappel, les molécules se déplacent de manière rapide et aléatoire. De ce fait, lorsqu'un gaz est introduit dans un volume fermé, celui-ci se dispersera rapidement de manière à remplir l'ensemble de l'enceinte, que celle-ci contienne ou non déjà un gaz ou l'autre. Ceci est dû à un phénomène appelé diffusion (chapitre 5).

La loi de Graham stipule que la vitesse de diffusion d'un gaz est inversement proportionnelle à la racine carrée de sa masse molaire. Ceci pourrait fournir une méthode de détermination de la masse molaire d'un gaz inconnu pour autant que l'on connaisse la vitesse de diffusion d'un gaz de référence dont la masse molaire est connue. Cette approche se base sur l'équation suivante :

$$\frac{D_1}{D_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (7.7)$$

où D_1 et D_2 sont, respectivement, les vitesses de diffusion des gaz 1 et 2 et où M_1 et M_2 en sont les masses molaires.

Habituellement, plutôt que de mesurer des vitesses de diffusion, on se contente de mesurer le temps requis par l'effusion d'un gaz au travers d'un petit trou de l'enceinte. Le temps nécessaire est directement proportionnel à la racine carrée de sa masse molaire. C'est ce qui apparaît dans l'équation 7.8:

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \quad (7.8)$$

Exemple raisonné 7.8

Un échantillon du gaz produit par une culture de plantes adventices aquatiques a été prélevé et on l'a laissé s'effuser au travers d'un petit trou. Ce processus a duré 586 secondes. Dans les mêmes conditions, un échantillon de dioxyde de carbone, de masse molaire 44, a mis 687 secondes pour s'effuser hors du même trou. Quelle est la masse molaire du gaz produit par les plantes adventices aquatiques ? D'après vos connaissances biochimiques, de quel gaz pourrait-il s'agir ?

Réponse

Il suffit d'insérer dans l'équation

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}},$$

les valeurs appropriées:

$$\frac{586}{687} = \sqrt{\frac{M_1}{44}}$$

$$0,853 = \sqrt{\frac{M_1}{44}}$$

$$(0,853)^2 = \frac{M_1}{44}$$

$$\begin{aligned} M_1 &= 44 \times (0,853)^2 \text{ g mol}^{-1} \\ &= 32 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

Il est fort probable que ce gaz soit de l'oxygène, résultant de la photosynthèse effectuée par ces plantes adventices aquatiques.

Question 7.9

Un certain volume d'un gaz inconnu a été recueilli au fond d'un lac pollué. Il a fallu 345 secondes pour qu'un échantillon de ce gaz s'échappe par effusion via un petit trou. Dans les mêmes conditions, un volume identique d'azote a mis 313 secondes pour s'échapper par effusion. Quelle était la masse molaire du gaz inconnu ?

Résumé

Les molécules de gaz exercent une pression sur les objets lorsqu'elles entrent en collision avec ceux-ci. Cette pression peut être mesurée à l'aide d'un manomètre.

Il existe une relation simple entre la pression, la température et le volume d'un gaz idéal, laquelle est donnée par la loi des gaz parfaits. Dans la plupart des situations propres à la biologie, on peut assimiler tous les gaz à des gaz parfaits.

Dans le cas d'un mélange de plusieurs gaz, chacun se comporte en fait comme s'il occupait seul le volume entier du mélange. La pression partielle que chaque gaz exerce individuellement est proportionnelle au nombre de moles du gaz considéré dans le mélange. Quant à la solubilité d'un gaz dans un solvant particulier, elle dépend de la pression partielle dudit gaz et de la température.

Le mouvement aléatoire des molécules gazeuses est à l'origine du phénomène de diffusion. La mesure de la vitesse de diffusion (et aussi plutôt d'effusion) peut servir à estimer la masse molaire de gaz inconnus.

Ouvrages de référence

- Atkins, P.W. et de Paula, J., (2008), *Chimie physique*, chapitre 9, 8^e édition, De Boeck, Bruxelles.
- Depovere P., (2006) *Mémento de chimie générale*, 3^e édition, De Boeck, Bruxelles.
- McQuarrie D.A. et Rock P.A., (2001) *Traité de chimie générale*, 2^e édition, De Boeck, Bruxelles.

Questions d'auto-évaluation

Question 7.10 Des mesures ont été effectuées lors de la respiration aérobie de levures placées dans une enceinte fermée et raccordée à un manomètre rempli de mercure. La respiration aérobie desdites cellules de levure, immergées dans un bécher contenant une solution de glucose, correspond à la réaction globale que voici :



Aucune modification de la pression ne fut observée. Après un certain temps, un autre bécher a été introduit dans l'enceinte fermée, lequel était rempli d'hydroxyde de potassium en vue d'absorber le dioxyde de carbone. Dès cet instant, le manomètre mit en évidence des variations de pression. Après 20 minutes, la différence entre les ménisques de mercure dans les deux branches du manomètre atteignait 3,8 cm, le niveau étant plus bas dans la branche ouverte.

(a) Pourquoi, au départ, aucun changement de pression n'est-il observé ?

- (b) Calculer la variation de pression dans l'appareil à la fin de l'expérience, sachant que la pression atmosphérique valait $1,01 \times 10^5$ Pa, que la masse volumique du mercure est égale à $1,35 \times 10^4$ kg m⁻³ et que g vaut $9,81$ m s⁻².

Question 7.11 Un ballon, dont le volume valait $3,2$ dm³ sous la pression atmosphérique ($1,02 \times 10^5$ Pa), a été placé dans une chambre étanche à l'air et dont la température était maintenue fixe grâce à un thermostat. À l'aide d'une pompe à vide, de l'air a été progressivement évacué de la chambre et on constata qu'à une pression de $0,75 \times 10^5$ Pa, le ballon éclatait. Quel était le volume du ballon lorsqu'il a éclaté ?

Question 7.12 Une serre où sont cultivées des plantes sous atmosphère contrôlée est ventilée par un mélange de gaz contenant 90 % d'azote et 10 % de dioxyde de carbone sous une pression atmosphérique égale à $1,02 \times 10^5$ Pa. Quelle est la pression exercée par le dioxyde de carbone dans cette serre ?

Question 7.13 On a laissé un échantillon de gaz produit par des bactéries issues de sources sulfureuses s'effuser au travers d'un petit trou. Ledit gaz a mis 247 s pour s'effuser, alors que, dans les mêmes conditions, un échantillon d'azote a mis 224 s.

- (a) Calculer la masse molaire du gaz inconnu.
(b) Étant donné que ce gaz contient probablement du soufre, proposer une formule vraisemblable pour ce gaz généré par ces bactéries sulfureuses.

Composés carbonés aliphatiques

8

8.1 Introduction

Le carbone est un élément exceptionnel. Tout atome de carbone présente en effet la propriété insolite de former de solides liaisons covalentes avec d'autres atomes de carbone. C'est sur cette seule caractéristique que repose l'ensemble de la chimie organique qui, de fait, résulte de la formation de chaînes et de cycles les plus divers, toutes structures comprenant des atomes de carbones rattachés les uns aux autres. De nombreuses biomolécules sont précisément des molécules organiques complexes qui se retrouvent dans tous les organismes vivants. Un autre groupe de composés carbonés regroupe des molécules beaucoup plus simples, le plus souvent monocarbonées. Il s'agit de composants importants du monde minéral, du milieu marin et de l'atmosphère. Les organismes vivants se servent de ces substances en guise de source carbonée. Ces deux secteurs de la chimie du carbone sont interconnectés dans l'environnement naturel par ce qu'on appelle le cycle du carbone.

8.2 Molécules simples à base de carbone

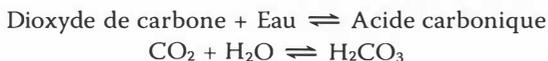
Les restes carbonés de nombreuses plantes et autres animaux sont dispersés en quantités énormes dans la croûte terrestre. Les combustibles fossiles constituent un exemple typique de ces restes. Ces combustibles contiennent principalement du carbone et ce, dans des proportions qui dépendent des antécédents préhistoriques de ceux-ci. Les résidus de ces plantes et animaux morts depuis des millions d'années se sont transformés en ces combustibles, qu'il s'agisse de tourbe, de charbon, de pétrole ou de gaz naturel. Ces divers combustibles sont extraits en vue d'être brûlés pour fournir de la chaleur, ce qui produit accessoirement du dioxyde de carbone. Ce gaz s'échappe dans l'atmosphère et est en partie consommé par les plantes au cours de la photosynthèse qu'elles réalisent. Quant aux minéraux carbonés, tels que la craie, la pierre à chaux ou le marbre, il s'agit essentiellement de carbonate de calcium. Ces matériaux proviennent des coquilles de minuscules organismes marins qui vécurent et périrent en grand nombre. Ces coquilles s'accumulèrent sous forme de sédiments dans les mers peu profondes. Pendant de très longues périodes, ces sédiments furent soumis à des conditions terrestres extrêmes, tant en ce qui concerne la pression que la température, ce qui en a fait les énormes dépôts sédimentaires que nous pouvons observer aujourd'hui.

Les combustibles fossiles constituent une réserve très importante de carbone.

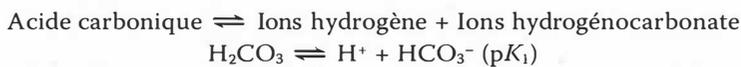
Le carbone fait preuve de sa tétravalence en formant des liaisons covalentes. Le plus souvent, il se lie à de l'oxygène ou à de l'hydrogène.

Une solution de dioxyde de carbone dans de l'eau de pluie constitue un acide faible.

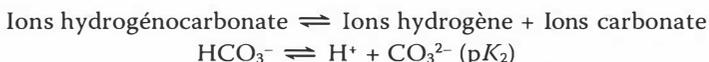
Dans l'atmosphère, la quasi-totalité du carbone se présente sous forme de dioxyde de carbone, lequel se dissout dans l'eau pour donner de l'acide carbonique, selon une réaction qui, par ailleurs, est réversible :



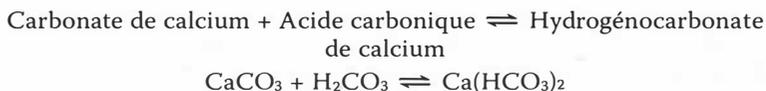
L'acide carbonique n'existe qu'en solution diluée. Cet acide se décompose facilement en dioxyde de carbone et en eau pour peu que l'on chauffe la solution ou qu'on tente de l'évaporer. Quoi qu'il en soit, une telle solution est acide parce que le H_2CO_3 libère de l'hydrogénocarbonate (bicarbonate) et des ions hydrogène selon un processus d'ionisation réversible :



L'hydrogénocarbonate peut s'ioniser davantage, ce qui libère d'autres ions hydrogène ainsi que du carbonate :



L'ampleur de chacune de ces dissociations peut être quantifiée grâce à la constante de dissociation de ces réactions (chapitre 6). Étant donné que la première réaction atteint un état d'avancement bien supérieur à celui de la seconde, le $\text{p}K_1$ doit avoir une valeur plus petite que le $\text{p}K_2$. La faible hydrosolubilité, couplée à la libération concomitante d'ions hydrogène, revêt une importance extrême. Cela signifie que l'eau de pluie constitue un acide faible et, lorsque celle-ci ruisselle sur des roches contenant du carbonate de calcium (CaCO_3 , réputé insoluble), une certaine partie de ce minéral se dissout. À grande échelle, ce processus de dissolution est suffisant pour fournir adéquatement le nutriment essentiel aux plantes – et à la biosphère en général – que constitue le calcium. Ledit calcium se trouve à l'état dissous sous forme d'hydrogénocarbonate (bicarbonate), comme l'indique l'équation chimique suivante :



L'importance du calcium dans la croissance des plantes est reconnue depuis bien longtemps. Pour augmenter les récoltes des terres cultivées, il est classique d'étendre sur celles-ci de la chaux éteinte, car cet apport de calcium maintient la fertilité du sol. Si une telle forme de chaux n'est pas appliquée, au bout de quelques années le rendement des récoltes s'effondre progressivement jusqu'à un niveau très bas. La chaux éteinte est une forme de calcium soluble, facile à l'emploi. On l'obtient en calcinant la pierre à chaux qui, en se décomposant, forme de la chaux vive, c'est-à-dire de l'oxyde de calcium. L'ajout d'eau à la chaux vive fournit de la chaux éteinte ou hydroxyde de calcium.

Les roches à base de carbonate de calcium subissent une légère dissolution par l'eau de pluie.

Question 8.1

Écrire les équations qui correspondent aux réactions de dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau de pluie.

Expliquer comment ces réactions s'impliquent dans la mobilisation du calcium et du carbone à partir de substances minérales comme la craie ou la pierre à chaux.

Ainsi, sur Terre, les gisements de charbon, de pétrole et les sédiments rocheux à base de carbonate de calcium ont, pour origine, des organismes vivants. La mobilisation de ces matériaux, que ce soit en faisant brûler les combustibles fossiles ou lors de la dissolution de roches carbonatées, a pour effet de rendre disponible une nouvelle fois du carbone pour la biosphère. Et les organismes qui consommeront ce carbone finiront eux-mêmes par mourir et se décomposer. Ceci aboutira donc à la formation de sédiments et, en définitive, à de nouveaux dépôts de minéraux contenant du carbone. De la sorte, un cycle a été bouclé, lequel est auto-entretenu par les processus naturels. C'est ce qu'on appelle le **cycle du carbone**. Les quantités de composés carbonés qui interviennent dans ce cycle sont énormes, de sorte que ce cycle est censé rester en parfait équilibre pendant de très longues périodes de temps (figure 8.1).

Le carbone circule entre le monde minéral et la biosphère selon un cycle – dit du carbone – qui lui est propre.

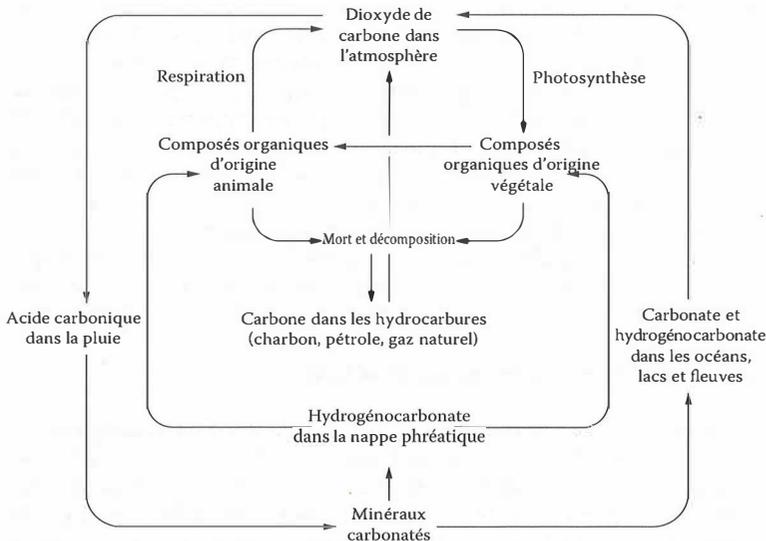


Figure 8.1 Représentation schématique du cycle du carbone.

Question 8.2

Décrire trois mécanismes propres au cycle du carbone grâce auxquels le dioxyde de carbone retourne dans l'atmosphère.

8.3 Les composés organiques

Les molécules organiques sont essentiellement constituées d'atomes de carbone unis l'un à l'autre de manière à former des chaînes, voire des cycles, avec, accessoirement, des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de quelques autres éléments qui y sont attachés. Les composés qui nous intéressent contiennent souvent de longues chaînes carbonées, ainsi que des cycles. Ceci est rendu possible parce que tous ces atomes forment entre eux de solides liaisons. La plupart des autres éléments ne donnent lieu qu'à la formation de faibles liaisons entre leurs atomes. Ainsi, l'énergie de la liaison carbone-carbone vaut 348 kJ mol^{-1} . Ceci est du même ordre de grandeur que l'énergie des liaisons formées entre le carbone et des éléments tels que l'oxygène, l'azote et l'hydrogène : la liaison carbone-oxygène se situe à 360, la liaison carbone-azote à 305 et celle entre le carbone et l'hydrogène est à 412 kJ mol^{-1} . Et il se fait que la structure d'une molécule est d'autant plus stable que les liaisons interatomiques au sein de celle-ci sont dotées d'une énergie élevée. Dans certains cas, une liaison à haute énergie peut, tant chez les animaux que les plantes, faire office de forme de stockage de l'énergie. Les processus vitaux, même pour les micro-organismes les plus simples, nécessitent l'intervention de composés organiques pour assurer la diversité tant du point de vue structural que fonctionnel. Le qualificatif « organique » provient du fait que jadis on supposait que les composés organiques ne pouvaient se former qu'à la suite de l'intervention d'une force vitale, propre aux organismes vivants. En réalité, dès le XIX^e siècle, certains de ces composés¹ furent préparés en laboratoire. De nos jours, le biochimiste de synthèse est parfaitement capable de réaliser une copie fidèle d'un polypeptide naturel, quel qu'en soit la taille et la complexité.

8.4 Les alcanes et les groupes alkyle

Les alcanes sont des hydrocarbures à haute teneur en hydrogène.

Les alcanes, faisant partie de ce qu'on appelle des **hydrocarbures**, ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène. Étant donné que le carbone est tétravalent et que l'hydrogène est monovalent, l'alcane le plus simple correspond à l'hydrocarbure à un atome de carbone flanqué de quatre atomes d'hydrogène. Il s'agit du méthane, CH_4 . Lorsque deux atomes de carbone sont unis l'un à l'autre, chacun de ceux-ci ne peut plus s'adjoindre que trois hydrogènes, ce qui correspond à l'éthane, C_2H_6 . En ajoutant successivement d'autres atomes de carbone, on obtient toute une série d'alcanes. Le membre suivant de cette série d'hydrocarbures est le propane, C_3H_8 . En examinant ces formules molé-

1. Notamment l'urée, *N.d.Tr.*

Tableau 8.1 Noms et formules de quelques alcanes

Nom	Formule moléculaire	Formule de structure abrégée	Formule de structure détaillée
Méthane	CH ₄	CH ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Éthane	C ₂ H ₆	CH ₃ CH ₃	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Propane	C ₃ H ₈	CH ₃ CH ₂ CH ₃	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Butane	C ₄ H ₁₀	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Pentane	C ₅ H ₁₂	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

lares, on se rend compte que l'éthane diffère du méthane par un groupe CH₂ et il en va de même lors du passage de l'éthane au propane. Une série de composés dont les membres diffèrent par un CH₂ est appelée une **série homologue** (tableau 8.1). Ainsi, les alcanes forment une série homologue. On a remarqué que les membres d'une telle série présentent des propriétés chimiques similaires. Les alcanes sont pratiquement inertes, encore qu'ils brûlent facilement à l'air pour donner du dioxyde de carbone et de l'eau, ce qui se traduit par une production de chaleur. On se sert d'alcanes comme combustibles.

Le gaz naturel est pratiquement du méthane à l'état pur. On s'en sert comme combustible à la maison ainsi que dans certaines centrales électriques. Le pétrole, quant à lui, est un mélange de divers alcanes qui est employé, après raffinage, comme carburant pour les véhicules automobiles et autres avions à réaction. La **formule générale** des alcanes est C_nH_{2n+2}, où n est un nombre entier. Étant donné que cette série comprend de très nombreux composés, il a été décidé de les rendre reconnaissables en terminant le nom de ceux-ci avec le même suffixe **-ane**. La première partie du nom fournit une indication quant au nombre d'atomes de carbone que contient la molécule: méth = 1, éth = 2, prop = 3 et but = 4. Ainsi, lorsqu'on nous donne le nom d'un tel genre d'hydrocarbure, on sait qu'il s'agit d'un alcane et on reconnaît le nombre d'atomes de carbone que cet alcane contient. On peut donc, grâce à la formule générale des alcanes, écrire la formule correcte du composé.

Cette représentation ultra-simplifiée de la formule d'un alcane est appelée la **formule moléculaire**. Par exemple, la formule moléculaire de l'éthane est C_2H_6 . Il est toutefois généralement plus utile d'écrire une telle formule de façon plus détaillée, c'est-à-dire d'en donner une **formule de structure**. Le tableau 8.1 reprend les noms et les formules (moléculaires et de structure) des premiers membres de cette série d'hydrocarbures.

Exemple raisonné 8.1

Les formules moléculaires (a) à (f) ci-après correspondent à des hydrocarbures.

- (1) Indiquer lesquelles sont des formules d'alcanes.
- (2) Nommer ces alcanes que vous aurez identifiés.
 - (a) C_3H_6
 - (b) C_4H_{10}
 - (c) C_2H_6
 - (d) C_2H_4
 - (e) C_4H_6
 - (f) C_3H_8

Réponse

- (1) Les alcanes répondent à la formule générale C_nH_{2n+2} . Les exemples qui se conforment à cette formule sont (b), (c) et (f).
- (2) Tous les noms des alcanes se terminent par -ane. Le composé (b) contient quatre atomes de carbone, ce qui correspond au préfixe but- (tableau 8.1). Il s'agit donc d'un butane. Les composés (c) et (f) sont nommés de la même manière, c'est-à-dire éthane et propane.

Question 8.3

Les préfixes pent- et hex- correspondent, respectivement, à cinq et six atomes de carbone. Écrire la formule moléculaire ainsi que la formule de structure abrégée

- (a) du pentane
- (b) de l'hexane

Les groupes alkyle dérivent des alcanes et se retrouvent dans la plupart des biomolécules.

En fait, les alcanes n'interviennent pas vraiment comme tels de manière importante dans les sciences de la vie. Par contre, certaines entités dérivées des alcanes jouent un rôle majeur. Parmi ces entités, on retrouve les **groupes alkyle**. Lorsqu'un atome d'hydrogène est ôté d'un alcane, on obtient un groupe alkyle qui peut être rattaché à une autre molécule. Le groupe alkyle le plus simple est le méthyle, H_3C- , qui résulte de l'enlèvement d'un hydrogène au méthane, CH_4 . Le groupe éthyle, CH_3CH_2- , se forme à partir de l'éthane, CH_3CH_3 . Les groupes

alkyle ont pour formule générale C_nH_{2n+1} , où n est un nombre entier. Tous les groupes alkyle sont nommés de la même façon que les alcanes, sauf que leur nom se termine par le suffixe -yle. Comme toujours, la première partie du nom indique le nombre d'atomes de carbone que contient ledit groupe. Les groupes alkyle mènent rarement une existence indépendante. Ils sont presque toujours liés à d'autres atomes ou groupes d'atomes parce que chaque groupe alkyle dispose d'une valence libre. On retrouve de tels groupes dans pratiquement toutes les biomolécules, comprenant en cela les acides aminés, les protéines, les glucides, les lipides et les acides nucléiques. Bien souvent, des substances similaires ne diffèrent que par la nature des groupes alkyle présents, de sorte qu'il suffit, dans la formule de celles-ci, d'indiquer la localisation desdits groupes alkyle par des R. Lorsque, dans une telle formule, deux groupes alkyle peuvent être différents, il suffit de les représenter par R et R' ou R¹ et R². Dans les pages qui suivront, vous rencontrerez régulièrement des groupes alkyle. Quelques exemples en sont donnés dans le tableau 8.2.

Tableau 8.2 Noms et formules de quelques groupes alkyle

Nom	Formule de structure abrégée	Formule de structure détaillée
Méthyle	CH_3-	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C- \\ \\ H \end{array}$
Éthyle	CH_3CH_2-	$\begin{array}{c} H \quad H \\ \quad \\ H-C-C- \\ \quad \\ H \quad H \end{array}$
Propyle	$CH_3CH_2CH_2-$	$\begin{array}{c} H \quad H \quad H \\ \quad \quad \\ H-C-C-C- \\ \quad \quad \\ H \quad H \quad H \end{array}$
Butyle	$CH_3CH_2CH_2CH_2-$	$\begin{array}{c} H \quad H \quad H \quad H \\ \quad \quad \quad \\ H-C-C-C-C- \\ \quad \quad \quad \\ H \quad H \quad H \quad H \end{array}$

Exemple raisonné 8.2

Donner le nom et la formule de structure détaillée des groupes alkyle qui dérivent

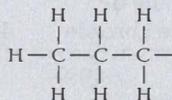
- (a) du méthane
- (b) du propane

Réponse

La formule moléculaire du méthane est CH_4 . Le groupe alkyle qui en dérive possède un hydrogène en moins et doit donc avoir la formule de structure détaillée suivante:



Quant au nom, il se construit en ajoutant au préfixe méth- (un carbone) le suffixe -yle, ce qui donne méthyle. De manière analogue, le groupe alkyle issu du propane aura la structure détaillée suivante



dont le nom est propyle.

Question 8.4

Nommer les groupes alkyle qui proviennent des alcanes dont voici les formules moléculaires:

- (a) C_2H_6
- (b) C_4H_{10}

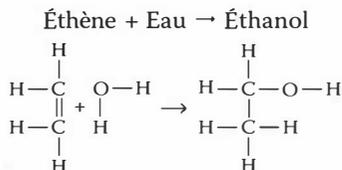
8.5 Les alcènes

Il existe une deuxième série homologue d'hydrocarbures caractérisés par la présence d'une double liaison carbone-carbone. Le premier membre de cette série contient deux atomes de carbone, étant donné qu'il n'est pas possible de concevoir une double liaison avec un seul atome de carbone. Il s'agit de l'éthène, C_2H_4 . Le nom comprend le suffixe **-ène**, caractéristique d'une double liaison, précédé du préfixe éth- (deux carbones). Les noms et les formules de quelques alcènes sont donnés dans le tableau 8.3. En examinant ce tableau, on se rend compte que la nomenclature des alcènes est tout à fait comparable à celle des alcanes.

Tableau 8.3 Noms et formules de quelques alcènes

Nom	Formule moléculaire	Formule de structure abrégée	Formule de structure détaillée	Présence d'un groupe alkyle (R =)
Éthène	C ₂ H ₄	H ₂ C=CH ₂	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	
Propène	C ₃ H ₆	CH ₃ CH=CH ₂	$\begin{array}{c} & & \text{H} \\ & & \\ \text{H} & & \text{C}-\text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	CH ₃ -
Butène	C ₄ H ₈	CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂	$\begin{array}{c} & & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & & \text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & \diagdown & / & \\ & \text{C}=\text{C} & & \text{H} \\ & / & \diagdown & \\ \text{H} & & \text{H} & \end{array}$	CH ₃ CH ₂ -

Les alcènes sont beaucoup plus réactionnels que les alcanes, étant donné que la double liaison est un endroit propice pour subir une addition. Une telle addition revient à faire disparaître la double liaison, fournissant ainsi une substance moins réactive en guise de produit. Ainsi, par exemple, l'éthène peut subir l'addition d'une molécule d'eau, ce qui fournit de l'éthanol :



L'addition d'eau à un alcène (**hydratation**), suivie de la perte d'hydrogène (**déshydrogénation**), aboutissant à la formation d'un composé insaturé différent est une étape déterminante dans le cycle de l'acide citrique². Des composés, comme les alcènes, qui peuvent subir des réactions d'addition sont qualifiés d'**insaturés** (voir chapitre 9 pour les biomolécules contenant des doubles liaisons), tandis que ceux qui ne peuvent réaliser de telles réactions sont qualifiés de **saturés**. Les alcanes sont des composés saturés. L'éthène est une hormone impliquée dans le vieillissement naturel des plantes. Cet alcène stimule la fanaison des fleurs et le mûrissement des fruits. Dans une molécule d'alcène, c'est la double liaison carbone-carbone qui constitue le site réactionnel. L'atome, ou le groupe d'atomes, qui, dans une molécule, confère une réactivité chimique particulière s'appelle un **groupe fonctionnel**. Le groupe fonctionnel des alcènes est la double liaison carbone-carbone.

Les alcènes sont des composés insaturés qui peuvent subir des réactions d'addition.

2. Appelé aussi cycle de Krebs, *N.d.Tr.*

Question 8.5

Lors de l'addition d'une molécule d'eau à l'éthène, un groupe hydroxyle s'attache à un des atomes de carbone appartenant à la double liaison, tandis qu'un atome d'hydrogène se fixe au deuxième carbone de cette liaison. Écrire la formule de structure détaillée du produit qui se formera à la suite de l'addition d'eau

- (a) au propène
- (b) au butène

8.6 Les alcools

Les alcools diffèrent des alcanes et des alcènes en ce sens qu'un atome d'oxygène unique est venu s'adjoindre à la molécule d'hydrocarbure. Cet oxygène se présente sous la forme d'une fonction hydroxyle, $-OH$, qui est liée à un groupe alkyle. Le deuxième membre de la série des alcools est l'éthanol qui, dans le langage courant, est « l'alcool ». Dans le contexte socioculturel occidental, cet alcool nous est familier puisqu'on le retrouve dans toutes les boissons alcoolisées que nous consommons comme le faisaient nos ancêtres de nombreux siècles avant nous. Alors que l'éthanol est relativement peu toxique – pour autant qu'on n'exagère pas dans la quantité absorbée! –, les autres membres de la série sont des poisons dangereux, et en particulier le méthanol. Les alcools sont nommés de la même manière que les autres séries homologues, avec l'ajout du suffixe caractéristique $-ol$, signalant la présence d'un groupe fonctionnel hydroxyle. Le tableau 8.4 donne les noms et les formules de quelques alcools simples.

Tableau 8.4 Noms et formules de quelques alcools

Nom	Formule moléculaire	Formule de structure abrégée	Formule de structure détaillée
Méthanol	CH_4O	CH_3OH	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array}$
Éthanol	C_2H_6O	CH_3CH_2OH	$\begin{array}{c} H \quad H \\ \quad \\ H-C-C-OH \\ \quad \\ H \quad H \end{array}$
Propanol	C_3H_8O	$CH_3CH_2CH_2OH$	$\begin{array}{c} H \quad H \quad H \\ \quad \quad \\ H-C-C-C-OH \\ \quad \quad \\ H \quad H \quad H \end{array}$

Les formules de structure sont fort utiles en ce sens qu'elles montrent comment l'atome d'oxygène s'est inséré dans la molécule. Ceci n'est pas évident lorsqu'on ne dispose que de la formule moléculaire, étant donné que l'oxygène pourrait s'y présenter autrement que sous la forme d'un groupe hydroxyle, c'est-à-dire selon une autre connexité³.

Les alcools, comme d'autres familles de molécules organiques, contiennent un groupe fonctionnel qui est le centre de la réactivité de ces composés.

Question 8.6

Écrire la formule de structure détaillée des alcools suivants (cf. tableaux 8.1 et 8.4):

- (a) Propanol
- (b) Pentanol
- (c) Butanol

Question 8.7

Donner les noms des alcools répondant aux formules moléculaires suivantes:

- (a) C_2H_6O
- (b) $C_4H_{10}O$
- (c) CH_4O

On retrouve des alcools de tous genres dans le règne végétal et animal, et notamment sous forme de glucides. Au cours de la photosynthèse, les plantes puisent le dioxyde de carbone qui se trouve dans l'atmosphère et synthétisent, grâce à la lumière solaire, des glucides. Ces derniers sont ensuite mis en réserve sous forme d'amidon et de cellulose, ce qui représente une ressource nutritionnelle d'importance vitale pour les animaux. Ces glucides servent également de source d'énergie pour les plantes elles-mêmes. Ils sont décomposés selon un catabolisme oxydatif, ce qui en fait, en définitive, du dioxyde de carbone et de l'eau. Dans le monde industriel, l'éthanol sert de combustible pour produire de la chaleur: il brûle avec une flamme bleue et est efficacement converti en dioxyde de carbone et en eau, sans libérer de nombreux produits de combustion incomplète. De ce fait, l'éthanol est considéré comme un combustible « propre »:



L'oxydation partielle de l'éthanol est menée à bien par des micro-organismes aérobies, ce qui fournit un acide carboxylique, en l'occurrence de l'acide éthanoïque (acétique). En fait, l'énergie dégagée par cette réaction est utilisée par les micro-organismes pour alimenter leur propre métabolisme.



C'est cette réaction qui explique qu'un vin devienne aigre (vinaigre) lorsqu'une bouteille entamée a été laissée ouverte pendant quelques

3. Comme c'est le cas pour les éthers, *N.d.Tr.*

Les alcools peuvent subir, soit une oxydation, soit une déshydratation.

jours, mettant ainsi le liquide en contact avec l'air. Lorsqu'on le chauffe en présence d'un catalyseur, un alcool peut perdre une molécule d'eau, ce qui fournit un alcène. Il s'agit cette fois d'une réaction de **déshydratation**. Ainsi, l'éthanol devient de l'éthène :



Ceci est l'inverse de la réaction dont il a été question dans la section 8.5, c'est-à-dire que l'éthène peut subir l'addition d'une molécule d'eau (hydratation), aboutissant à de l'éthanol. L'hydratation et la déshydratation sont des réactions fondamentales dans le cycle de l'acide citrique. Les alcools simples contiennent un seul groupe hydroxyle, $-\text{OH}$, mais il est tout à fait possible, lorsque la molécule d'alcool contient plusieurs atomes de carbone, qu'il y en ait deux, voire davantage. Les sucres (glucides) contiennent souvent trois, quatre ou cinq groupes hydroxyle, tandis que les glucides de réserve que sont l'amidon et le glycogène contiennent, en raison de leurs longues chaînes, un nombre impressionnant d'hydroxyles (chapitre 9).

Question 8.8

Écrire les formules des produits qui, selon vous, se formeront au cours des réactions suivantes de divers alcools :

- la combustion complète du méthanol dans l'air
- l'oxydation microbologique aérobie de l'éthanol
- la déshydratation du propanol

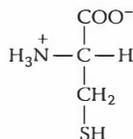
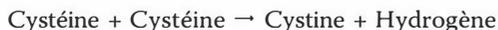


Figure 8.2 La cystéine.

8.7 Les thiols

Les thiols se laissent facilement oxyder : ce sont des intermédiaires importants en biochimie.

Les thiols sont étroitement apparentés aux alcools en ce sens qu'un atome de soufre y remplace l'atome d'oxygène. Le thiol le plus simple, le méthanethiol, CH_3SH , est un gaz d'odeur nauséabonde, peu important en pratique. Les thiols intervenant en biochimie sont habituellement des molécules beaucoup plus volumineuses. Ainsi, la cystéine (figure 8.2) est un acide aminé qui contient un groupe thiol. Lorsqu'un tel acide aminé est inclus dans une molécule de protéine, c'est pour qu'il y assume un rôle essentiel en raison de son oxydabilité. Si deux résidus cystéine appartenant à deux chaînes peptidiques différentes (ou à une même chaîne) se retrouvent côte à côte, les deux groupes thiol peuvent, par oxydation, former une liaison covalente soufre-soufre, $-\text{S}-\text{S}-$:



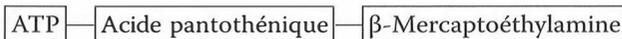
Ce pont cystine intervient dans la création de la structure tertiaire des protéines. Les résidus cystéine sont en effet suffisamment réactionnels pour que l'oxygène de l'air puisse les oxyder. La protéine assurant la rigidité des cheveux, en l'occurrence la kératine, est riche en cystéine, ce qui a donné l'idée de créer artificiellement des ponts cystine en grand nombre. Ce sont de tels ponts qui font que les cheveux sont rectilignes à certains endroits et bouclés à d'autres. Lors d'un traitement appelé « permanente », ces ponts peuvent être rompus par réduction puis reformés de manière durable après avoir recréé une ondulation plus élégante des cheveux.

Question 8.9

Le 2-mercaptoéthanol réduit la cystine, $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{CH}(\text{COO}^-)\text{NH}_3^+$, en un thiol. Écrire la formule de structure abrégée du thiol obtenu.

La ribonucléase est une enzyme qui contient quatre liaisons cystine en divers endroits de la molécule, ce qui en améliore la stabilité. Même après que tous les ponts disulfure aient été rompus lors de la dénaturation réductrice de cette enzyme, ladite molécule se reconstituera en recréant ces liaisons et en se repliant à nouveau adéquatement de manière à redevenir biologiquement active. L'insuline, qui est un régulateur métabolique et un facteur de croissance, contient également trois ponts disulfure qui assurent la cohésion de sa structure tridimensionnelle.

La coenzyme A, souvent symbolisée par CoA, sert à transférer un groupe acétyle. Cette enzyme joue un rôle déterminant après la décarboxylation oxydative du pyruvate, lequel est issu de la glycolyse (dégradation du glucose). Cette enzyme associe de l'adénosine triphosphate, de l'acide pantothénique (vitamine B₅) ainsi que de la β -mercaptoéthylamine :



Dans la CoA, c'est en fait un groupe thiol libre qui constitue la portion active de la molécule. Celui-ci fonctionne en tant qu'agent de transfert d'un groupe acyle, $\text{RC}=\text{O}$. Le pyruvate, qui provient de la glycolyse, transfère un groupe acétyle, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$, au CoA, ce qui en fait de l'acétylCoA. Ce composé intermédiaire est un ester (section 8.9). Ledit groupe acétyle est ensuite transféré à de l'oxaloacétate pour produire du citrate. La séquence se présente donc comme suit :



Cette réaction est assistée par une coenzyme, en l'occurrence le nicotinamide adénine dinucléotide, NAD. Le groupe acétyle est ensuite transféré dans le cycle de l'acide citrique :



8.8 Les aldéhydes et les cétones

L'oxydation non exhaustive des alcools à l'air aboutit principalement à des acides carboxyliques (section 8.9), encore que d'autres produits se forment lors de cette réaction. Parmi ceux-ci, il y a des aldéhydes et des cétones. Tout comme les alcools, ces composés contiennent un seul atome d'oxygène mais proportionnellement moins d'hydrogènes. Le suffixe caractérisant le nom des aldéhydes est **-al** : il signale la présence d'un groupe -CHO . Un tel groupe ne peut concerner qu'un atome de carbone situé à l'extrémité d'une molécule. Quant aux noms des cétones, ceux-ci se terminent par **-one** : ceci correspond à un groupe -CO- . Les cétones complètent en quelque sorte les aldéhydes en ce sens qu'un groupe cétonique ne peut se situer qu'à l'intérieur d'une chaîne carbonée. Les aldéhydes et les cétones contiennent tous deux un groupe carbonyle, C=O , caractérisé par une double liaison carbone-oxygène. Les noms et formules de certaines molécules d'aldéhydes et de cétones sont donnés dans le tableau 8.5. On peut y voir que l'éthanal et le propanal sont des aldéhydes, puisque chacune de ces molécules présente un groupe -CHO et un nom se terminant par **-al**. Si, dans la formule de structure abrégée, on remplace le groupe alkyle par un R, on obtient la formule générale des aldéhydes, à savoir RCHO . La propanone est une cétone car cette molécule contient un groupe -CO- et car son nom se termine par **-one**. La formule générale des cétones est RCOR , où les R représentent des groupes alkyle.

Les aldéhydes sont des composés carbonyles qui peuvent être facilement oxydés ou réduits.

Exemple raisonné 8.3

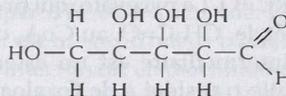
Préciser, pour chacune des molécules suivantes, s'il s'agit d'un aldéhyde ou d'une cétone :

- (a) $\text{HOCH}_2\text{CHOHCHOHCHOHCHO}$
 (b) $\text{-OOCOCH}_2\text{CH}_2\text{COO-}$

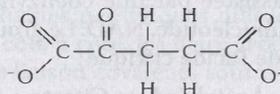
Réponse

Écrire la formule de structure détaillée de chacune de ces molécules, en veillant à ce que chaque atome de carbone présente une valence de quatre. Il suffit ensuite d'identifier la nature du groupe fonctionnel qui y apparaît, à savoir un aldéhyde ou une cétone.

- (a) La formule de structure montre qu'il s'agit d'un aldéhyde.



- (b) La formule de structure indique la présence d'une fonction cétone.



Question 8.10

Examiner la liste suivante, donnant les formules de structure abrégées de composés carbonylés. Préciser s'il s'agit d'un aldéhyde ou d'une cétone.

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
 (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$
 (c) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
 (d) RCHO
 (e) CH_3COCH_3
 (f) $^-\text{OCCOCH}_2\text{COO}^-$

Tableau 8.5 Noms et formules de quelques aldéhydes et cétones

Nom	Formule moléculaire	Formule de structure abrégée	Formule de structure détaillée
Méthanal	CH_2O	HCHO	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Éthanal	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	CH_3CHO	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \parallel \\ \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$
Propanal	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \parallel \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
Propanone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	CH_3COCH_3	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \parallel \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$

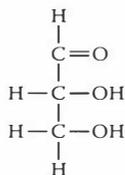


Figure 8.3 Le D-glycéraldéhyde.

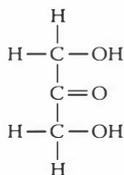


Figure 8.4 La dihydroxyacétone.

Habituellement, ces composés subissent des réactions d'addition au niveau de leur groupe carbonyle (chapitre 9). Ceci peut aboutir à une oxydation ou à une réduction. Il a déjà été dit que les glucides les plus simples, qui sont des monosaccharides, sont des alcools (section 9.6), encore que ceux-ci contiennent également une fonction aldéhyde ou cétone. La présence de plus d'un type de groupe fonctionnel est chose fréquente dans le cas des biomolécules. Les molécules de deux gluci-

des aussi simples que le D-glycéraldéhyde (figure 8.3) et la dihydroxyacétone (figure 8.4) présentent chacune deux groupes hydroxyle en plus du groupe carbonyle.

8.9 Les acides carboxyliques

Lorsqu'un groupe hydroxyle, $-OH$, se trouve attaché au carbone d'un groupe carbonyle, $-CO-$, on a alors affaire à une fonction acide carboxylique. Celle-ci fait apparaître des propriétés tout à fait différentes de celles des aldéhydes, des cétones ou des alcools. Ceci est dû au fait que ces groupes $-OH$ et $-CO-$ interagissent de manière à rendre l'atome d'hydrogène acide, ce qui confère à la molécule les propriétés typiques d'un acide comme, par exemple, une saveur aigre. Les acides carboxyliques se rencontrent largement dans la nature et les structures de ces substances revêtent une importance majeure au niveau métabolique. C'est ainsi, par exemple, que toutes les réactions du cycle de Krebs impliquent des acides carboxyliques, dont l'acide citrique. Les noms et formules de quelques acides carboxyliques sont donnés dans le tableau 8.6. On peut constater que le nom de chacun de ceux-ci commence bien évidemment par **acide** et se termine par le suffixe **-oïque**, avec l'omniprésent préfixe indiquant le nombre d'atomes de carbone. Les acides carboxyliques qui sont importants dans le monde du vivant

Tableau 8.6 Noms, formules et valeurs de pK_a de quelques acides carboxyliques simples

Nom (nom courant)	Formule de structure abrégée	Formule de structure détaillée	Groupe alkyle présent	pK_a
Acide méthanoïque (acide formique)	$HCOOH$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$		3,85
Acide éthanoïque (acide acétique)	CH_3COOH	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \parallel \\ \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \diagdown \\ \quad \text{O}-\text{H} \end{array}$	CH_3-	4,75
Acide propa-noïque (acide propionique)	CH_3CH_2COOH	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \parallel \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{O}-\text{H} \end{array}$	CH_3CH_2-	4,81

portent souvent les noms qu'on leur a donnés lorsqu'ils furent découverts ou synthétisés pour la première fois. Ces noms anciens sont encore d'usage courant aujourd'hui, de sorte que nous y ferons appel, là où il sied, à côté des noms systématiques. Les deux appellations apparaissent dans le tableau 8.6.

Question 8.11

Donner le nom systématique correspondant à chacune des formules de structure suivantes. Il s'agit de formules abrégées d'acides carboxyliques.

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
 (b) HCOOH
 (c) HOOCCOOH

Les acides carboxyliques se dissolvent habituellement dans l'eau et, ce faisant, subissent une ionisation comme on le montre dans le cas de l'acide éthanoïque (acétique):



Acide éthanoïque + Eau \rightleftharpoons Ion éthanoate + Ion hydronium

L'ion hydrogène perdu par l'acide est toujours pris en charge par une paire électronique libre d'une base. Dans le cas présent, c'est l'eau qui joue le rôle de base. En fait, l'acide éthanoïque, au même titre que bon nombre d'acides carboxyliques, n'est que partiellement ionisé dans l'eau. On dit de tels acides qu'il s'agit d'**acides faibles**: leur solution aqueuse contient à la fois des molécules intactes d'acide et des ions issus de l'ionisation de celui-ci. L'ampleur de l'ionisation d'un acide carboxylique se mesure par la valeur de son $\text{p}K_a$ (chapitre 6). Si la valeur du $\text{p}K_a$ est petite, cela signifie que l'acide est fortement ionisé. Inversement, une valeur élevée du $\text{p}K_a$ correspond à un acide qui ne forme que peu d'ions. Les noms de quelques acides carboxyliques importants en biologie apparaissent dans le tableau 8.7.

Les acides carboxyliques peuvent transférer un proton à l'eau ou à toute base en général.

Question 8.12

Écrire l'équation qui exprime, à l'aide de formules de structure abrégées, l'ionisation de l'acide butanoïque dans l'eau.

À l'intérieur des cellules, les acides carboxyliques participent à plusieurs réactions importantes dont l'amidation, la décarboxylation et l'estérification. L'amidation est la conversion de l'acide en un **amide** à la suite d'une réaction avec une amine. Ainsi, dans le cas de l'acide éthanoïque (acétique) et de l'éthylamine, cette réaction est:



Acide éthanoïque + Éthylamine \rightarrow *N*-Éthyléthanamide + Eau

Cette réaction est à la base de la formation des liaisons peptidiques, $-\text{CONH}-$. Une liaison peptidique résulte d'une réaction entre deux acides aminés: un dipeptide est ainsi créé, lequel présente, à une extrémité de la molécule, un groupe amine et, à l'autre extrémité, un groupe carboxylique. Cette double fonctionnalité permet au dipeptide de réagir, tour à tour, avec d'autres acides aminés pour aboutir, en définitive, à une longue chaîne peptidique. De telles chaînes constituent l'infrastructure des protéines.

Les acides carboxyliques peuvent être convertis en amides et en esters.

Tableau 8.7 Les noms et les formules de quelques acides carboxyliques

Nom systématique	Nom courant	Formule de structure abrégée
Acide méthanoïque	Acide formique	HCOOH
Acide éthanoïque	Acide acétique	CH ₃ COOH
Acide butanoïque	Acide butyrique	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH
Acide hexadécanoïque	Acide palmitique	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
Acide octadécanoïque	Acide stéarique	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
Acide octadéca-9,12-diénoïque- <i>cis,cis</i>	Acide linoléique	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Acide éthanedioïque	Acide oxalique	HOOC ₂ COOH
Acide propanedioïque	Acide malonique	HOOCCH ₂ COOH
Acide butanedioïque	Acide succinique	HOOCCH ₂ CH ₂ COOH
Acide butènedioïque	Acide fumarique	HOOCCH=CHCOOH
Acide pentanedioïque	Acide glutarique	HOOCCH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH
Acide 2-hydroxypropane-1,2,3-tricarboxylique	Acide citrique	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HOOCCH}_2\text{---C---CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
Acide 2-oxopentanedioïque	Acide α-cétoglutarique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{---C---COOH} \end{array}$

La décarboxylation est la perte de dioxyde de carbone à partir d'un acide carboxylique.

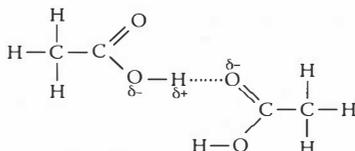
La décarboxylation est la perte de dioxyde de carbone à partir d'un acide carboxylique, ce qui en fait un alcane. Pour les acides les plus simples, les conditions requises sont plus drastiques que ce qui est possible au sein d'une cellule vivante. Par contre, les céto-acides et les acides di- ou tricarboxyliques se laissent assez facilement décarboxyler. De telles réactions interviennent dans le cycle de Krebs. De fait, l'ion isocitrate est converti en ion α-cétoglutarate via un intermédiaire qui se décarboxyle aisément, en l'occurrence un ion oxalosuccinate :



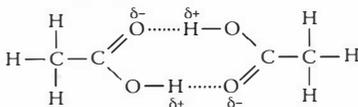
Cette réaction, bien plus compliquée qu'il n'y paraît dans ce schéma global, est menée à bien grâce à des catalyseurs enzymatiques.

Les esters se forment à la suite d'une substitution sur le groupe acyle des acides carboxyliques. Pour des raisons énergétiques, une telle réaction, dans les cellules, ne se produit pas directement entre un acide carboxylique et un alcool. Il y a normalement passage par un thioester qui se forme à partir d'un thiol (section 8.7) et d'un acide carboxylique. La formule générale d'un ester est RCOOR' : l'éthanoate d'éthyle, CH₃COOCH₂CH₃, en est un exemple.

Une molécule d'acide carboxylique contient à la fois un groupe hydroxyle, -OH, et un groupe carbonyle, -CO-, de sorte que celle-ci est capable de former des liaisons hydrogène (section 3.4) avec d'autres molécules d'acides carboxyliques. Dans le cas de l'acide éthanoïque, l'interaction se présente comme suit :



En examinant ce schéma, on constate qu'une molécule d'acide carboxylique présente un groupe hydroxyle libre, tandis que l'autre possède un groupe carbonyle disponible. De tels groupes chercheront à se combiner de manière à créer une deuxième liaison hydrogène, arrimant ainsi solidement une molécule à l'autre :



De la même manière, des liaisons hydrogène peuvent se former entre des molécules d'acides carboxyliques et des molécules d'eau, d'alcools, de thiols, d'amines ou avec des groupes carbonyle. De telles liaisons revêtent une grande importance en ce qui concerne la structure des biomolécules.

Question 8.13

Deux types de liaisons hydrogène sont possibles entre l'acide éthanoïque et l'eau. Représenter schématiquement, à l'aide de formules de structure, ces liaisons hydrogène.

8.10 Les amines

Les amines dérivent du composé azoté le plus simple, en l'occurrence l'ammoniac, NH_3 . Si, dans cette molécule, on remplace un atome d'hydrogène par un groupe alkyle, on obtient une amine. La première amine de la série homologue est la méthylamine ou la méthanimine, CH_3NH_2 . Pour nommer ce genre de composés, on ajoute le suffixe **-amine** au nom du groupe alkyle servant de préfixe (méthylamine), ou bien ce même suffixe est ajouté au nom de l'alcane parental dont on a éliminé le -e final (méthanimine). Dans cette série, la deuxième amine est l'éthylamine ou éthanamine, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, avec un groupe éthyle lié à l'azote. Quelques amines sont répertoriées dans le tableau 8.8.

Étant donné que la méthylamine présente encore deux atomes d'hydrogène liés à l'azote, il est possible d'obtenir d'autres amines en remplaçant un, voire les deux hydrogènes, par des groupes alkyle. Lorsque deux groupes méthyle sont présents, l'amine est la diméthylamine, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$. La présence de trois groupes méthyle liés à l'azote correspond à la triméthylamine, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. Ces groupes méthyle attachés à un même azote peuvent être remplacés par d'autres groupes alkyle, identiques entre eux ou différents. De ce fait, trois types d'amines peuvent

exister, lesquels répondent aux formules générales : RNH_2 , R_2NH et R_3N . On les appelle, respectivement, des amines **primaires**, **secondaires** et **tertiaires**. Celles-ci se reconnaissent facilement en comptant le nombre d'atomes d'hydrogène qui sont liés à l'azote. Lorsque deux hydrogènes sont présents, le composé est une amine primaire. Un seul atome d'hydrogène lié à l'azote indique qu'il s'agit d'une amine secondaire. En présence de trois groupes alkyle liés à un azote dépourvu d'hydrogène, on a affaire à une amine tertiaire. Quelques exemples sont présentés dans le tableau 8.8. Des amines de tous genres sont très importantes pour les organismes vivants.

Tableau 8.8 Noms et formules de structure abrégées de quelques amines

Nom	Formule de structure abrégée	Type d'amine
Méthylamine	CH_3NH_2	Primaire
Éthylamine	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	Primaire
Propylamine	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Primaire
Diméthylamine	CH_3NHCH_3 ou $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Secondaire
Diéthylamine	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3$ ou $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	Secondaire
Triméthylamine	CH_3NCH_3 ou $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ CH_3	Tertiaire

Question 8.14

Les formules de structure abrégées de six amines sont données ci-après. Examiner chacune de ces formules et indiquer s'il s'agit d'une amine primaire, secondaire ou tertiaire.

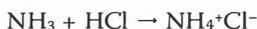
- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_3$
- (c) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$
- (d) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
- (e) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- (f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3$

Un groupe particulièrement important d'amines contient, outre la fonction amino, une fonction acide carboxylique. Ces composés bifonctionnels sont les acides aminés. En général, les deux groupes fonctionnels sont liés au même atome de carbone. Le premier membre de la série des acides aminés est l'acide aminoéthanoïque, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$, habituellement appelé glycine.

Les amines sont des bases faibles, de sorte qu'elles réagissent avec les acides forts pour former le sel correspondant. C'est la paire électronique libre de l'azote qui assure cette réaction, en acceptant le proton, H^+ , en provenance de l'acide. Ce processus peut être illustré en

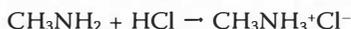
Les amines réagissent avec les acides pour former des sels.

comparant les réactions de l'ammoniac et de la méthylamine avec l'acide chlorhydrique:



Ammoniac + Acide chlorhydrique → Chlorure d'ammonium

Une telle réaction vous est probablement familière. Elle montre que lorsque l'ammoniac capte un proton, il y a formation d'un ion ammonium. En l'occurrence ici, le sel qui est produit est du chlorure d'ammonium. La méthylamine se comporte de manière similaire pour fournir un ion méthylammonium:



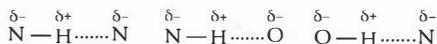
Méthylamine + Acide chlorhydrique
→ Chlorure de méthylammonium

Question 8.15

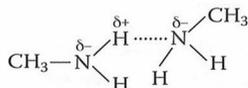
Écrire les formules de structure des ions alkylammonium qui se formeront à la suite de la réaction des amines suivantes avec un ion hydrogène, H^+ :

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
- (b) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
- (c) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- (d) CH_3NHCH_3

Les amines possèdent un atome fortement électronégatif, à savoir un azote, par ailleurs lié à de l'hydrogène, de sorte qu'elles répondent aux critères de formation de liaisons hydrogène (section 3.5). Et, de fait, les amines forment facilement des liaisons hydrogène intermoléculaires.



Voici, par exemple, ce qu'il en est avec la méthylamine:



La formation de liaisons hydrogène avec d'autres entités comme, par exemple, un hydrogène ou un oxygène appartenant à un alcool, un oxygène d'un carbonyle etc. a des conséquences importantes. Ceci joue en effet un rôle déterminant dans le maintien du bon repliement des protéines et dans la configuration en double hélice des acides nucléiques.

Les amines, au même titre que les acides carboxyliques, peuvent former des liaisons hydrogène avec toute une série d'autres composés.

Résumé

Le carbone est distribué sur la Terre sous forme de minéraux carbonatés, de dioxyde de carbone atmosphérique et de combustibles fossiles. Une partie de ce carbone passe dans la biosphère lorsque les plantes vertes consomment du dioxyde de carbone. Les animaux dépendent des plantes, de manière directe ou indirecte, en ce qui concerne la prise en charge de cet élément. La mort et la décomposition des plantes et des animaux ramènent le carbone au monde non vivant. La tendance que manifestent les atomes de carbone à s'unir pour former des chaînes ou des cycles est la base de la chimie organique. Les alcanes et les alcènes forment, chacun, des séries de composés hydrocarbonés. Lorsqu'en outre de l'oxygène est présent dans un composé organique, il peut s'agir d'alcools, d'aldéhydes, de cétones, voire d'acides carboxyliques. Chacun de ces types de composés forme une série homologue, dans laquelle un groupe fonctionnel particulier assure la réactivité chimique. Dans de telles séries, les divers composés ont des noms et des propriétés similaires. Ils diffèrent de leurs homologues immédiats par un $-CH_2-$. L'incorporation d'un azote au sein d'un composé organique aboutit à la série des amines et des amides, tandis que la présence de soufre en fait classiquement des thiols. Tous ces composés sont étroitement impliqués dans la structure et le fonctionnement des organismes vivants.

Ouvrages de référence

- Depovere P., (2005) *Mémento de chimie organique*, 2^e édition, De Boeck, Bruxelles.
- Vollhardt K.P.C. et Schore N.E., (2009) *Traité de chimie organique*, 5^e édition, De Boeck, Bruxelles.

Questions d'auto-évaluation

- Question 8.16* Comment (a) le charbon et (b) la craie se sont-ils formés dans la croûte terrestre ?
- Question 8.17* Expliquer les mécanismes grâce auxquels le carbone (a) du carbonate de calcium et (b) du dioxyde de carbone passe du monde inerte aux organismes vivants au cours du cycle du carbone.
- Question 8.18* Quelle est la formule générale d'un hydrocarbure appartenant à la série des alcènes ?
- Question 8.19* Des alcènes tels que (a) l'éthène et (b) le butène peuvent être obtenus par déshydratation des alcools correspondants. Donner la formule de structure abrégée des alcools nécessaires.
- Question 8.20* La cystéine est un acide aminé qui subit une oxydation dans des conditions relativement douces, aboutissant à un composé comportant une liaison disulfure.

- (a) Donner la formule de structure abrégée de ce composé.
- (b) Quel est l'impact d'une telle liaison en ce qui concerne la structure des protéines?

Question 8.21 Les alcools cités ci-après peuvent être oxydés, soit en aldéhydes, soit en cétones : (1) éthanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, (2) butan-2-ol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ et (3) butan-1-ol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Pour chaque produit issu de l'oxydation,

- (a) indiquer s'il s'agit d'un aldéhyde ou d'une cétone
- (b) nommer ce composé
- (c) écrire sa formule de structure abrégée

Question 8.22 Les acides carboxyliques peuvent perdre du dioxyde de carbone par décarboxylation. Quels produits résulteront de la décarboxylation des acides suivants? Donner leur nom ainsi que leur formule de structure.

- (a) Acide propanoïque, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
- (b) Acide α -cétobutanedioïque (acide oxaloacétique), $\text{HOOCCH}_2\text{COCOOH}$

Question 8.23 Indiquer, à l'aide de schémas, comment se présentent les types suivants de liaisons hydrogène entre l'acide éthanoloïque et l'éthanol:

- (a) oxygène du carbonyle vers l'hydrogène
- (b) hydroxyle du carboxyle vers l'oxygène

Question 8.24 (a) Nommer les amines (1) à (4) ci-après.

- (b) Indiquer, pour chacune de celles-ci, s'il s'agit d'une amine primaire, secondaire ou tertiaire.

- (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
- (2) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
- (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- (4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3$

Question 8.25 Écrire l'équation qui correspond à la réaction entre l'éthylamine et l'acide chlorhydrique en solution aqueuse. Donner les formules et préciser le nom du produit obtenu.

Lipides, glucides et connexions entre des groupes réactionnels

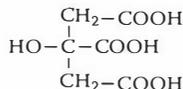
9.1 Introduction

Les groupes fonctionnels simples dont il a été question dans le chapitre 8 se retrouvent dans la plupart des classes importantes de composés biologiques. Dans ces biomolécules, lesdits groupes fonctionnels permettront de synthétiser les macromolécules complexes que l'on retrouve dans les cellules vivantes, comme les graisses et les huiles. Ces groupes fonctionnels feront également office de cible pour les processus de dégradation liés au catabolisme de ces mêmes composés. Les glucides constituent une classe importante de biomolécules, parfois fort complexes en raison de l'assemblage d'entités monomères appelées oses. Les glucides jouent un rôle majeur dans la biosphère, en représentant une réserve nutritionnelle pratique, facile à métaboliser, tout en constituant certains composants fondamentaux de la structure des tissus végétaux et animaux. Les graisses et les huiles appartiennent à une autre vaste catégorie de biomolécules qui fonctionnent, dans les cellules vivantes, à la fois comme accumulateurs d'énergie et comme fournisseurs de matériaux pour élaborer les membranes plasmiques.

9.2 Les acides gras

Classiquement, les acides organiques sont des acides carboxyliques (figure 9.1) comprenant une simple chaîne alkyle attenante à un groupe carboxylique. Les acides carboxyliques à longue chaîne sont appelés des acides gras, étant donné que ce sont les composants majoritaires des graisses et des huiles. Ces chaînes alkylées peuvent contenir jusqu'à 30 carbones et on y retrouve parfois des doubles liaisons carbone-carbone. Des groupes « acide carboxylique » peuvent être présents en plusieurs exemplaires dans certaines biomolécules comme l'acide citrique (présenté dans la marge), cette dernière molécule contenant en outre un autre groupe fonctionnel¹.

Pour rappel, les acides carboxyliques sont nommés d'après l'alcane parental dont ils dérivent. Ainsi, HCOOH ne contient qu'un seul carbone et s'appelle donc acide méthanoïque, tandis que CH₃COOH, qui contient deux carbones, est l'acide éthanoïque (section 8.9). Les acides carboxyliques les plus intéressants pour les biochimistes contiennent de longues chaînes alkyle. De fait, la plupart des acides gras naturels



L'acide citrique contient trois groupes carboxyliques et un groupe hydroxyle.

1. En l'occurrence un alcool tertiaire, *N.d.Tr.*

sont des molécules dont la chaîne comporte de 12 à 20 carbones. Les noms ainsi que le point de fusion de quelques acides gras sont présentés dans le tableau 9.1. On constate effectivement que les acides gras ont deux noms, l'un, préféré, étant systématique, tandis que l'autre est le nom courant tel qu'on le trouve encore dans la plupart des traités de biochimie.

La nomenclature des acides gras se complique un peu plus lorsque des doubles liaisons carbone-carbone sont présentes. Les acides gras dont la chaîne alkyle est dépourvue de liaison double sont qualifiés de saturés.

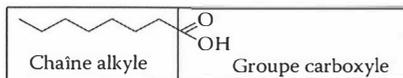


Figure 9.1 La structure générale d'un acide carboxylique.

Tableau 9.1 Les noms et le point de fusion de quelques acides gras saturés

Qualificatif systématique	Qualificatif courant	Nombre d'atomes de carbone	Point de fusion (°C)
Dodécanoïque	Laurique	12	44,8
Tétradécanoïque	Myristique	14	54,4
Hexadécanoïque	Palmitique	16	62,9
Octadécanoïque	Stéarique	18	70,1
Icosanoïque	Arachidique	20	76,1
Docosanoïque	Béhénique	22	80,0

Ceux qui contiennent une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone appartiennent à la catégorie des acides gras insaturés. Dans la quasi-majorité des acides gras insaturés naturels, la double liaison carbone-carbone adopte la configuration *cis* (voir chapitres 8 et 10). L'être humain est incapable de synthétiser des acides gras insaturés *cis*, de sorte que ce sont des nutriments essentiels² qui doivent être fournis par l'alimentation. En nomenclature systématique (nomenclature Δ), on indique après la lettre delta majuscule (Δ) le numéro du premier carbone qui est impliqué dans le sertissage de la double liaison, étant entendu que le carbone carboxylique est le numéro 1. Une autre pratique (notation oméga, ω) consiste à localiser la position de l'insaturation en se référant au méthyle terminal (ω , dernière lettre de l'alphabet grec) de la chaîne alkyle. Ainsi, $\omega - 3$ (oméga moins trois) signifie que la première double liaison est au niveau de la troisième liaison carbone-carbone qui se présente en partant du CH_3 terminal de l'acide gras insaturé.

Les acides gras insaturés naturels sont normalement des isomères *cis*.

.....
2. Jadis regroupés sous le terme de vitamine F, *N.d.Tr.*

Exemple raisonné 9.1

Donner le nom de l'acide gras qui est présenté dans la figure 9.2

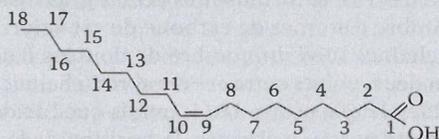


Figure 9.2 La structure d'un acide gras insaturé dont il faut donner le nom.

Réponse

1. Numérotter les carbones à partir de l'extrémité carboxylique. Ceci a déjà été fait dans la figure 9.2. Il y en a 18. On en conclut que l'acide gras est un acide octadéc...oïque (voir tableau 9.1).
2. Repérer le nombre de doubles liaisons carbone-carbone. Dans ce cas-ci, il n'y en a qu'une. L'acide gras est donc un acide octadécénoïque. La présence de deux, trois ou quatre insaturations aurait abouti, respectivement, à un acide octadécadiénoïque, octadécatriénoïque ou octadécatétraénoïque.
3. Examiner la configuration et la position de la double liaison. Dans la molécule de la figure 9.2, la double liaison a la configuration *cis* et part du 9^e carbone à partir de l'extrémité carboxylique, de sorte que le nom systématique complet de cet acide gras est acide octadéc-9-énoïque-*cis*.

Question 9.1

Écrire la structure de l'acide hexadéca-9,12-diénoïque-*cis*.

Tableau 9.2 Les noms et le point de fusion de quelques acides gras insaturés

Nom		Point de fusion (°C)		
Qualificatif systématique	Qualificatif courant	<i>cis</i>	<i>trans</i>	Notation abrégée
Tétradéc-9-énoïque- <i>cis</i>	Myristoléique	-4,0	18,5	14: 1 Δ ⁹
Hexadéc-9-énoïque- <i>cis</i>	Palmitoléique	0,5	32	16: 1 Δ ⁹
Octadéc-6-énoïque- <i>cis</i>	Pétrosélinique	29	54	18: 1 Δ ⁶
Octadéc-9-énoïque- <i>cis</i>	Oléique	16	45	18: 1 Δ ⁹
Octadéc-11-énoïque- <i>cis</i>	Vaccénique- <i>cis</i>	15	44	18: 1 Δ ¹¹
Icos-11-énoïque- <i>cis</i>	Gondoïque	24	-	20: 1 Δ ¹¹
Docos-13-énoïque- <i>cis</i>	Érucique	34	60	22: 1 Δ ¹³

Nombre de doubles liaisons
carbone-carbone



Nombre d'atomes de
carbone de l'acide gras

La signification de la
notation abrégée précisant
la structure des acides gras.

La présence d'une
insaturation de type *cis* a
pour effet d'abaisser le point
de fusion d'un acide gras.

Les noms systématiques des acides gras sont peu commodes, de sorte que des noms courants ont été adoptés par les biochimistes. Ainsi, l'acide gras de la figure 9.2 s'appelle couramment acide oléique. Une manière abrégée d'écrire la formule des acides gras insaturés consiste à indiquer le nombre d'atomes de carbone de cet acide (c'est-à-dire la longueur de la chaîne) suivi du nombre de doubles liaisons carbone-carbone, avec un deux-points entre ces nombres (chaîne : insaturations). De la sorte, l'acide oléique est un 18 : 1, tandis que l'acide stéarique est un 18 : 0. Dans cette notation abrégée, la position de la double liaison est indiquée, comme il sied dans la nomenclature Δ , en plaçant en exposant de cette lettre grecque le numéro du carbone d'où part la double liaison. Ainsi, l'acide oléique est caractérisé par la notation 18 : 1 Δ^9 . Les noms de quelques acides gras insaturés couramment rencontrés sont répertoriés dans le tableau 9.2.

Le tableau 9.1 laisse entrevoir que les points de fusion des acides gras augmentent au prorata de la longueur de leur chaîne. Ceci est dû au fait que, lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente, la possibilité de favoriser des interactions de van der Waals (voir section 3.6) entre ces chaînes augmente. Cette situation est perturbée lorsque des insaturations de type *cis* apparaissent. La figure 9.2 montre que l'existence d'une double liaison *cis* oblige la chaîne alkyle à se plier (pour former un angle de 60°). En conséquence, les possibilités de rapprochement requises pour créer des interactions de van der Waals efficaces diminuent, de sorte que le point de fusion de ces acides gras insaturés diminue de manière notoire. À titre d'exemple, le point de fusion de l'acide oléique (18 : 1 *cis*) est de 16 °C, tandis que celui de l'acide stéarique (18 : 0) est de 70,1 °C.

Quant au groupe carboxyle, il contient à la fois un groupe **carboxyle** et un groupe **hydroxyle**. Ses propriétés chimiques dépendent de cette association. Ainsi, le carbone carboxylique est électropositif et représente un site intéressant pour des attaques nucléophiles, tandis que l'hydrogène hydroxylique peut se détacher sous forme de proton, conférant à ce groupe carboxyle sa propriété acide caractéristique.

Exemple raisonné 9.2

Parmi les deux acides carboxyliques de la figure 9.3 (a), indiquer lequel doit être caractérisé par la température de fusion la plus élevée.

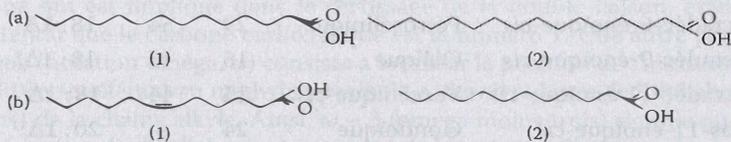


Figure 9.3 Les formules de quelques acides gras.

Réponse

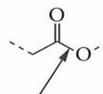
Compter le nombre de carbone de ces deux acides gras. Le premier contient 14 carbones, tandis que le deuxième en a 16. Celui dont la chaîne carbonée est la plus longue sera caractérisé par la température de fusion la plus élevée, puisque davantage de possibilités s'offrent à ses molécules de créer des interactions favorables de type van der Waals. Puis examiner s'il y a des doubles liaisons *cis*. La présence de doubles liaisons *cis* a pour effet de diminuer la température de fusion, étant donné que les interactions de van der Waals sont moins efficaces en raison du caractère anguleux des chaînes alkyle. Ici, les deux acides gras sont tout à fait saturés. L'acide 9.3 (2) présentera la température de fusion la plus élevée.

Question 9.2

Parmi les deux acides carboxyliques de la figure 9.3 (b), indiquer lequel doit être caractérisé par la température de fusion la plus élevée.

9.3 Les esters

Le type d'ester le plus habituel résulte d'une réaction entre un acide organique et un alcool (encore qu'on rencontre aussi des esters phosphatés ainsi que des thioesters, dont il sera question dans le chapitre 12). Cette réaction apparaît dans la figure 9.4, tandis que la liaison caractéristique des esters est présentée dans la marge. Le processus grâce auquel un ester se forme s'appelle une estérification, et on dit de l'acide qu'il a été estérifié. On se doit de faire remarquer qu'il s'agit d'une réaction de condensation puisque de l'eau est perdue. Dans l'eau qui est éliminée, le groupe hydroxyle provient du groupe carboxyle, tandis que l'autre hydrogène de la molécule d'eau provient de l'hydroxyle de l'alcool impliqué dans la réaction. Les esters sont nommés en se référant aux deux entités parentales. Ainsi, lorsque de l'acide éthanoïque et du méthanol réagissent en perdant de l'eau, on assiste à la formation d'éthanoate (se référant à l'acide éthanoïque) de méthyle (se référant au méthanol).



La liaison caractéristique des esters.

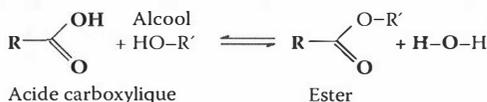


Figure 9.4 La formation d'un ester organique (l'acide apparaît en caractères gras). On remarquera que dans la liaison caractéristique de l'ester, l'oxygène n'est plus en caractère gras car il provient de l'alcool.

Exemple raisonné 9.3

Écrire et nommer l'ester qui est censé se former lors de la réaction entre de l'acide propanoïque et du méthanol.

Réponse

Écrire les formules des réactifs. Il s'agit de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ et CH_3OH .

Retourner la formule de l'alcool pour obtenir HOCH_3 .

Enlever le OH de l'acide propanoïque et le H du méthanol pour avoir $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}-$ et $-\text{OCH}_3$. Joindre les deux fragments pour obtenir $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$.

L'acide propanoïque, en formant l'ester, deviendra du propanoate. Quant à l'alcool, le méthanol, il deviendra le groupe méthyle. L'ester sera donc du propanoate de méthyle.

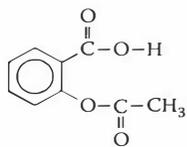
Question 9.3

Écrire et nommer l'ester qui est censé se former lors de la réaction entre de l'acide méthanoïque et de l'éthanol.



Figure 9.5 La stabilisation par résonance du groupe carboxyle.

La polarité des liaisons d'un ester est moindre par rapport à celle d'un groupe carboxyle en raison d'une stabilisation par résonance des liaisons impliquées (figure 9.5). L'effet électroattracteur des deux oxygènes de l'ester rend le carbone du carboxyle électropositif. Ce carbone est donc un excellent site en vue d'une attaque par un nucléophile. Étant donné, pour rappel, que l'estérification d'un groupe carboxyle a pour effet d'en réduire la polarité, cette réaction peut être mise à profit pour favoriser le passage d'un médicament dans le torrent sanguin et, de là, vers les cellules. C'est ainsi que l'acide salicylique est estérifié en acide éthanoylsalicylique (mieux connu sous le nom d'acide acétylsalicylique ou d'aspirine). Ce médicament analgésique et antipyrétique est moins irritant pour l'estomac que le composé parental. Certains esters, volatils, entrent dans la composition d'une bonne part des diverses fragrances et autres arômes que nous percevons. Parmi ceux-ci, on se doit de citer l'odeur caractéristique des ananas (butanoate d'éthyle) et des poires (éthanoate de 3-méthylbutyle).



Acide acétylsalicylique ou aspirine.

Les esters issus d'acides gras à longues chaînes et d'alcools à longues chaînes forment une classe de biomolécules connue sous le nom de cires. Ainsi, l'ester qui est produit à partir de l'acide hexadécanoïque et de l'hexadécanol, en l'occurrence l'hexadécanoate d'hexadécyle, représente la quasi-totalité de la graisse du blanc de baleine. Les cires sont des molécules pratiquement apolaires, de sorte qu'elles servent d'hydrofuges naturels comme on en trouve, par exemple, sur les plumes des

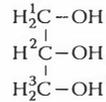
oiseaux. La consistance des cires dépend de la longueur des deux chaînes qu'on y retrouve – plus ces chaînes sont longues, plus la cire est dure – de même que du nombre de doubles liaisons *cis* – un nombre important de ces insaturations rend la cire plus molle.

Les esters (en particulier les thioesters dont il sera question dans le chapitre 12) sont souvent mis à profit dans les réactions biochimiques en tant qu'intermédiaires lors de la synthèse de métabolites pour lesquels une synthèse directe serait impossible à 37 °C en milieu aqueux.

Les cires sont des esters issus d'alcools et d'acides gras à longue chaîne.

9.4 Les esters du glycérol

Le propane-1,2,3-triol est couramment appelé glycérol. À l'examen de la structure de cette molécule (voir dans la marge), on constate qu'il y a trois groupes hydroxyle. Chacun de ces groupes hydroxyle peut être estérifié. Le produit qui résulte de l'estérification d'un seul groupe hydroxyle par un acide gras est un monoacylglycérol ou monoglycéride. Le monostéarate de glycérol (GMS, voir figure 9.6) est un monoglycéride typique. On l'emploie classiquement comme émulsifiant dans l'industrie alimentaire.



Le propane-1,2,3-triol.

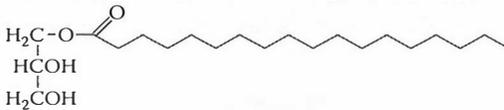
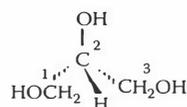
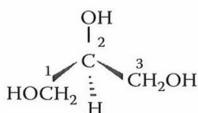


Figure 9.6 La structure du monostéarate de glycérol, un émulsifiant couramment employé dans l'industrie alimentaire.

Lorsque deux, voire les trois groupes hydroxyle du glycérol sont estérifiés, on obtient, respectivement, des diacylglycérols (diglycérides) ou des triacylglycérols (triglycérides).

Les triacylglycérols sont les constituants majoritaires des graisses et des huiles. Une graisse diffère d'une huile en ce sens qu'elle se présente à l'état solide plutôt que liquide à la température ambiante. Ceci est dû au fait que, dans les graisses, les chaînes acyle sont plus saturées que celles qu'on trouve dans les huiles. Les acides gras entrant dans la composition de l'huile d'olive sont essentiellement l'acide octadéc-9-énoïque-*cis* ainsi que l'acide dodécanoïque, ce dernier ayant un point de fusion de 44,8 °C. Ces acides gras, de nature identique ou différente, s'estérifient avec le glycérol. Dans les huiles et graisses naturelles, les diverses chaînes acyle proviennent de tous les acides gras présents, ce qui aboutit à une distribution aléatoire de ces chaînes, bref à tous les mélanges possibles de triglycérides. Une complexité supplémentaire apparaît parce que certains carbones des triglycérides peuvent être spatialement différents. À première vue, les positions 1 et 3 du glycérol qui serait estérifié par des acides gras identiques semblent équivalentes, c'est-à-dire qu'elles correspondent à un seul et même triglycéride puisque la molécule est symétrique. Cependant, il faut prendre en considération la structure tridimensionnelle de la molécule de glycérol. Imaginons que sur les formules de glycérol présentées dans la marge,



L'inversion spatiale des chaînes alkyle différentes en 1 et 3 crée deux structures isomères.

on estérifie les carbones 1 et 3 par des acides gras dont les chaînes alkyle différent. En pareil cas, quatre groupes différents sont attachés au carbone 2, de sorte que celui-ci est devenu un centre chiral. Les deux formules dans la marge évoquent l'existence possible de deux énantiomères. Vous aurez remarqué qu'en réalisant cette inversion, l'hydrogène du carbone 2 du glycérol, qui pointait vers l'arrière, pointe à présent vers l'avant dans l'autre formule. Par conséquent, les enzymes qui hydrolysent les liaisons esters des triglycérides, en l'occurrence les lipases, peuvent s'attaquer spécifiquement au carbone 1 ou au carbone 3. Dans les projections de Fischer, les carbones sont numérotés à partir du haut, ce qui fait apparaître successivement les carbones 1, 2 et 3 en évoluant vers le bas de ladite projection (cf. infra).

Exemple raisonné 9.4

Expliquer ce qui différencie un diacylglycérol d'un triacylglycérol.

Réponse

Les diacylglycérols résultent de l'estérification de deux parmi les trois groupes hydroxyle du glycérol par deux acides gras, tandis que les triacylglycérols résultent de l'estérification des trois hydroxyles du glycérol par trois acides gras.

Question 9.4

Expliquer pourquoi le trioléate de glycérile est une huile, alors que le tristéarate de glycérile est une graisse.



Un aldéhyde Une cétone



Sens de la polarité dans les groupes carbonyle.

9.5 Hémiacétals et hémicétals

Les aldéhydes et les cétones contiennent tous deux un oxygène carbonyle (représenté en gras dans les formules de la marge). La liaison carbone-oxygène du groupe carbonyle est polarisée, étant donné que l'oxygène est plus électronégatif que le carbone.

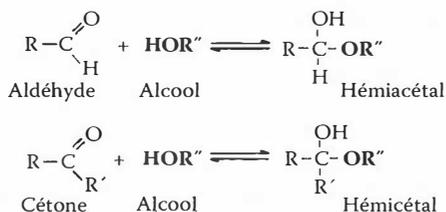


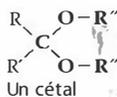
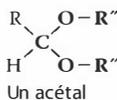
Figure 9.7 La réaction des aldéhydes ou des cétones avec un alcool aboutit à la formation d'hémiacétals ou d'hémicétals.

Du point de vue chimique, le groupe carbonyle est un important site réactionnel. En particulier, les aldéhydes et les cétones réagissent facilement avec les alcools pour former, respectivement, des hémiacétals

et des hémicétals, comme l'illustre la figure 9.7. Ces hémiacétals et hémicétals sont instables et, de fait, cette réaction est réversible dès la température ordinaire. Des hémiacétals cycliques peuvent également se former lorsque le groupe hydroxyle et la fonction carbonyle appartiennent à une même chaîne carbonée. Les structures dont le cycle comporte cinq ou six atomes se distinguent notablement des autres hémiacétals en ce sens que la formation du cycle est favorisée. Ceci est dû au fait que les angles de liaisons entre les carbones dans de tels cycles avoisinent 109° , ce qui n'implique aucune tension.

Lors de la formation d'un hémiacétal ou d'un hémicétal, l'oxygène carbonyle a subi une réduction car il se retrouve à l'état d'hydroxyle. En définitive, les hémiacétals et les hémicétals contiennent habituellement, sur un même carbone, quatre groupes différents, à savoir $-H$ ou $-C$, $-C$, $-OH$ et $-O-C$, de sorte qu'il s'agit d'un carbone chiral. Ce nouveau centre chiral est important lors de la cyclisation des oses (voir section 9.8).

Les hémiacétals et les hémicétals présentent un carbone qui porte à la fois un groupe hydroxyle et une fonction éther. Ce groupe hydroxyle peut réagir une nouvelle fois avec un autre alcool et il devient alors un acétal ou un cétal. Une fonction acétal ou cétal correspond à un carbone qui porte deux liaisons éther (on parle d'éthers géminés, voir dans la marge). La formation d'acétals et de cétals est aisée dès la température ambiante parce que l'hydroxyle hémi(a)cétalique est activé par la fonction éther. L'acétal ou le cétal ainsi produit est relativement stable: on peut l'isoler en solution basique, tandis que sa stabilité est moindre en milieu acide.



Les liaisons éther sont présentées en gras.

9.6 Les oses

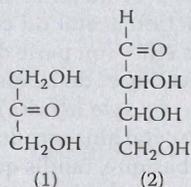
Les oses sont les hydrates de carbone les plus simples que l'on puisse imaginer. L'appellation «hydrate de carbone» provient de leur formule générale, $(CH_2O)_n$, où n est au moins égal à 3. Les atomes de carbone se disposent normalement de manière à former une chaîne linéaire et l'ose est nommé en se référant au nombre de ces atomes de carbone, comme on le montre dans le tableau 9.3. On aura remarqué que le suffixe -ose caractérise tous ces glucides. À chaque carbone de la chaîne se trouve lié un atome d'oxygène qui fait partie, soit d'un groupe hydroxyle, soit d'un groupe carbonyle. Mais il ne peut y avoir qu'un seul groupe carbonyle, lequel se trouve, soit à l'extrémité de ladite chaîne – il s'agit alors d'un ose à fonction aldéhyde, appelé aldose –, soit sur l'un des autres carbones – il s'agit alors d'un ose à fonction cétone, appelé cétose. Bref, pour être tout à fait correct, les glucides devraient être appelés des «polyhydroxyaldéhydes» ou des «polyhydroxycétone». Enfin, un aldose à six carbones est qualifié d'aldohexose, tandis qu'un cétose à cinq carbones est un cétopentose.

Tableau 9.3 La nomenclature des oses en fonction de la longueur de leur chaîne carbonée et de la position du carbone carbonyle

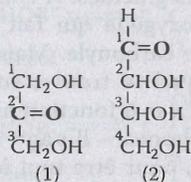
Chaîne carbonée	Nom	Groupe carbonyle	
		Cétone	Aldéhyde
3	Triose	Cétotriose	Aldotriose
4	Tétrade	Cétotétrade	Aldotétrade
5	Pentose	Cétopentose	Aldopentose
6	Hexose	Cétohexose	Aldohexose
7	Heptose	Cétoheptose	Aldoheptose

Exemple raisonné 9.5

Identifier les glucides de la figure 9.8 comme étant des aldoses ou des cétones et donner leur nom en se référant à la longueur de leur chaîne carbonée.

**Figure 9.8** Deux molécules de glucides.*Réponse*

Compter le nombre de carbones. Le résultat apparaît dans la figure 9.9. Le glucide (1) a trois carbones, de sorte qu'il s'agit d'un triose, tandis que le glucide (2) en a quatre et est un tétrade. Identifier l'oxygène carbonyle. Il est représenté en gras dans la figure 9.9. La molécule (1) est un cétose, alors que la molécule (2) est un aldose. L'ose (1) est donc un cétotriose. Quant à l'ose (2), c'est un aldotétrade.

**Figure 9.9** Les deux molécules de glucides de la figure 9.8, montrant la numérotation des carbones et l'endroit où se trouve l'oxygène carbonyle (en gras).

Question 9.5

Identifier les glucides de la figure 9.10 en se référant à la position du groupe carbonyle et à la longueur de leur chaîne carbonée.

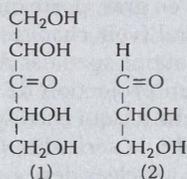


Figure 9.10 Deux molécules de glucides.

Les atomes de carbone des glucides sont numérotés en se référant à la position du groupe carbonyle. Dans le cas des aldoses, le carbone aldéhydique est toujours le carbone 1, tandis que pour les cétooses on commence le numérotage de la chaîne carbonée à partir de l'extrémité la plus proche du groupe carbonyle. C'est de cette façon que le numérotage a été fait pour les deux glucides de la figure 9.9. Par convention, on représente les glucides en alignant verticalement leur chaîne carbonée, le carbone 1 étant en haut. C'est ce qu'on appelle une projection de Fischer³.

Exemple raisonné 9.6

Numéroter les atomes de carbone des glucides de la figure 9.11a.

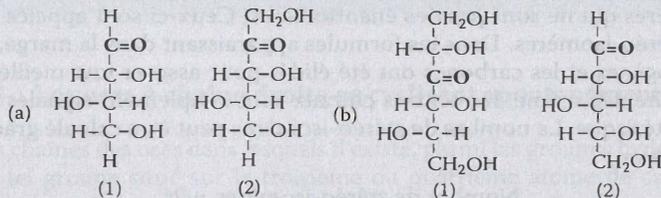


Figure 9.11 Quatre molécules de glucides. Les groupes carbonyle en (a) et (b) sont présentés en gras.

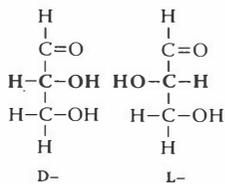
Réponse

Les groupes carbonyle des glucides de la figure 9.11a sont présentés en gras. Quant aux carbones, ils sont tout simplement numérotés à partir de l'extrémité de la chaîne carbonée qui est la plus proche du carbone carbonyle. Dans les deux cas, le numérotage des chaînes carbonées commence par le carbone du haut.

Question 9.6

Numéroter les atomes de carbone des glucides de la figure 9.11b.

.....
3. Laquelle est une vue du haut du conformère totalement éclipsé, *Nd.Tr.*



Les isomères du glycéraldéhyde.

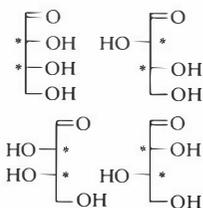
9.7 La chiralité dans les molécules d'oses

Les formules dans la marge sont celles des deux isomères de l'aldose le plus simple, en l'occurrence le glycéraldéhyde (l'aldéhyde du glycérol). L'atome central, représenté en gras, porte quatre groupes différents. Il s'agit donc d'un centre chiral (voir chapitre 8) et ce carbone peut se présenter sous deux orientations spatiales distinctes. Ces deux configurations correspondent, en projection de Fischer, à la présence de l'hydroxyle en 2, soit à gauche (ce qui correspond à la série dite L), soit à droite (ce qui correspond à la série dite D). Les différentes formes chirales des oses sont aussi appelées des isomères optiques ou encore des stéréo-isomères. Dans les chaînes plus longues des glucides, l'appartenance à la série D ou L est établie en examinant la position de l'hydroxyle porté par le carbone chiral le plus éloigné du groupe carbonyle. Selon que cet hydroxyle est à droite ou à gauche, l'ose appartient à la série D- ou L-. Les carbones qui se trouvent à l'extrémité de la chaîne, qu'il s'agisse d'un alcool primaire (CH₂OH) ou d'un carbonyle (C=O), ne portent pas quatre groupes différents et ne sont donc pas des centres chiraux.

Le nombre de formes stéréo-isomères sous lesquelles un glucide peut se présenter peut être déterminé en comptant le nombre de centres chiraux que cette molécule comporte. Pour un seul centre chiral, il n'y a que deux stéréo-isomères (énantiomères), l'hydroxyle étant à gauche ou à droite. Lorsque deux centres chiraux sont présents, quatre stéréo-isomères sont possibles (deux possibilités pour le premier centre chiral et deux pour l'autre), comme on le montre dans la marge. Parmi ces stéréo-isomères, seuls les énantiomères présentent des propriétés physiques identiques⁴. Il sera question, dans le chapitre 10, des stéréo-isomères qui ne sont pas des énantiomères. Ceux-ci sont appelés des diastéréo-isomères. Dans les formules apparaissant dans la marge, les hydrogènes et les carbones ont été élidés pour assurer une meilleure lisibilité. De même, les centres chiraux sont simplement signalés par un astérisque. Le nombre de stéréo-isomères peut être calculé grâce à l'équation :

$$\text{Nombre de stéréo-isomères} = 2^n$$

où n représente le nombre de centres chiraux. Les noms de tous ces glucides stéréo-isomères, que ce soient des aldoses ou des cétooses, peuvent être retrouvés dans n'importe quel bon traité de biochimie.

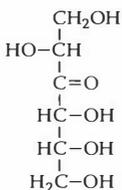


Les quatre formes chirales des aldotéetroses.

Exemple raisonné 9.7

La formule apparaissant dans la marge est celle d'un cétohexose.

- Indiquer, à l'aide d'un astérisque, chaque centre chiral.
- Calculer le nombre de stéréo-isomères qui existent pour un tel cétohexose.



4. Hormis leur pouvoir rotatoire, *N.d.T.*

Réponse

- (a) La figure 9.12 montre le même cétohexose avec les centres chiraux marqués par un astérisque. Les carbones terminaux, présentés en italiques, ne sont pas chiraux, puisque chacun d'eux porte deux hydrogènes identiques. Quant au carbone carbonyle, présenté en gras, il n'est pas non plus chiral, étant donné que la liaison carbone-oxygène est double.
- (b) Il y a, en définitive, trois centres chiraux. Le nombre de stéréoisomères est donc égal à 2^n , où n vaut 3 pour ce glucide. Ce cétohexose existe donc sous forme de 8 stéréoisomères ($2^3 = 8$).

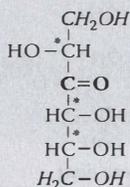
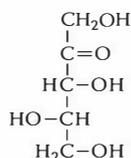


Figure 9.12 Le cétohexose de la marge avec ses centres chiraux marqués par un astérisque.

Question 9.7

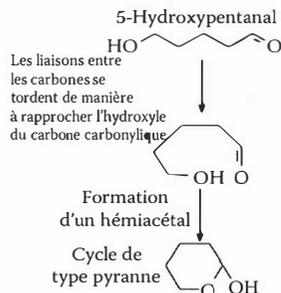
La formule apparaissant dans la marge est celle d'un cétopentose.

- (a) Indiquer, à l'aide d'un astérisque, chaque centre chiral.
- (b) Calculer le nombre de stéréoisomères qui existent pour un tel cétopentose.



9.8 Les oses à chaîne droite se cyclisent spontanément

Les chaînes des oses dans lesquels il existe, parmi les groupes hydroxyle, un tel groupe situé sur le troisième ou quatrième atome de carbone après le carbone carbonyle sont capables de se tordre de manière à ce qu'une réaction se produise entre cet hydroxyle (en 4 ou en 5) et la fonction carbonyle. Le produit qui émerge de telles réactions est cyclique: il s'agit d'un hémiacétal ou d'un hémicétal selon que l'ose était un aldose ou un cétose (voir section 9.5). Les angles de liaisons entre les carbones sont tels que seul un hydroxyle porté par un carbone 4 ou 5 est capable de réagir de cette façon avec le carbone carbonyle pour former un intermédiaire stable. Le modèle d'une telle structure cyclique résultant de pareille réaction est présenté dans la marge. Les groupes appelés à réagir peuvent n'être séparés que de quatre carbones, auquel cas il y a formation d'un cycle oxygéné à cinq pièces, qu'on appelle un furanne. Ou bien, comme on le montre dans la marge, les groupes réactionnels sont séparés par cinq carbones et, dans ce cas, on obtient un cycle oxygéné à six pièces appelé pyranne. La fonction hémiacétal (ou hémicétal) ainsi produite se rouvre facilement, de sorte qu'elle est en équilibre avec la structure aldéhyde (ou cétonique) de départ.



Les oses contenant des cycles de type pyranne ou furanne sont appelés, respectivement, des pyranoses ou des furannoses. Ainsi par exemple, le glucose peut se cycliser indifféremment sous forme de pyranose ou de furanose, comme on peut le voir dans la figure 9.13. Au cours de cette réaction, le groupe carbonyle est réduit en hydroxyle et le carbone concerné devient un centre chiral. Ce carbone chiral qui résulte d'une telle cyclisation est qualifié d'anomérique. La figure 9.13 montre une projection de « Haworth » de ces formules, avec l'hydroxyle (en 1) dérivant de l'oxygène carbonyle orienté vers le haut, ce qui en fait l'anomère β .

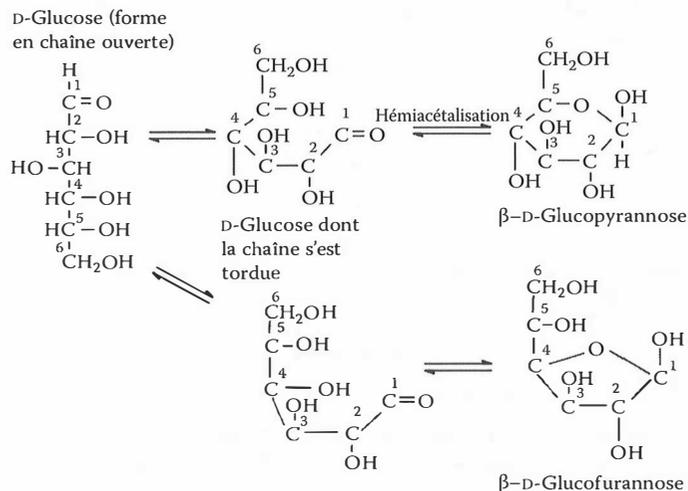
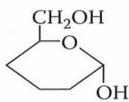
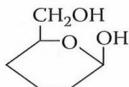


Figure 9.13 Formation de cycles pyranose et furannose à partir du D-glucose. Certains hydrogènes ont été élimés pour rendre les formules mieux lisibles.



Anomère α



Anomère β

Le groupe hydroxyle porté par le carbone anomérique peut pointer vers le haut ou vers le bas.

Cet hydroxyle peut aussi, lors de sa formation, se présenter vers le bas, ce qui correspond à l'anomère α . La différence entre les anomères α et β est montrée dans la marge. Comme telle, cette particularité α ou β ne semble pas importante mais, lorsque des oses s'unissent l'un à l'autre, les conséquences peuvent être significatives.

Le numérotage des carbones de la chaîne ouverte des oses est conservé lorsque ladite chaîne se cyclise. Bref, le carbone 1 des aldoses reste le carbone 1 (devenu anomérique) lorsque l'aldose s'est cyclisé en pyranose ou en furanose. Ce système de numérotage est présenté dans la figure 9.13 pour le glucose.

Exemple raisonné 9.8

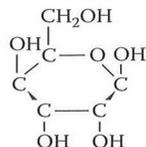
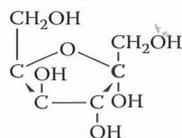
Numéroter les carbones de l'ose présenté dans la marge.

Réponse

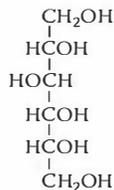
Identifier le carbone anomérique. Il s'agit du carbone qui se trouve juste à côté de l'oxygène du cycle et qui porte un hydroxyle. Ce carbone est présenté en gras dans la figure de la marge. Numérotent ensuite la chaîne carbonée (dans les deux directions!). Le numérotage qui permet d'attribuer au carbone anomérique le chiffre le plus petit est le bon. Dans l'exemple présenté, le carbone anomérique est le numéro 2.

Question 9.8

Numéroter les carbones de l'ose présenté dans la marge.

**9.9 Les hydroxyles des oses peuvent être chimiquement modifiés**

L'un ou l'autre groupe hydroxyle des oses est capable d'être modifié chimiquement, ce qui aboutit à d'importants dérivés de sucres. La figure 9.14 montre certains types de transformations chimiques que l'on peut réaliser sur la molécule de glucose ainsi que la nature des dérivés que l'on obtient de la sorte. Il existe d'autres dérivés intéressants, comme les oses-alcools. Dans les oses-alcools, l'oxygène carbonyle a été réduit en un alcool primaire. L'un des plus couramment employés est le sorbitol (présenté dans la marge), qui est parfaitement métabolisé par l'organisme humain. Cet ose particulier sert d'édulcorant dans l'industrie alimentaire, notamment dans le contexte de la nourriture pour diabétiques. Sa sucrosité est supérieure à celle du saccharose mais il exerce une action laxative qui limite son incorporation massive aux aliments. Les oses-phosphates sont également fort importants et seront décrits dans le chapitre 12.

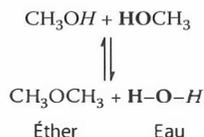


Le D-sorbitol.

9.10 Des oses peuvent s'unir l'un à l'autre grâce à des liaisons glycosidiques

Un groupe hydroxyle d'une molécule d'ose peut se lier de manière covalente à un groupe hydroxyle appartenant à une autre molécule d'ose par l'entremise d'une fonction éther (voir dans la marge). Ce lien éther qui unit les deux oses est appelé une liaison glycosidique. Parfois, c'est l'hydroxyle anomérique qui prend part à la formation de la liaison glycosidique. En pareil cas, le lien formé est en fait un acétal (ou un cétal).

Deux molécules de méthanol



La formation d'une liaison éther à partir de deux hydroxyles.

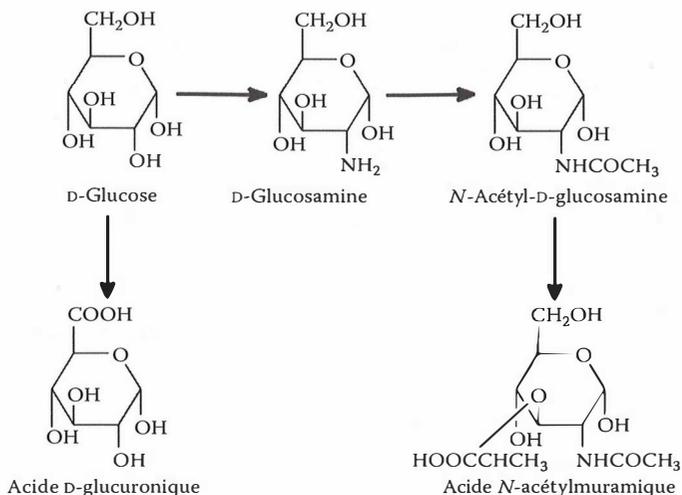


Figure 9.14 Certaines réactions qui permettent d'obtenir des dérivés du glucose (pour la clarté, certains hydrogènes ont été élidés).

Les acétals et les cétales sont beaucoup plus stables que les hémiacétals et les hémicétales, de sorte que les oses cyclisés ne s'ouvrent plus spontanément dès l'instant où ils se retrouvent sous forme d'acétals ou de cétales. En outre, lorsque le groupe carbonyle de l'ose est inclus dans un acétal ou dans un cétal, celui-ci ne peut plus être oxydé par des substances telles que du cuivre(II), Cu²⁺ (voir chapitre 17). La réduction des ions Cu²⁺ par certains oses est à la base de tests classiques d'identification des sucres réducteurs (tests de Fehling et de Bénédict). Ainsi, les sucres dont l'hydroxyle anomérique est engagé dans une liaison glycosidique sont qualifiés de non réducteurs. En pratique, la plupart des oses n'engagent pas deux hydroxyles anomériques entre eux pour former les liaisons glycosidiques, de sorte que de nombreux polymères d'oses conservent au moins une extrémité anomérique libre, laquelle est capable de réduire des ions tels que Cu²⁺. Le saccharose est toutefois une exception classique. La structure de ce disaccharide est présentée en (a) dans la figure 9.15, les carbones anomériques étant représentés en gras. Les structures de disaccharides issus du seul glucose, en l'occurrence le cellobiose et le maltose, sont présentées dans la figure 9.15, respectivement en (b) et en (c). Les carbones anomériques sont également en gras.

Le fait de joindre de nombreux oses l'un à l'autre via des liaisons glycosidiques aboutit à la formation de saccharides. Le saccharose, le cellobiose et le maltose sont des disaccharides, étant donné que deux oses monomères sont unis l'un à l'autre. Lorsque trois, quatre, voire de nombreux oses sont unis l'un à l'autre, on parle, respectivement, de tri-, tétra-, ou de polysaccharides.

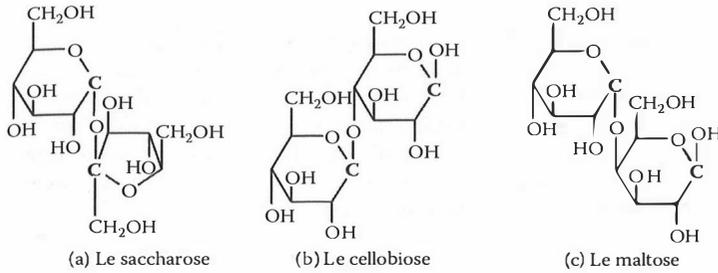


Figure 9.15 Structures de quelques disaccharides, avec leur carbone anomérique en gras.

Exemple raisonné 9.9

Indiquer si le disaccharide présenté dans la marge est réducteur ou non.

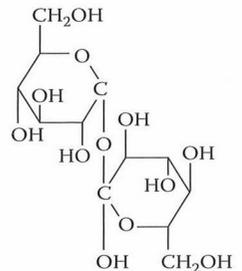
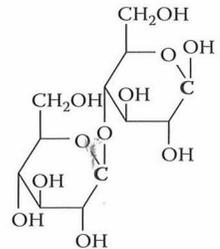
Réponse

Identifier les carbones anomériques. L'identification d'un carbone anomérique est aisée : il suffit de repérer, parmi les deux carbones adjacents à l'oxygène du cycle, celui auquel est directement attaché un oxygène. Dans ce sucre, les carbones anomériques sont présentés en gras.

Ce sucre est réducteur si l'un des carbones anomériques se trouve à une des extrémités de la formule. Ce carbone anomérique appartient à une fonction hémiacétal, laquelle est en équilibre avec la forme aldéhydique ouverte. Ce sucre est donc réducteur.

Question 9.9

Indiquer si le disaccharide présenté dans la marge est réducteur ou non.



Résumé

Les acides gras sont des acides carboxyliques à longue chaîne carbonée. Ces chaînes peuvent être saturées ou non, auquel cas la(les) double(s) liaison(s) est(sont) de configuration *cis*. La température de fusion des acides gras dépend de la longueur de la chaîne carbonée et du degré d'insaturation de celle-ci. Ces acides gras peuvent s'estérifier avec le glycérol pour former des triglycérides, qui sont en l'occurrence les composants principaux des graisses et des huiles naturelles. Les aldéhydes (ou les cétones) réagissent avec les groupes hydroxyle des alcools : il en résulte des hémiacétals (ou des hémicétals) qui sont suffisamment réactionnels pour se transformer en acétals (ou cétals) stables. Les oses sont des hydroxyaldéhydes ou des hydroxycétones. Ceux-ci peuvent se cycliser à la suite d'une hémicétalisation (ou d'une hémicétalisation) intramoléculaire. Seuls deux isomères cycliques peuvent se former, à savoir un cycle à six pièces

contenant un oxygène (appelé pyranose) ou un cycle à cinq pièces contenant un oxygène (appelé furannose). Ce processus de cyclisation introduit un nouveau centre chiral dans la molécule d'ose, en l'occurrence le carbone anomérique. Les autres hydroxyles peuvent être modifiés de manière à obtenir des dérivés d'oses, comme par exemple des osamines. Les oses peuvent s'unir l'un à l'autre par l'entremise de liaisons éther, ce qui en fait des saccharides.

Ouvrages de référence

La plupart des traités de biochimie à l'usage des étudiants du premier cycle donnent toutes les informations voulues au sujet des lipides (graisses et huiles), glucides et saccharides.

Gunstone, F.D. (1966), *Fatty Acid and Lipid Chemistry*, Aspen, Gaithersburg, MD.

Lindhorst, T.K. (2007), *Essentials of Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, Wiley-VCH, New York.

Nelson, D.L. et Cox, M.M. (1993), *Lehninger, Principles of Biochemistry*, Chap. 9, pp. 293-324 et 11, pp. 363-388, Worth, New York.

Vollhardt K.P.C. et Schore N.E., (2009) *Traité de chimie organique*, 5^e édition, De Boeck, Bruxelles.

Questions d'auto-évaluation

Question 9.10 Nommer l'acide gras insaturé qui est présenté dans la figure 9.16.



Figure 9.16 La structure d'un acide gras insaturé.

Question 9.11 Écrire et nommer la molécule d'ester qui résultera de la réaction entre l'acide éthanoïque et le méthanol.

Question 9.12 (a) Expliquer ce que l'on entend par « carbone anomérique ».

(b) Préciser, pour les oses de la figure 9.17, s'il s'agit d'anomères α ou β .

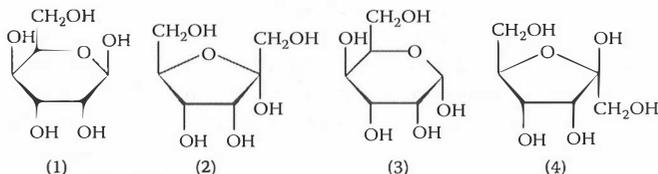


Figure 9.17 Quelques formules d'oses.

Question 9.13 Le saccharose contient à la fois un groupe acétal et un groupe cétal.

(a) Dessiner la structure du saccharose et repérer le groupe acétal ainsi que le groupe cétal.

(b) Expliquer pourquoi le saccharose n'est pas un sucre réducteur.

Composés carbonés aromatiques et isomérisation

10

10.1 Introduction

Il existe une catégorie particulière de substances qu'on appelle des composés aromatiques. Ceux-ci font preuve de diverses propriétés importantes, tant du point de vue structural que mécanistique, ayant notamment un impact primordial dans le monde du vivant. Il est donc essentiel, si l'on veut comprendre leur mode d'intervention dans les processus biochimiques, de se faire une idée de ce que sont ces molécules aromatiques, en se penchant tout particulièrement sur leur structure, leurs liaisons et leurs propriétés chimiques.

10.2 Le benzène

Le benzène est le composé parental d'un groupe de substances caractérisées par des odeurs marquées, agréables et que l'on a dès lors qualifiées d'aromatiques. Le benzène lui-même est extrêmement toxique, alors que d'autres composés aromatiques sont indispensables aux organismes vivants en raison du rôle fondamental qu'ils jouent dans la biochimie cellulaire. Les propriétés de ces aromatiques sont totalement différentes de celles des composés carbonés aliphatiques (chapitre 8). La formule moléculaire du benzène est C_6H_6 . Cette molécule contient six atomes de carbone unis de manière à former un cycle hexagonal, chaque carbone portant en outre un atome d'hydrogène. En tenant compte de la tétravalence de ses carbones, le benzène peut être représenté comme on le montre dans la figure 10.1, avec une structure présentant une alternance de liaisons carbone-carbone simples et doubles sur le pourtour du cycle. Il a été prouvé, par des mesures physiques, que le cycle benzénique est plan, les six carbones et les six hydrogènes étant parfaitement coplanaires. En examinant la structure présentée dans la figure 10.1, on pourrait imaginer que la réactivité chimique du benzène soit comparable à celle des alcènes. Les alcènes se laissent facilement oxyder (par du permanganate) ou réduire (par de l'hydrogène), et ils subissent, par exemple, l'addition aisée de réactifs tels que l'eau dans des conditions relativement douces. Ces propriétés sont dues à la présence d'une double liaison carbone-carbone, hautement réactive, que l'on retrouve également, apparemment, en plusieurs exemplaires dans le benzène. Et en fait, ce dernier est pratiquement inerte lors de toutes ces réactions. Le benzène ne subit des réactions de réduction ou d'addition que dans des conditions drastiques. Des mesures de la longueur des liaisons carbone-carbone du benzène ont été effectuées par diffraction des rayons X. Les résultats indiquent que les liaisons car-

Les composés aromatiques ne se prêtent que très difficilement à des réactions d'addition.

bone-carbone du benzène présentent toutes la même longueur. Or, la figure 10.1 laisse entrevoir une alternance de liaisons carbone-carbone simples (plus longues) et doubles (plus courtes). La longueur des liaisons carbone-carbone du benzène est plus courte que celle d'une liaison simple et plus longue que celle d'une liaison double. Ces liaisons, dans le benzène, présentent donc un comportement intermédiaire.

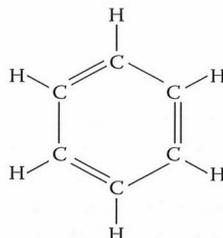


Figure 10.1 La formule de structure du benzène.

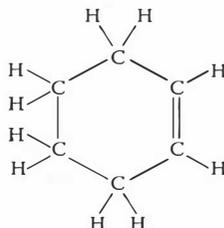


Figure 10.2 La formule de structure du cyclohexène.

La chaleur d'hydrogénation du benzène, avec les trois doubles liaisons que sa formule laisse entrevoir, peut être comparée à celle du cyclohexène, dont la formule C_6H_{10} (figure 10.2) montre qu'il n'y a qu'une seule double liaison. La chaleur d'hydrogénation du cyclohexène vaut -122 kJ mol^{-1} , alors que celle du benzène n'atteint que -205 kJ mol^{-1} , ce qui est bien moindre par rapport à -366 kJ mol^{-1} (3×122), valeur à laquelle on devrait s'attendre en assimilant le benzène à un cyclohexatriène avec trois doubles liaisons. Ces expériences confirment que le benzène n'est pas un composé comparable à un triène ordinaire.

En vue de comprendre les propriétés qui viennent juste d'être exposées, il est indispensable d'examiner la structure électronique de ce composé. La configuration électronique de l'atome de carbone (figure 10.3) est modifiée lors de la formation du benzène. Trois, parmi les quatre électrons, se réorganisent en se distribuant chacun dans trois orbitales hybrides sp^2 de plus haute énergie. L'électron restant, n'ayant pas participé à l'hybridation, se retrouve dans l'orbitale $2p_z$ (figure 10.4). La disposition spatiale des orbitales pour des atomes de carbone modifiés de la sorte est présentée dans la figure 10.5. Pour former la molécule de benzène, les six atomes de carbone s'unissent l'un à l'autre – et avec, chaque fois, un atome d'hydrogène – par l'entremise de liaisons σ au départ d'orbitales hybrides (figure 10.6). Quant aux six électrons situés

La structure cyclique plane du benzène est due à l'intervention des orbitales hybridées de ses carbones.

dans les orbitales $2p_z$, ils se recouvrent latéralement sur tout le pourtour du cycle en formant les liaisons π . Ce recouvrement n'est pas localisé au niveau de paires individualisées d'atomes de carbone mais concerne tout l'ensemble des carbonés du cycle (figure 10.7). Ceci crée une région continue de densité électronique sur l'ensemble des six atomes de carbone, ressemblant à un beignet rond (sorte d'anneau) apparaissant à la fois au-dessus et en dessous du plan du cycle (figures 10.8 et 10.9).

Les orbitales $2p_z$ des carbonés se recouvrent latéralement pour former le cycle aromatique du benzène.

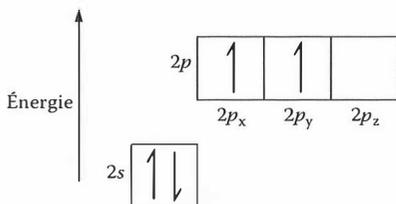


Figure 10.3 Diagramme montrant les niveaux énergétiques correspondant à la disposition des électrons dans la seconde couche d'un atome de carbone.

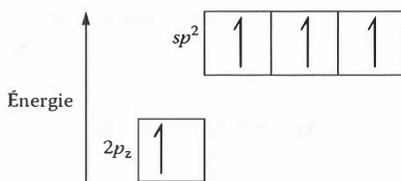


Figure 10.4 Diagramme montrant les niveaux énergétiques correspondant à la disposition des électrons dans les orbitales hybridées sp^2 et dans l'orbitale $2p_z$ d'un atome de carbone parmi les six destinés à former une molécule de benzène.

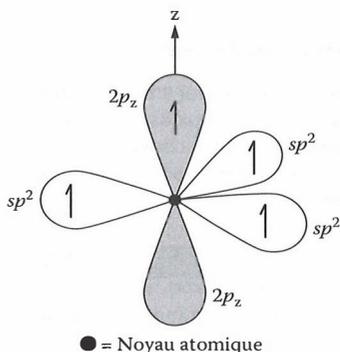


Figure 10.5 Les orbitales atomiques d'un carbone benzénique, montrant trois orbitales hybridées sp^2 dans le plan horizontal ainsi qu'une orbitale non hybridée $2p_z$ (légèrement ombrée) orientée selon l'axe vertical z .

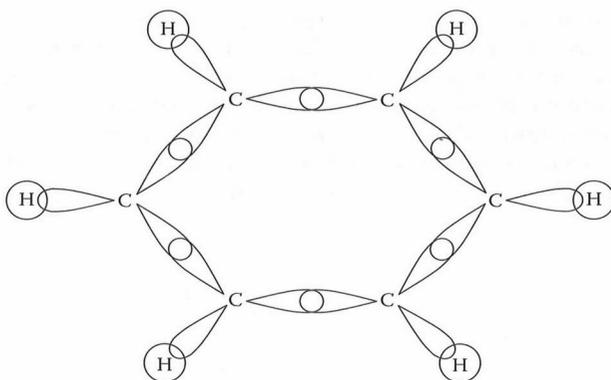


Figure 10.6 Le recouvrement des orbitales hybrides sp^2 des six carbones, l'une avec l'autre et, chaque fois, avec une orbitale $1s$ d'un hydrogène pour former l'infrastructure des liaisons σ du benzène. Les douze atomes sont coplanaires. Les orbitales $2p_z$ n'apparaissent pas sur ce schéma pour la clarté.

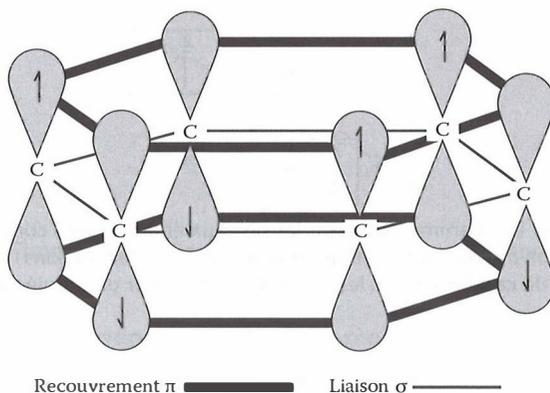


Figure 10.7 Le recouvrement latéral entre les diverses orbitales $2p_z$ de chaque carbone, au-dessus et en dessous du plan du cycle à six pièces, aboutissant à la formation des liaisons π . Le recouvrement s'étend sur tout le pourtour du cycle. Pour la clarté, les orbitales sp^2 des carbones et les atomes d'hydrogène n'apparaissent pas sur ce schéma.

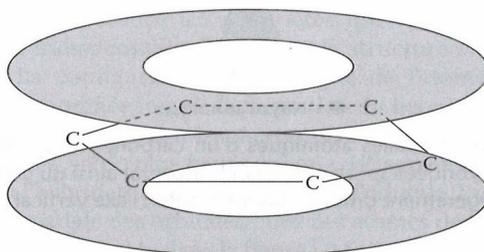


Figure 10.8 Vue en perspective des nuages d'électrons π , formant des anneaux ressemblant à des beignets au-dessus et en dessous du plan du cycle benzénique.

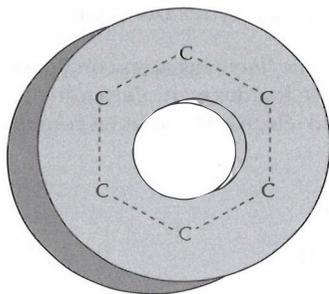


Figure 10.9 Vue du haut des nuages d'électrons π , formant des anneaux ressemblant à des beignets au-dessus et en dessous du plan du cycle benzénique.



Figure 10.10 Formule de structure simplifiée du benzène. Le cercle indique que les électrons π y sont délocalisés.



Figure 10.11 Formule de structure simplifiée du benzène¹.

Lorsque le recouvrement π s'étend à plusieurs atomes, on parle de **conjugaison**. La conjugaison entraîne une stabilisation notoire de la molécule qui en est l'objet, bref une diminution de son énergie. L'ensemble d'une telle structure est appelé un **cycle aromatique**. La stabilisation accrue, c'est-à-dire la diminution du contenu énergétique de la molécule qui est le siège de la conjugaison, correspond à l'**énergie de stabilisation** ou de **résonance**. La conjugaison résulte de la mise en commun d'électrons π entre diverses liaisons carbone-carbone. Ces électrons ne sont plus localisés entre deux carbones précis mais se dispersent plutôt sur plusieurs d'entre eux. Dans le cas du benzène, cette dispersion s'étend sur les six carbones. Pareil effet est défini comme étant une **délocalisation**. La molécule de benzène est souvent représentée sous une forme simplifiée, sans faire apparaître les atomes d'hydrogène, et avec un cercle à l'intérieur de l'hexagone, lequel est censé indiquer le caractère aromatique dû à la conjugaison (voir figure 10.10). Quoiqu'il en soit, ceci ne permet pas au lecteur de visualiser d'emblée le nombre d'électrons (ou de liaisons) π impliqués, de sorte que les biochimistes préfèrent en définitive dessiner le benzène sous sa forme plus conventionnelle (figure 10.11).

Le recouvrement latéral étendu dans le benzène signifie que les liaisons y sont conjuguées.

Les électrons appartenant à des doubles liaisons conjuguées sont délocalisés.

.....
1. Dite de Kekulé, *N.d.Tr.*

10.3 Composés aromatiques bioactifs

Les composés aromatiques sont souvent des molécules cycliques à cinq ou six pièces, lesquelles sont parfois accolées à d'autres cycles.

Le benzène, avec ses six électrons π en conjugaison, est un cycle aromatique. On doit donc logiquement s'attendre à ce que d'autres composés dans lesquels six électrons π sont en conjugaison se comportent de la même façon.

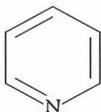


Figure 10.12 La pyridine.

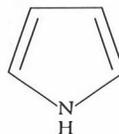


Figure 10.13 Le pyrrole.

En pratique, on constate qu'il existe un grand nombre de composés aromatiques, certains caractérisés par un cycle à six pièces, d'autres par un cycle à cinq pièces, d'autres enfin avec des cycles accolés. Mais, dans chaque cas, le nombre d'électrons aptes à former le système aromatique correspond à ce que prévoit la formule générale² $4n + 2$, où n est un nombre entier pouvant valoir 0, 1, 2, 3...

Outre le carbone, d'autres éléments peuvent être présents dans les cycles aromatiques: on trouve souvent de l'azote et de l'oxygène dans les cycles à cinq ou six pièces des biomolécules. La pyridine, C_5H_5N , est étroitement apparentée au benzène. Le cycle plan de cette molécule est hexagonal et il comporte un atome d'azote ainsi que cinq atomes de carbone, chacun de ceux-ci étant porteur d'un atome d'hydrogène (figure 10.12). Il y a deux doubles liaisons carbone-carbone et une double liaison carbone-azote, soit trois fois deux électrons π assurant le caractère aromatique de ce composé. Le pyrrole, C_4H_5N , est une amine hétérocyclique. Le cycle de cette molécule comprend cinq atomes, dont un atome d'azote (figure 10.13). Chacune des deux doubles liaisons carbone-carbone fait intervenir deux électrons, tout comme le fait la paire électronique libre de l'azote, de sorte qu'au total six électrons sont disponibles pour assurer l'aromaticité du système. Le pyrrole est le bloc de construction de l'hème, lequel est un important transporteur d'oxygène (chapitre 14). Les biomolécules peuvent être totalement ou partiellement aromatiques. Dans le premier cas, la conjugaison et donc la délocalisation des électrons s'étend sur l'ensemble de la molécule. Dans le second cas, la conjugaison ne concerne qu'une partie de la molécule.

Des atomes d'azote et d'oxygène sont souvent présents dans les cycles aromatiques.

2. Due à Hückel, *N.d.Tr.*

Exemple raisonné 10.1

Un hydrocarbure tel que le naphthalène, $C_{10}H_8$ (figure 10.14) et un hétérocycle comme le furanne, C_4H_4O (figure 10.15), présentent des doubles liaisons carbone-carbone. Ces deux composés sont-ils aromatiques ?

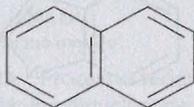


Figure 10.14 Le naphthalène.

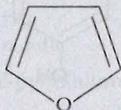


Figure 10.15 Le furanne.

Réponse

Le naphthalène possède cinq doubles liaisons, chacune apportant deux électrons au système conjugué. Au total, il y a donc 10 électrons π (5×2), ce qui est en accord avec la règle $4n + 2$, qui donne 10 si $n = 2$. (4×2) + 2 = 10. Le naphthalène est donc aromatique. Quant au furanne, il présente deux doubles liaisons carbone-carbone (soit quatre électrons π) ainsi qu'une paire électronique libre sur l'oxygène, laquelle est conjuguée aux électrons π . Au total, 6 électrons sont en conjugaison. D'après la règle $4n + 2$, qui donne 6 si $n = 1$, le furanne est aromatique.

Les cycles aromatiques possèdent toujours $4n + 2$ électrons en conjugaison (n est un petit nombre entier).

Question 10.1

Examiner les formules des molécules esquissées dans les figures 10.16, 10.17 et 10.18 et déterminer si chacune de celles-ci est totalement ou partiellement aromatique.

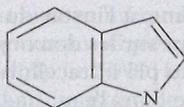


Figure 10.16 L'indole.

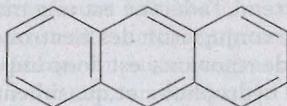


Figure 10.17 L'anthracène.

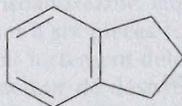


Figure 10.18 L'indane.

Question 10.2

Expliquer, en faisant chaque fois appel à un exemple différent, la signification des termes (a) conjugaison, (b) énergie de résonance et (c) hétérocycle aromatique.

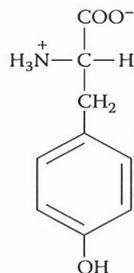


Figure 10.19 La tyrosine, qui est un acide aminé comprenant un cycle aromatique dans sa chaîne latérale.

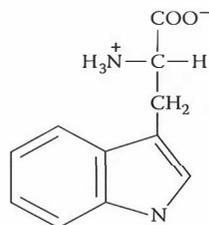


Figure 10.20 Le tryptophane. Il s'agit aussi d'un acide aminé dont la chaîne latérale comporte une structure aromatique.

Il existe des acides aminés dont les chaînes latérales comportent des structures aromatiques comme, par exemple, la tyrosine (figure 10.19), avec un simple cycle benzénique, et le tryptophane (figure 10.20), avec des cycles accolés à cinq et six pièces. La tyrosine joue un rôle remarquable d'agent vecteur de proton dans les processus physiologiques de catalyse acido-basique. Selon les nécessités, cette molécule peut en effet échanger ou parfois même carrément perdre l'hydrogène du OH phénolique, étant donné que l'anion qui en résulte est stabilisé grâce à la distribution de la charge négative sur l'ensemble du cycle aromatique (figure 10.21).

L'adénine (figure 10.22) fait partie d'un groupe de composés aromatiques à caractère basique qu'on appelle des purines. Cette molécule résulte de l'accolement de deux cycles aromatiques pourvus, chacun, de deux atomes d'azote, de sorte qu'il s'agit d'une base faible. Comme on s'y attend, l'adénine est une molécule plane, à l'instar du benzène, avec une conjugaison des électrons s'étendant sur les deux cycles. Son énergie de résonance est donc importante. Au pH intracellulaire, l'adénine est hydrophobe et quasiment insoluble dans l'eau. L'adénine, au même titre qu'une autre purine apparentée, en l'occurrence la guanine, sont des importants composants des nucléotides et donc des acides nucléiques.

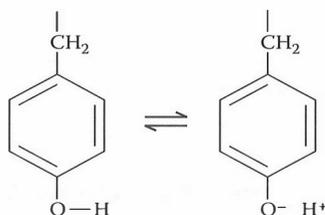


Figure 10.21 Ionisation au niveau de la chaîne latérale de la tyrosine en catalyse acido-basique.

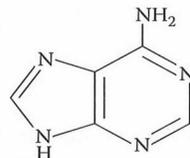


Figure 10.22 L'adénine, qui est une purine aromatique.

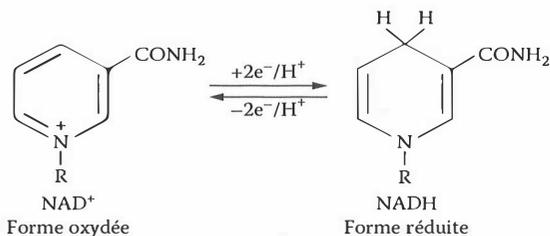


Figure 10.23 Processus redox au niveau de l'entité pyridinium dans le nicotinamide adénine dinucléotide (NAD).

Parmi les facteurs importants qui conditionnent la structure tridimensionnelle des acides nucléiques, il y a précisément l'empilement de ces bases, avec les cycles coplanaires de ces molécules venant se positionner, parallèlement, l'un au-dessus des autres, comme des pièces de monnaie entassées. Des interactions de dipôle à dipôle et des forces de van der Waals (chapitre 3) contribuent à renforcer cet empilement. Pareille organisation structurale minimise les contacts entre les bases hydrophobes et le milieu aqueux intracellulaire. Quant aux atomes d'azote des cycles, aux groupes amino exocycliques et aux groupes carbonyle, ils prennent part aux liaisons hydrogène assurant l'appariement avec la base complémentaire, ce qui contribue également à stabiliser efficacement l'ensemble de la structure de l'acide nucléique.

Le groupe adénine est un motif structural essentiel que l'on retrouve dans d'autres biomolécules importantes et, entre autres, dans l'adénosine-5'-triphosphate (ATP), dans le messenger chimique qu'est l'adénosine-3', 5'-monophosphate cyclique (AMPC) (section 9.12), ainsi que dans le nicotinamide adénine dinucléotide (NAD). Cette coenzyme redox est une remarquable déshydrogénase. Elle contient un groupe pyridinium aromatique qui constitue le centre actif de son action redox (chapitre 13). Le NADH est, en biochimie, un puissant agent réducteur, permettant par exemple de convertir les cétones en alcools. Lors d'un tel processus, le NADH se transforme en NAD⁺ (figure 10.23), à la suite du transfert de deux électrons.

La riboflavine est une isoalloxazine, laquelle résulte de l'accolement de trois cycles aromatiques à six pièces (chapitres 11, 13). Dans cette molécule, les électrons sont fortement délocalisés. La conjugaison y est donc importante. Ce cofacteur de déshydrogénase peut se présenter sous trois états redox : la flavine réduite (FADH₂), la flavine-semiquinone (FADH[•]) et la flavine oxydée (FAD) (figure 10.24). La riboflavine est très efficace lorsqu'il s'agit de transférer des électrons parce que son système aromatique étendu est caractérisé par un certain nombre d'orbitales moléculaires π de haute énergie. Les niveaux énergétiques de celles-ci sont fort proches et certains sont remplis d'électrons alors que d'autres sont vacants. De ce fait, des électrons peuvent être facilement transférés entre ces orbitales moléculaires, ou encore être perdus ou gagnés par celles-ci. Le même raisonnement peut être appliqué pour expliquer la facilité avec laquelle le centre aromatique du NADH réalise des transferts d'électrons.

Dans les acides nucléiques, les bases puriques, aromatiques, se lient de manière complémentaire et ces couples s'empilent les uns sur les autres.

Les composés aromatiques contiennent plusieurs orbitales π de haute énergie, mais ces niveaux sont fort proches de sorte que les transferts d'électrons sont aisés.

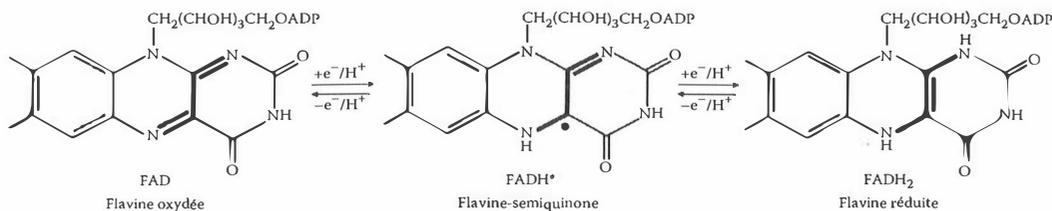


Figure 10.24 Les trois états redox de la riboflavine (FAD). Les centres réactionnels dans ces trois états redox sont indiqués en gras.

10.4 L'isomérisation

Les isomères sont des composés différents mais dont la formule moléculaire est identique.

Le bon fonctionnement et l'efficacité des biomolécules dépendent grandement de la forme spatiale de celles-ci. Une petite différence dans le positionnement d'un groupe fonctionnel ou dans l'orientation d'une chaîne latérale autour d'un atome de carbone peut altérer profondément le fonctionnement métabolique du composé considéré. Dans les biomolécules et les molécules organiques en général, les substituants et autres groupes fonctionnels peuvent souvent se disposer selon des manières différentes autour de l'un ou l'autre atome de carbone. Ceci signifie que deux composés différents, voire davantage, peuvent exister, lesquels répondent à une même formule moléculaire. Une telle situation est appelée **isomérisation**. Chacun de ces composés différents est un **isomère**. Certaines formules moléculaires ne peuvent correspondre qu'à deux isomères, tandis que d'autres sont à la base d'un grand nombre d'isomères. Dans cette fin de chapitre, les différentes manières de disposer les groupes fonctionnels au sein des molécules seront examinées et, pour certains composés carbonés, des propriétés optiques devront être prises en considération. Dans le cadre des biomolécules, ces caractéristiques seront ensuite revisités en termes de structure et de fonction.

10.5 Isomérisation de structure

Des isomères de structure se présentent lorsque des atomes de carbone d'un composé de formule moléculaire donnée peuvent être connectés de manière différente. Ces modalités de connexion peuvent concerner des chaînes différentes, voire des cycles (isomérisation de chaîne) ou encore le positionnement différent d'un groupe fonctionnel sur tel ou tel atome de carbone (isomérisation de position). Il arrive aussi que les atomes du groupe fonctionnel lui-même soient réarrangés dans la molécule de manière à y faire apparaître un groupe fonctionnel différent (isomérisation de groupe fonctionnel).

10.6 Isométrie de chaîne, de position et de groupe fonctionnel

Le butane est le premier alcane qui illustre ce qu'est l'isométrie de chaîne. La formule moléculaire du butane est C_4H_{10} . Dans le chapitre 8, il a été dit que la formule de structure du butane était celle qui est reprise dans la figure 10.25. Mais on peut aussi écrire cet alcane à quatre carbones sous la forme présentée dans la figure 10.26. Il s'agit d'une structure différente. La première molécule présente ses quatre carbones alignés, formant donc une chaîne dépourvue de ramification. La deuxième, par contre, comprend une chaîne à trois carbones avec une chaîne latérale monocarbonée attenante au carbone central.



Figure 10.25 Le butane.

Figure 10.26 Le méthylpropane.

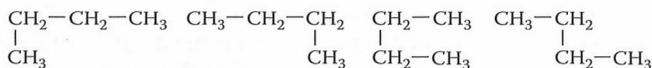


Figure 10.27 Diverses représentation du butane. Ce ne sont pas des isomères.

Ces deux substances sont nommées différemment, à savoir butane (figure 10.25) et méthylpropane (figure 10.26) et leurs propriétés physiques diffèrent (point de fusion, point d'ébullition...). Bref, ce sont des **isomères de chaîne**. Il est important de se rendre compte que le simple fait de courber ou de plier une molécule ne crée pas de nouveaux isomères, étant donné que dans les conditions normales toutes les molécules se prêtent continuellement à des pliures, des étirements et autres rotations. De même, une molécule peut se retourner de haut en bas ou de gauche à droite sans créer d'isométrie. Différentes représentations du butane sont données dans la figure 10.27, mais aucune de celles-ci ne peut être qualifiée d'isomère.

Exemple raisonné 10.2

Le pentane est un alcane dont la formule moléculaire C_5H_{12} correspond à trois isomères de chaîne. Écrire les formules de structure abrégées de ces isomères.

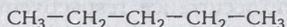
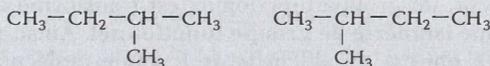


Figure 10.28 Le pentane.



(a)

(b)

Figure 10.29 Deux manières d'écrire le 2-méthylbutane. Ce ne sont pas des isomères.

Des groupes disposés différemment au sein d'une chaîne ou d'un cycle moléculaire sont à l'origine des isomères de chaîne.

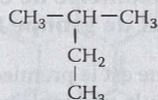
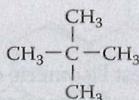


Figure 10.30 Le 2,2-diméthylpropane. **Figure 10.31** Le 2-méthylbutane.

Réponse

Écrire la formule la plus simple du pentane, à savoir la forme à chaîne droite (figure 10.28). Puis écrire une formule ou deux qui présente(nt) une chaîne latérale monocarbonée (figure 10.29a et figure 10.29b). Lorsque la formule de la figure 10.29a est inversée de gauche à droite, celle-ci devient identique à la formule de la figure 10.29b, de sorte que ces deux structures sont les mêmes. Il ne s'agit que d'un seul isomère. Ensuite, imaginer une formule comprenant deux chaînes latérales, chacune ne comprenant qu'un carbone (figure 10.30), puis une autre (ou plusieurs autres) avec une chaîne latérale à deux carbones (figure 10.31). En dépliant et en retournant cette dernière structure, on constate que celle-ci est identique à celle de la figure 10.29. Ce n'est donc pas un nouvel isomère. Bref, le pentane existe sous trois formes isomères : le pentane (figure 10.28), le 2-méthylbutane (figure 10.29) et le 2,2-diméthylpropane (figure 10.30).

Question 10.3

Écrire la formule de structure abrégée de cinq isomères de l'hexane. Il s'agit d'un alcane dont la formule moléculaire est C_6H_{14} .

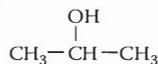
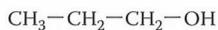


Figure 10.32 Le propan-1-ol.

Figure 10.33 Le propan-2-ol.

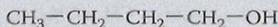
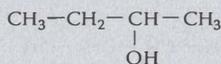
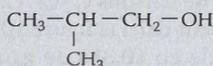
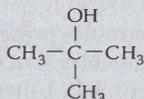
Dans le cas d'un alcool tel que le propanol, dont la formule moléculaire est $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, il est possible de placer le groupe hydroxyle sur l'un ou l'autre parmi deux carbones non équivalents, ce qui correspond aux formules de structure qui sont présentées dans les figures 10.32 et 10.33. Ces deux composés, en l'occurrence, respectivement, le propan-1-ol et le propan-2-ol, sont des **isomères de position** qui diffèrent par leurs propriétés tant chimiques que physiques.

Si, à présent, un groupe fonctionnel est transformé en un autre, on assiste à une **isomérisation de groupe fonctionnel**. Ainsi, au propanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, qui est un aldéhyde de formule moléculaire $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, correspond un isomère, la propanone, CH_3COCH_3 , qui est une cétone.

Le fait, dans une molécule, de transformer un groupe fonctionnel en un autre crée un isomère de groupe fonctionnel.

Exemple raisonné 10.3

La formule moléculaire $C_4H_{10}O$ représente un alcool à quatre carbones pour lequel divers isomères de structure existent. Représenter ces divers isomères par une formule de structure abrégée.

**Figure 10.34** Le butan-1-ol.**Figure 10.35** Le butan-2-ol.**Figure 10.36**
Le 2-méthylpropan-1-ol.**Figure 10.37**
Le 2-méthylpropan-2-ol.*Réponse*

Écrire les formules de l'alcane parental (le butane) à chaîne droite et à chaîne ramifiée. Sur la formule à chaîne droite, placer le groupe hydroxyle à l'extrémité (butan-1-ol, figure 10.34), puis sur l'atome de carbone d'à côté (butan-2-ol, figure 10.35). Si on place l'hydroxyle sur l'atome de carbone encore plus à gauche, la structure obtenue est identique à l'isomère de la figure 10.35 si on l'inverse de gauche à droite.

Puis, sur la formule de l'alcane ramifié, placer le groupe hydroxyle sur l'atome de carbone terminal (figure 10.36). Les autres isomères s'obtiennent en déplaçant le groupe hydroxyle tout au long de la chaîne carbonée, atome après atome. La seule structure nouvelle apparaissant ainsi est celle de la figure 10.37.

Les alcools isomères $C_4H_{10}O$ sont au nombre de quatre et leurs formules de structure sont données dans les figures 10.34 à 10.37.

Question 10.4

La formule moléculaire $C_5H_{12}O$ représente un alcool à cinq carbones pour lequel divers isomères de structure existent. Donner la formule de structure abrégée de quatre parmi tous ces isomères répondant à la formule moléculaire $C_5H_{12}O$.

Exemple raisonné 10.4

Les éthers, avec leur groupe fonctionnel $C-O-C$, et les alcools, $C-O-H$, peuvent exister sous forme d'isomères de groupe fonctionnel. Écrire les formules de structure abrégées des éthers et des alcools isomères répondant à la formule moléculaire C_3H_8O .

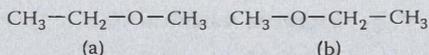


Figure 10.38 Deux manières d'écrire l'éther éthylméthyle³. Ce ne sont pas des isomères.

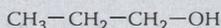


Figure 10.39 Le propan-1-ol.

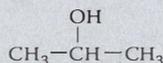


Figure 10.40 Le propan-2-ol.

Réponse

Écrire des formules présentant l'assemblage de liaisons C–O–C. Les structures possibles sont celles qui apparaissent dans la figure 10.38a et la figure 10.38b. L'inversion de la formule en 10.38a de gauche à droite donne la formule en 10.38b. De ce fait, il n'existe qu'un éther isomère. Écrire à présent des formules présentant un groupe hydroxyle (figures 10.39 et 10.40). Ainsi, il y a au total trois isomères (alcool ou éther) qui répondent à la formule $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, dont la structure est donnée dans les figures 10.38, 10.39 et 10.40.

Information complémentaire

Lorsque des alcanes, des alcools ou des éthers répondent à une formule moléculaire dans laquelle le rapport « atomes d'hydrogène/ atomes de carbone » est inférieur à ceux des exemples précédents, ceci indique que ledit composé doit nécessairement être cyclique ou insaturé (section 8.5). Par exemple, les isomères qui ont été dessinés en rapport avec la formule moléculaire $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (figure 10.41) sont soit des composés insaturés à chaîne droite, soit des composés cycliques. Les isomères cycliques sont habituellement moins importants que ceux, à chaîne droite, qui sont insaturés.

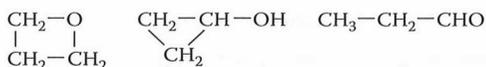


Figure 10.41 Les isomères cycliques et non cycliques correspondant à la formule moléculaire $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Question 10.5

Écrire les formules de structure des aldéhydes et des cétones isomères dont la formule moléculaire est $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

.....
3. Ou méthoxyéthane, *N.d.Tr.*

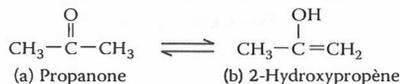


Figure 10.42 L'isomère tautomère de la propanone, C₃H₆O. Il s'agit d'un cas de tautomérie céto-énolique.

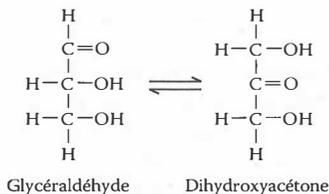


Figure 10.43 L'isomère tautomère de l'ose le plus simple, en l'occurrence le glycéraldéhyde. Il s'agit d'un cas de tautomérie céto-aldéhydrique.

10.7 La tautomérie

Les isomères de structure dont il a été question jusqu'ici étaient en définitive des composés différents, existant comme tels, et dont la particularité était seulement de présenter une même formule moléculaire ou, parfois aussi, un même groupe fonctionnel. On parle de **tautomérie** lorsque des isomères peuvent se convertir physiquement l'un en l'autre sur un bref laps de temps. Ce phénomène concerne généralement deux isomères, qu'on appelle des **tautomères**. Leur conversion est rapide, obéissant à un équilibre dynamique. Souvent, un de ces tautomères est fortement favorisé par rapport à l'autre, de sorte que celui-ci est largement prépondérant dans le mélange à l'équilibre. La position de cet équilibre peut, par ailleurs être modifiée en changeant la température, le pH, voire le solvant dans lequel ce mélange est dissous. Ainsi, la propanone est en équilibre avec une forme tautomère (figures 10.42a et 10.42b). Dans les conditions ordinaires, la seconde forme⁴ n'existe qu'en quantité négligeable, mais cette proportion d'énol peut augmenter si on diminue le pH par ajout d'acide. Des exemples importants de tautomérie se présentent dans la chimie des glucides (chapitre 9). Ainsi, le glycéraldéhyde, qui est un ose à trois carbones, peut se transformer en dihydroxyacétone (figure 10.43) via un intermédiaire instable.

Les tautomères sont des isomères qui se transforment rapidement l'un en l'autre en obéissant à un équilibre dynamique.

10.8 Stéréo-isomérisation

Il a été démontré que les isomères de structure résultent d'un positionnement différent de groupes alkyle ou de groupes fonctionnels au sein d'une molécule (section 10.14). Des isomères peuvent également exister pour des molécules dont la formule de structure est la même. Ici, le phénomène repose sur des orientations spatiales différentes de groupes dans des molécules de même connexité. On parle de **stéréo-isomérisation**. La stéréo-isomérisation revêt une importance capitale pour le monde du vivant.

La stéréo-isomérisation apparaît lorsque divers groupes d'une molécule présentent des orientations spatiales différentes.

4. 10.42b, dite forme énolique, *N.d.Tr.*

10.9 Isomérisme géométrique

Lorsqu'une molécule est rendue rigide par une particularité structurale, il est alors possible d'y placer deux groupes orientés différemment de manière à créer deux isomères. Les **isomères géométriques** formés de la sorte se présentent toujours par paires. Ainsi, la double liaison carbone-carbone dans une molécule d'alcène est verrouillée. Ladite liaison unissant ces deux carbones n'autorise aucune rotation et constitue, de ce fait, un lieu propice pour créer des isomères géométriques. Le but-2-ène, par exemple, est un alcène dont la formule de structure abrégée s'écrit $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$. Lorsqu'on veut détailler la structure de cette molécule, on se rend compte qu'il est possible d'écrire deux formules différentes (figure 10.44).

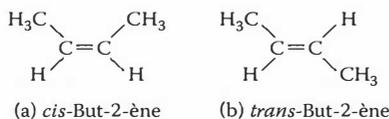


Figure 10.44 Les isomères *cis* et *trans* du but-2-ène.

La première formule (figure 10.44a) présente les deux groupes méthyle du même côté de la double liaison, tandis que la seconde (figure 10.44b) laisse entrevoir ces mêmes groupes de part et d'autre de la double liaison. Ces deux isomères sont, respectivement, désignés par *cis* et *trans*, termes dont on fait précéder le nom du composé pour bien spécifier de quel isomère il s'agit. C'est ainsi que ces alcènes ont reçu le nom de *cis*-but-2-ène et *trans*-but-2-ène. Il a déjà été signalé que les isomères de structure d'une substance étaient des composés à part entière, c'est-à-dire bien définis et caractérisés par des propriétés physiques et parfois même chimiques différentes. C'est le cas aussi pour les isomères géométriques.

Des cas d'isomérisme géométrique⁵ se présentent également, en raison de l'impossibilité de rotation, au niveau d'une double liaison carbone-azote, C=N. Il en va de même dans le cas de structures cycliques dans lesquelles les liaisons carbone-carbone ne sont pas autorisées à exécuter des rotations totalement libres.

.....
5. *Syn et anti, N.d.Tr.*

Exemple raisonné 10.5

Écrire les formules de structure détaillées des isomères géométriques de l'acide butène-dioïque et indiquer laquelle est *cis* et laquelle est *trans*.

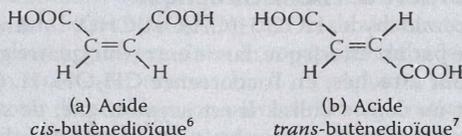


Figure 10.45 Les isomères *cis* et *trans* de l'acide butène-dioïque.

Réponse

On commence par écrire la formule abrégée de l'acide butène-dioïque, soit $\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$. Les formules de structure détaillées des deux isomères géométriques sont données dans la figure 10.45.

Question 10.6

L'acide but-2-énoïque, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$, existe sous forme de deux isomères géométriques. Écrire les formules de structure détaillées de ces isomères et indiquer laquelle est *cis* et laquelle est *trans*.⁸

Les deux isomères géométriques d'un composé peuvent exercer des actions physiologiques différentes. C'est ainsi que l'apport alimentaire d'acide linoléique (chapitre 8), avec ses deux doubles liaisons carbone-carbone de configuration *cis*, est bénéfique, alors que l'ingestion de l'acide isomère *trans*, *trans* l'est beaucoup moins pour la santé.

10.10 Isomérisation optique

Une molécule qui contient un atome de carbone auquel quatre groupes différents sont attachés peut exister sous deux formes différentes. Un tel carbone est qualifié de **chiral** ou d'**asymétrique**, voulant dire par là que la molécule peut exister sous deux variétés optiques inverses l'une de l'autre, l'une étant sinistrorse et l'autre étant dextrorse. Si vous examinez attentivement vos propres mains, vous réaliserez que, bien que manifestement chacune est pourvue des mêmes types de doigts, elles sont équivalentes mais non identiques parce qu'elles sont en relation spéculaire et donc non superposables. Quoi qu'il en soit, si vous placez une de vos mains devant un miroir, vous verrez dans le miroir l'image de votre autre main. De la même manière, tout atome de car-

Un composé existe sous forme d'isomères optiques lorsqu'il y a, dans cette molécule, un atome de carbone auquel quatre substituants différents sont liés.

6. Ou acide maléique, *N.d.Tr.*

7. Ou acide fumarique, *N.d.Tr.*

8. *N.d.Tr.* : il existe également un système de nomenclature *Z,E*, plus commode en présence de substituants non identiques sur une double liaison.

bone auquel quatre substituants différents sont attachés peut se présenter sous forme de deux isomères non superposables qui sont en relation d'images spéculaires. Étant donné que chacun de ces isomères est converti en l'autre par réflexion dans un miroir, on parle d'**isomères optiques**. Le concept de deux formes spéculaires non superposables d'une molécule relève de l'**isomérisme optique**.

Dans le glycéraldéhyde, $\text{HOC}^*\text{H}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CHO}$, l'atome de carbone central, marqué par un astérisque, laisse entrevoir quatre groupes différents qui lui sont attachés, en l'occurrence CH_2OH , H, OH et CHO. Ce carbone est un centre chiral. Il est asymétrique, de sorte qu'il est possible de dessiner deux formules spéculaires du glycéraldéhyde (figure 10.46). Dans cette représentation des deux formules en relation spéculaire, on a employé les conventions de la notation tridimensionnelle. Celles-ci permettent de représenter une molécule tridimensionnelle en deux dimensions sur une feuille de papier. Les liaisons chimiques qui se trouvent dans le plan de la feuille de papier sont représentées sous forme de traits ordinaires. Les liaisons qui s'étendent vers l'arrière de la feuille de papier sont représentées en pointillé et, enfin, celles qui pointent vers l'avant sont symbolisées par des lignes grasses effilées⁹. Ainsi, dans la molécule de glycéraldéhyde présentée ci-dessous, le groupe CHO se trouve dans le plan de la feuille de papier, les H et OH pointent vers le lecteur, tandis que le CH_2OH se dirige vers l'arrière de la feuille de papier.

Historiquement, les deux isomères optiques étaient désignés par « + » ou « d » et par « - » ou « l » pour pouvoir les distinguer. Ces descripteurs proviennent de l'observation insolite selon laquelle un centre chiral interagit avec un faisceau de lumière polarisée et induit une rotation du plan de polarisation.

Les isomères optiques se présentent par paires. Chacun de ceux-ci est l'image spéculaire de l'autre.

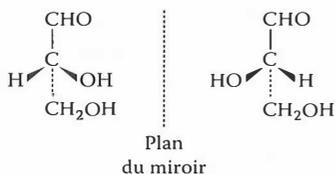


Figure 10.46 Les deux isomères optiques du glycéraldéhyde.

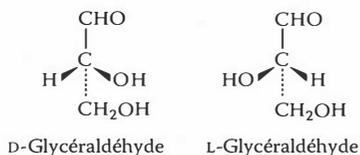


Figure 10.47 Les configurations absolues des deux énantiomères du glycéraldéhyde.

9. C'est-à-dire des coins, *N.d.Tr.*

L'isomère qui déviait le faisceau de lumière vers la droite était identifié comme étant la forme + ou d (pour dextrogyre), tandis que l'autre isomère qui provoquait une rotation dans le sens inverse était la forme - ou l (pour lévogyre). Ces deux isomères furent appelés des **énantiomères**.

Assez récemment, il a été possible, grâce à des techniques cristallographiques de diffraction des rayons X, de déterminer l'orientation précise des divers groupes dans le D-glyceraldéhyde, c'est-à-dire la configuration exacte du centre chiral. Lorsqu'une telle structure est dessinée en trois dimensions, on parle de **configuration absolue** de la molécule. De nouveaux descripteurs, à placer devant le nom des molécules d'oses ont alors été employés, en l'occurrence D et L. Ceci est illustré dans la figure 10.47. Ces lettres sont toujours employées malgré qu'un système plus commode de stéréodescripteurs ait été introduit entre-temps, à savoir le système *R,S*¹⁰.

Information complémentaire

La configuration absolue ne correspond pas nécessairement au sens de rotation du plan de la lumière polarisée. Dans le cas de la glycine, l'énantiomère dextrogyre (+) est l'énantiomère D. Cette corrélation n'est pas vraie pour toutes les biomolécules. Pour certains composés chiraux, l'isomère dextrogyre peut appartenir à la série L.

Tous les isomères de structure et autres stéréo-isomères dont il a été question jusqu'ici étaient caractérisés par des propriétés physiques - et bien souvent aussi chimiques - totalement différentes. Les deux énantiomères qui forment une paire d'isomères optiques présentent, quant à eux, des propriétés physiques et chimiques identiques. Ils ne diffèrent que par le sens de rotation qu'ils imposent au plan de la lumière polarisée. Du point de vue chimique, une différence peut aussi se manifester lorsque ces énantiomères sont appelés à réagir avec une autre molécule chirale.

Habituellement, les biochimistes font appel au système D,L pour distinguer les énantiomères et il en sera ainsi dans les chapitres ultérieurs. Les autres stéréodescripteurs ont été mentionnés parce que leur usage se répand de plus en plus.

Dans la biosphère, des centres chiraux se présentent ça et là dans de nombreuses molécules. Ainsi, tous les acides aminés, mis à part la glycine, possèdent un atome de carbone asymétrique et existent sous la forme d'une paire d'énantiomères. La glycine présente deux atomes d'hydrogène liés au carbone central, de sorte que ce carbone ne porte que trois substituants différents. Les acides aminés importants dans la nature appartiennent pratiquement toujours à la série L. Quant aux glucides, qui contiennent généralement plus d'un centre chiral, ils appartiennent le plus souvent à la série D.

.....
10. Dû à Cahn, Ingold et Prelog, *N.d.Tr.*

Exemple raisonné 10.6

Le propane-1,2-diol, $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}$, est une molécule chirale. Écrire les deux énantiomères de ce composé en se servant d'une notation tridimensionnelle.

Réponse

Il faut tout d'abord identifier l'atome de carbone asymétrique (c'est-à-dire chiral), lequel doit être porteur de quatre substituants différents. Il s'agit du carbone 2, marqué par un astérisque dans la formule suivante, $\text{CH}_3\text{-C}^*\text{HOH-CH}_2\text{OH}$. Puis dessiner ce carbone avec ses quatre liaisons orientées comme il sied dans l'espace¹¹. Attacher les quatre groupes différents à ce carbone, par exemple CH_2OH au nord, CH_3 au sud, H à l'ouest et OH à l'est. Placer un miroir plan à côté de cette structure tridimensionnelle et dessiner l'image spéculaire de celle-ci. Ce faisant, il faut veiller à ce que, dans ces deux formules, chaque groupe soit à la même distance par rapport au plan du miroir.

Question 10.7

Écrire, en se servant d'une notation tridimensionnelle, les deux énantiomères de l'alanine, $\text{CH}_3\text{-CH(NH}_3^+)\text{-COO}^-$, qui est un acide aminé chiral.

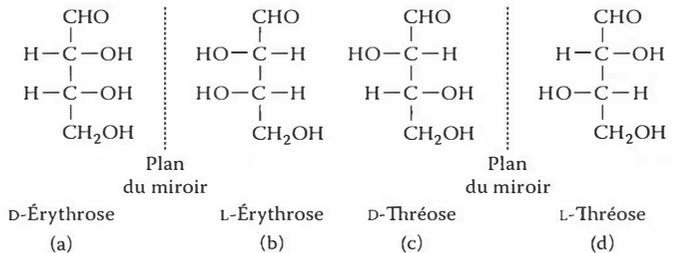


Figure 10.48 Les divers aldodésoxyoses, avec leurs deux centres d'asymétrie. Les isomères (a) et (b) existent sous forme d'une paire d'énantiomères et il en va de même pour les isomères (c) et (d). N'importe lequel des deux isomères (a) et (b) est un diastéréo-isomère de n'importe lequel des isomères (c) et (d).

Les biomolécules contiennent souvent plusieurs centres asymétriques.

Les molécules d'intérêt biologique contiennent souvent plus d'un centre chiral. Ceci signifie qu'il existe, pour ce genre de molécules, plus de deux isomères optiques. Ainsi, si une molécule contient deux atomes de carbone asymétriques, il y aura quatre isomères répartis en deux paires d'énantiomères. En toute généralité, on peut dire qu'il existe 2^n isomères optiques pour une molécule qui est pourvue de n centres chiraux. Les grosses biomolécules, comme les protéines (chapitre 9),

11. Les deux liaisons horizontales pointant par exemple vers l'avant et les deux liaisons verticales pointant vers l'arrière, *N.d.T.*

contiennent habituellement de nombreux atomes de carbone asymétriques, de sorte que le nombre de stéréo-isomères possibles est très élevé. Et cependant la biosynthèse de ces molécules n'aboutit qu'à la formation exclusive d'un isomère bien précis. C'est cet isomère-là qui est responsable de l'action physiologique.

Les relations qui existent entre les quatre isomères d'un composé comportant deux atomes de carbone asymétriques peuvent être envisagées en examinant le cas des aldotétraoses. Il s'agit d'oses à quatre carbones dont la formule de structure abrégée s'écrit $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHO}$. Les quatre stéréo-isomères sont présentés dans la figure 10.48. Le D- et le L-érythrose forment une paire d'énantiomères, tandis que le D- et le L-thréose forment une deuxième paire d'énantiomères. Les deux stéréo-isomères de l'érythrose présentent les mêmes propriétés physiques, hormis le sens de rotation du plan de la lumière polarisée. Il en va de même pour chacun des deux thréoses. Par contre, les deux érythroses ne sont pas les énantiomères des thréoses, et ces sucres présentent des propriétés physiques différentes. Ce sont des **diastéréo-isomères**. Lorsqu'on donne le nom d'un ose, il est convenu de préciser s'il s'agit d'une molécule appartenant à la série D ou L. Celle-ci est définie selon que le groupe hydroxyle porté par l'atome de carbone asymétrique le plus éloigné du groupe aldéhyde est positionné à droite ou à gauche¹². Dans le cas des aldotétraoses, il s'agit du carbone numéro 3. Pour plus de détails au sujet des oses, le lecteur est invité à se reporter au chapitre 9.

Résumé

Les composés cycliques dans lesquels alternent des liaisons carbone-carbone simples et doubles présentent une réactivité moindre et une stabilité accrue par rapport à la norme. Ceci est dû au fait que le recouvrement latéral des orbitales atomiques crée un nuage étendu de densité électronique, en forme de double anneau, ce qui stabilise la molécule. Les composés qui se comportent de la sorte sont qualifiés d'aromatiques. Les cycles aromatiques contiennent parfois, outre des carbones, des atomes d'azote ou d'oxygène. Diverses biomolécules de toute première importance font appel à des cycles aromatiques, ne fut-ce que comme chaîne latérale, pour assurer des catalyses acido-basiques, des transferts d'électrons, voire des appariements dans l'ADN.

Des composés différents auxquels correspond une même formule moléculaire sont appelés des isomères. L'isomérisation de structure apparaît lorsqu'une chaîne carbonée peut être réarrangée, lorsqu'un groupe fonctionnel peut être différemment positionné dans une molécule ou quand une même formule moléculaire correspond à des groupes fonctionnels différents. Les isomères sont des composés différents, bien définis et doués de propriétés particulières. La tautomérie concerne deux isomères de structure qui se transforment rapidement l'un en l'autre selon un équilibre dynami-

12. Sur la projection de Fischer, *N.d.Tr.*

que. La stéréo-isomérisation caractérise des composés dont la formule de structure est identique mais qui diffèrent par l'orientation spatiale des substituants dans la molécule. Les isomères géométriques sont des paires de molécules dans lesquelles des groupes sont maintenus selon un arrangement particulier, à savoir d'un même côté (*cis*) ou de part et d'autre (*trans*) par rapport à une structure rigide. Enfin, des isomères optiques se présentent lorsqu'une molécule comporte un centre chiral. Ceci survient le plus souvent lorsqu'un atome de carbone est porteur de quatre substituants différents. En pareil cas, le composé existe sous la forme de deux énantiomères. Ceux-ci diffèrent uniquement par leur effet sur le plan de la lumière polarisée ou par leur réactivité vis-à-vis d'autres composés chiraux. L'isomérisation, et tout particulièrement la chiralité, a de nombreuses implications dans les sciences de la vie. Les biosynthèses aboutissent toujours à un isomère actif bien défini, assurant ainsi une sélectivité remarquable parmi la multitude d'autres possibilités qui se solderaient par l'absence d'activité.

Ouvrage de référence

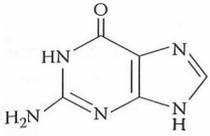
Vollhardt K.P.C. et Schore N.E., (2009) *Traité de chimie organique*, 5^e édition, De Boeck, Bruxelles.

Questions d'auto-évaluation

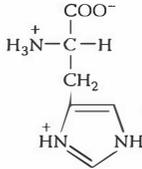
Question 10.8 Les formules de structure de cinq biomolécules sont données ci-après [voir page suivante: (a) à (e)]. (*Les formules de structure (c) et (d) sont des exemples plus compliqués. Le lecteur peut les considérer comme un défi.*)

- (1) Déterminer, pour chaque formule, le nombre d'électrons π qui sont conjugués.
- (2) Esquisser, sur chaque formule moléculaire, l'étendue de chaque système cyclique à caractère aromatique.
- (3) Présenter un schéma réactionnel montrant comment l'histidine (b) peut prendre part à une catalyse acido-basique.
- (4) La 1-désazaflavine (c) peut subir deux transferts monoélectroniques. Donner les formules de structure de la semiquinone et de l'espèce réduite et, dans chacune de ces formules, indiquer clairement où se situe le centre réactionnel.
- (5) Proposer une structure oxydée, de nature quinonique, en provenance de la forme réduite de la vitamine K (d).
- (6) La guanine (a) est un composant important des acides nucléiques, du point de vue tant structural qu'électronique. Expliquer les interactions qui

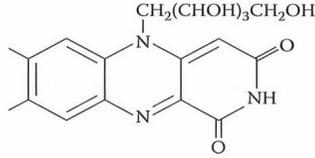
permettent à cette molécule de se comporter de la sorte.



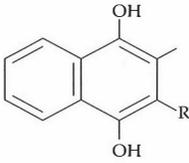
(a) La guanine



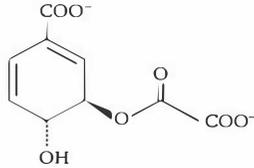
(b) L'histidine



(c) La 1-désazaflavine

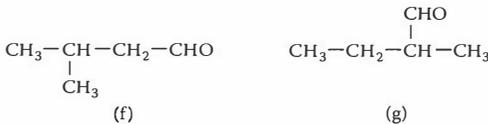
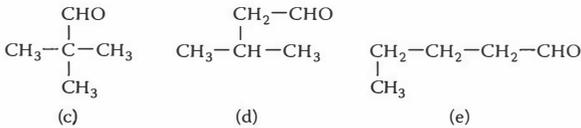
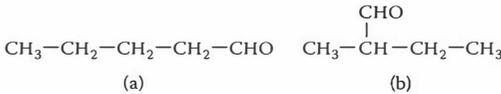


(d) La vitamine K sous sa forme réduite



(e) Le dianion de l'acide chorismique

Question 10.9 Examiner les structures (a) à (g).

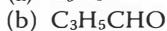


- (1) Sélectionner, parmi ces structures, quatre isomères différents du pentanal.
- (2) Identifier les paires de structures qui représentent en fait le même composé, mais écrites sous des formes apparemment différentes.

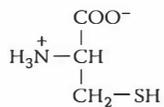
Question 10.10 La formule moléculaire $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ représente un certain nombre d'isomères de structure. Écrire la formule de structure

- (a) de deux isomères qui contiennent une double liaison carbone-carbone
- (b) d'une cétone
- (c) de deux aldéhydes isomères

Question 10.11 Écrire les formules de structure des paires d'isomères géométriques représentés par les formules :



Question 10.12 La cystéine est un acide aminé qui existe sous la forme d'une paire d'énantiomères. Représenter ces deux formules à l'aide d'un schéma tridimensionnel et indiquer clairement la relation d'image spéculaire qui existe entre celles-ci.



Les mécanismes réactionnels en chimie organique (et en biochimie)

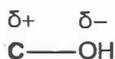
11

11.1 Introduction

Les voies métaboliques au sein des organismes vivants impliquent la réalisation de diverses réactions consécutives selon une séquence bien déterminée. Ces réactions, sous contrôle enzymatique, se déroulent en apportant un ensemble de modifications relativement complexes aux biomolécules. Ces diverses étapes peuvent être comprises en termes de mécanismes réactionnels, tels qu'ils s'appliquent aux molécules organiques simples. En chimie organique, les diverses réactions peuvent être subdivisées en un nombre assez restreint de chapitres selon leur mécanisme. On distingue ainsi, notamment, des réactions de substitution, d'addition et d'élimination, lesquelles se produisent à des endroits précis de la molécule considérée. Pour pouvoir prédire le devenir d'une molécule donnée en présence d'un réactif particulier, il faut donc reconnaître quels sont les endroits vulnérables de celle-ci et imaginer quelle est la distribution des charges au niveau de la liaison chimique susceptible d'être attaquée. Les réactions des biomolécules plus complexes pourront ensuite s'expliquer par analogie avec les petites molécules organiques ayant servi de modèles.

11.2 Sites réactionnels et groupes fonctionnels

Lorsqu'on envisage la réactivité d'une molécule relativement simple comme le butanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, on se rend compte qu'il y a un grand nombre d'atomes (ou de liaisons) qui pourraient être susceptibles d'être attaqués. Fort heureusement, les expériences ont démontré que, dans une molécule, le **site réactionnel** correspond presque toujours au groupe fonctionnel. Dans le cas présent, c'est le groupe hydroxyle, $-\text{OH}$, qui fait office de centre de réactivité. Il constitue donc le site réactionnel de cet alcool. Ce groupe fonctionnel se comporte ainsi car, du fait de la polarité de ses liaisons, il est différent du reste de la molécule. Dans le butanol, le groupe hydroxyle est polarisé (section 3.3) comme suit :



Les groupes fonctionnels dotés de liaisons polaires constituent des sites réactionnels.

Ceci signifie que l'atome d'oxygène attirera les réactifs positifs, alors que l'atome de carbone sera la cible des réactifs négatifs. Par contre, les liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène, qui font partie du reste de cette molécule, sont non polaires ou seulement très légèrement polaires, de sorte qu'elles n'attirent pas les réactifs chargés. Une autre caractéristique importante du groupe hydroxyle est la présence de paires électroniques libres sur l'oxygène (section 2.9). Une paire électronique libre est comparable à un petit réservoir de charge négative émergeant de la molécule. L'oxygène porte deux paires électroniques libres, chacune de celles-ci cherchant fortement à se rapprocher d'un site chargé positivement. Un oxygène de ce type est appelé un **centre nucléophile**. Il est très aisé d'identifier les centres nucléophiles au sein des divers groupes fonctionnels. Dans la même logique, l'atome de carbone auquel l'oxygène est lié est légèrement positif et est qualifié de **centre électrophile**. Bref, un alcool peut subir une réaction aussi bien au niveau de l'atome de carbone (positivé) qui porte l'hydroxyle qu'au niveau de l'atome d'oxygène (négativé) de l'hydroxyle lui-même. Ces deux possibilités sont résumées dans le tableau 11.1 qui englobe les types les plus habituels de centres réactionnels. D'autres groupes fonctionnels disposent aussi de deux centres réactionnels, par exemple les amines, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques et les esters (tableau 11.1).

Certains groupes fonctionnels contiennent des doubles liaisons. Les deux liaisons distinctes qui composent ces doubles liaisons ne sont pas du même type. La première liaison (liaison σ , chapitre 2) résulte de la mise en commun, de manière coaxiale, de deux électrons solidement maintenus entre les atomes unis. La seconde liaison (liaison π , chapitre 2) résulte d'un recouvrement latéral de deux électrons se répartissant en définitive dans des nuages de densité électronique situés au-dessus et en dessous de l'axe internucléaire de la liaison. Les électrons π sont moins fermement retenus que les électrons σ , de sorte qu'ils peuvent se comporter comme des sites réactionnels et attirer vers eux d'autres centres réactionnels. Les doubles liaisons peuvent être non polaires, comme dans des alcènes tels que le propène, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, ou polaires, comme dans l'éthanal, CH_3CHO . La double liaison non polaire du propène est dotée d'une légère charge négative située dans le nuage des électrons π (figure 11.1), ce qui explique qu'elle s'attire les centres positifs c'est-à-dire électrophiles. Quant à la double liaison carbone-oxygène de l'éthanal, celle-ci est polarisée, avec un atome de carbone positivé et un atome d'oxygène negativé (figure 11.1). Les nucléophiles seront donc attirés par l'atome de carbone.

On fait souvent appel à la **théorie acido-basique de Lewis** pour rationaliser le concept de site réactionnel. Un **acide de Lewis** est défini comme étant une substance qui peut accepter une paire d'électrons. À l'opposé, une **base de Lewis** est une substance qui peut céder une paire d'électrons.

Une paire électronique libre est légèrement négative et joue le rôle d'un nucléophile.

Un nucléophile est attiré par un atome positif et cherche à réagir avec lui.

Un électrophile est légèrement positif. Il est attiré par un atome négatif et cherche à réagir avec lui.

Un acide de Lewis est une substance qui peut accepter une paire d'électrons.

Une base de Lewis est une substance qui peut céder une paire d'électrons.

Tableau 11.1 Sites réactionnels et non réactionnels dans certaines molécules organiques

Type de site	Nom	Formule
Réactionnel, acide de Lewis, atome de carbone positif	Alcool	
Réactionnel, acide de Lewis, atome de carbone positif	Amine	
Réactionnel, acide de Lewis, atome de carbone positif	Halogénure d'alkyle	
Réactionnel, acide de Lewis, atome de carbone positif	Aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester	
Réactionnel, base de Lewis, atome d'oxygène négatif, paires électroniques libres	Alcool	
Réactionnel, base de Lewis, atome d'azote négatif, paire électronique libre	Amine	
Réactionnel, base de Lewis, ensemble légèrement négatif, électrons pi	Alcène	
Réactionnel, base de Lewis, atome d'oxygène négatif, électrons pi et paires électroniques libres	Aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester	
Non réactionnel, liaison simple carbone-carbone non polarisée, électrons sigma	Alcane, groupe alkyle	
Non réactionnel, liaison simple carbone-hydrogène légèrement polarisée, électrons sigma	Alcane, groupe alkyle	

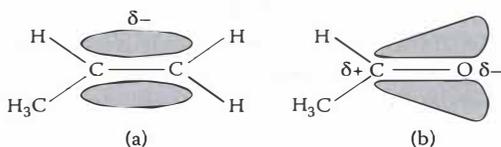


Figure 11.1 Liaisons π non polaires (a) et polaires (b) dans le propène et l'éthanal.

De ce point de vue, l'atome de carbone qui est lié à l'oxygène dans le butanol est un site assimilable à un acide de Lewis, tout comme l'est le carbone de la double liaison carbone-oxygène de l'éthanal. Les électrons π de la double liaison carbone-carbone du propène constituent un site basique au sens de Lewis, et il en va de même pour les paires électroniques libres situées sur l'atome d'oxygène du butanol. Avant de faire l'inventaire des sites réactionnels les plus importants des molécules organiques, il nous semble utile de résumer les concepts dont il a été question jusqu'ici.

Il existe, dans les molécules organiques (ainsi que dans les biomolécules), trois types de paires électroniques qui peuvent intervenir dans des réactions chimiques :

- *Les paires propres aux liaisons σ* : ces électrons sont fortement maintenus dans l'axe de liaison interatomique. Ils présentent dès lors une faible réactivité et une faible basicité au sens de Lewis.
- *Les paires propres aux liaisons π* : les électrons π sont plus sensibles à la délocalisation. Leur réactivité, de même que leur basicité au sens de Lewis, se situe dans la moyenne.
- *Les paires électroniques libres* : les électrons appartenant à des paires électroniques libres émergent des molécules vers l'extérieur. Ils confèrent à la molécule qui en est pourvue une réactivité élevée, ainsi qu'une forte basicité au sens de Lewis.

Une liste des sites réactionnels et non réactionnels appartenant à diverses catégories de molécules organiques est présentée dans le tableau 11.1.

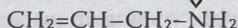
Exemple raisonné 11.1

- (a) Écrire la formule de structure du 1-aminoprop-2-ène (allylamine).
- (b) Identifier (1) un centre assimilable à un acide de Lewis et (2) un centre assimilable à une base de Lewis. Indiquer la charge partielle qui correspond à ceux-ci.
- (c) Repérer la position des électrons π .
- (d) Montrer la position des paires électroniques libres.
- (e) Indiquer une liaison σ dénuée de réactivité.

Réponse

- (a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
- (b) (1) L'atome de carbone auquel est lié l'azote est un acide de Lewis $\text{CH}_2=\overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
- (2) L'atome d'azote électronégatif est une base de Lewis $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\delta-}{\text{C}}\text{H}_2-\text{NH}_2$. La double liaison carbone-carbone est également une base de Lewis.
- (c) La double liaison carbone-carbone contient deux électrons π $\overset{\pi}{\text{C}}\text{H}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

(d) L'atome d'azote porte une paire électronique libre



(e) La liaison simple carbone-carbone, de même que n'importe laquelle des liaisons carbone-hydrogène sont des liaisons σ dénuées de réactivité.

Question 11.1

- (a) Écrire la formule de structure de l'éthanal.
 (b) Identifier (1) un centre assimilable à un acide de Lewis et (2) un centre assimilable à une base de Lewis. Indiquer la charge partielle qui correspond à ceux-ci.
 (c) Repérer (1) la position des électrons π et (2) des paires électroniques libres.

11.3 Conventions utilisées pour décrire les mécanismes réactionnels

Un certain nombre de termes et de conventions sont utilisés lors de la description des réactions et de leurs mécanismes.

Un *nucléophile* est une molécule ou un anion qui possède une paire électronique libre agissant en tant que base de Lewis. On le représente en toute généralité par :



ou Nu :

Une réaction qui implique l'intervention d'un nucléophile est appelée une **réaction nucléophile**.

Un *électrophile* est une molécule ou un cation qui présente un site déficient en densité électronique (δ^+), voire une charge nette positive, et qui agit en tant qu'acide de Lewis. On le représente par E ou E⁺. Une réaction qui implique l'intervention d'un électrophile est appelée une **réaction électrophile**.

Lorsque des réactions mettent en jeu des nucléophiles ou des électrophiles, les électrons impliqués dans la formation de nouvelles liaisons ou dans la rupture de liaisons existantes se déplacent toujours par paires.

Un *radical libre* est une espèce organique qui est pourvue d'un électron non apparié, c'est-à-dire célibataire. Un tel radical n'est pas chargé et, comme tel, ne recherche pas spécialement des réactifs positifs ou négatifs. Les réactions qui font intervenir des radicaux libres sont appelées des **réactions radicalaires**. Un radical libre est généralement écrit en plaçant un gros point en exposant sur la formule de l'entité moléculaire. Ainsi, le radical méthyle s'écrit CH₃.

Enfin, pour décrire correctement un mécanisme réactionnel, il faut :

Un radical libre possède un atome qui est pourvu d'un électron non apparié.

- dessiner les molécules (ou les ions) appelés à réagir en présentant les sites réactionnels selon la bonne orientation réciproque;
- ajouter, dans le cas de réactions nucléophiles ou électrophiles, une (ou plusieurs) flèche(s) incurvée(s), (\curvearrowright), pour montrer comment se déplacent une (ou plusieurs) paire(s) d'électrons;
- ajouter, dans le cas de réactions radicalaires, une (ou plusieurs) demi-flèche(s) incurvée(s), (\curvearrowleft)¹, pour montrer comment se déplace(nt) un (ou plusieurs) électron(s) célibataire(s);
- dessiner le complexe activé (c'est-à-dire l'état de transition) entre des crochets, avec toutes les charges voulues;
- dessiner la formule du produit qui résulte de la réaction considérée.

Exemple raisonné 11.2

Identifier, dans la liste suivante de réactifs, (a) un électrophile, (b) un nucléophile et (c) un radical libre.

- (1) Un ion cyanure, CN^-
- (2) Un proton, H_3O^+
- (3) L'éthane, CH_3CH_3
- (4) Un atome de chlore, Cl^\cdot

Réponse

- (a) L'électrophile est l'espèce positive (2), qui fonctionne en tant qu'acide de Lewis.
- (b) Le nucléophile est l'ion cyanure (1), qui est négatif (anion).
- (c) L'espèce radicalaire est l'atome de chlore (4), avec son électron non apparié (célibataire).

Question 11.2

Identifier :

- (a) un site nucléophile dans la molécule de méthanol, CH_3OH , qui est un alcool.
- (b) un site radicalaire dans l'espèce $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3$.
- (c) un site électrophile dans la molécule d'éthanal, CH_3CHO , qui est un aldéhyde.

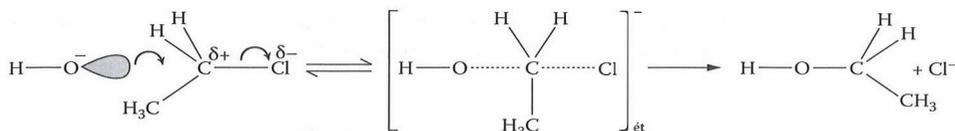
11.4 La substitution nucléophile bimoléculaire

Lors d'une substitution nucléophile bimoléculaire, un groupe est amené à remplacer un autre dans une molécule.

On assiste à une réaction de substitution nucléophile lorsqu'un nucléophile pourvu d'une paire électronique libre attaque un atome de carbone saturé qui est déficient en densité électronique. Ledit nucléophile vient s'attacher à ce carbone positivé et un groupe qui y était lié au départ s'éjecte. Un groupe prend ainsi la place d'un autre. Un exemple simple, issu de la chimie organique, permet de bien faire comprendre le mécanisme de cette réaction. Lorsqu'on chauffe du chloroéthane, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, cette molécule réagit avec l'ion hydroxyde de manière à fournir de l'éthanol,

1. La pointe faisant penser à un hameçon, *N.d.Tr.*

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, ainsi que du chlorure de sodium. Le mécanisme de cette réaction apparaît dans la figure 11.2. On remarquera, en examinant ce schéma, qu'une paire électronique libre de l'oxygène hydroxydique est cédée à un atome de carbone électrophile, tandis que les deux électrons de la liaison carbone-chlore sont accaparés par l'atome de chlore lors de son éjection. Les réactifs sont en équilibre avec l'état de transition (ét) dont la représentation est placée entre des crochets. Dans celui-ci, la liaison qui se crée et celle qui se défait sont présentées en pointillés. Une telle réaction de substitution bimoléculaire s'accompagne d'une inversion de configuration au niveau de l'atome de carbone attaqué².



Les électrons d'une des paires libres de l'ion hydroxyde attaquent par l'arrière l'atome de carbone positif, tandis que les deux électrons de la liaison carbone-chlore se déplacent vers l'atome de chlore

Une liaison oxygène-carbone se forme tandis que la liaison carbone-chlore se rompt

On assiste à la production d'un alcool, tandis qu'un ion chlorure s'est éjecté

Figure 11.2 Le remplacement, par substitution nucléophile bimoléculaire, d'un chlore du chloroéthane par un hydroxyle en provenance d'un ion hydroxyde.

Encadré 11.1 Application biochimique: le mécanisme de l'hydrolyse du glycogène

Le mécanisme d'hydrolyse du glycogène est certes plus complexe que la substitution nucléophile toute nette qui vient d'être décrite dans le cas du chloroéthane (figure 11.3). Un groupe hydroxyde, créé sous contrôle enzymatique, attaque le carbone 1 du cycle pyranose de manière à former un état de transition dans lequel la liaison C-OR est affaiblie. Il en résulte une entité β -glycoside, produite à la suite d'une inversion de configuration au niveau du carbone 1, ainsi que la molécule de glycogène, amputée d'une unité glucose (le glycogène est représenté par le groupe alkoxyde, OR). L'hydrolyse du glycogène peut aussi se produire sans qu'il y ait inversion: une enzyme particulière, la β -glycosidase, coupe les liaisons β -glycosidiques, tandis qu'une α -glycosidase rompt les liens de type α . Pour une molécule chirale, il y a inversion de configuration lorsqu'un arrangement spatial déterminé est converti en son image spéculaire (non superposable à l'original).

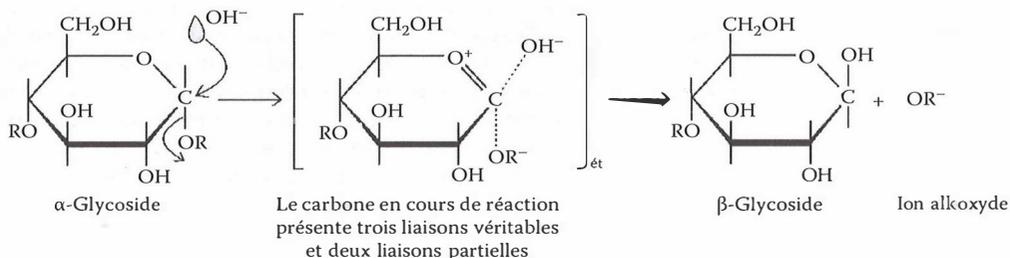


Figure 11.3 Mécanisme de la substitution nucléophile lors de l'hydrolyse du glycogène catalysée par une glycosidase.

2. Pour information, on assiste à la formation d'un produit racémique en cas de substitution nucléophile unimoléculaire, *N.d.T.*

Dans le cas des biomolécules, les substitutions nucléophiles se déroulent dans des conditions assez différentes. Au lieu de faire intervenir des réactifs puissants, comme l'hydroxyde de sodium, et d'opérer dans des conditions drastiques, comme un chauffage à reflux, un subtil catalyseur, en l'occurrence une enzyme, permet d'obtenir le même résultat à un pH voisin de 7 et à une température proche de la température ambiante. Quant au groupe à éjecter, il ne s'agit habituellement pas d'un chlorure, lequel est un excellent groupe sortant, mais plutôt d'un alkoxyde, lequel est un beaucoup moins bon groupe sortant. Ainsi, la liaison glycosidique du glycogène, un polysaccharide permettant de stocker de l'énergie, peut être hydrolysée, grâce à une glycosidase, avec inversion de configuration au niveau du centre réactionnel. Le mécanisme de cette réaction est ébauché dans l'encadré 11.1.

Question 11.3

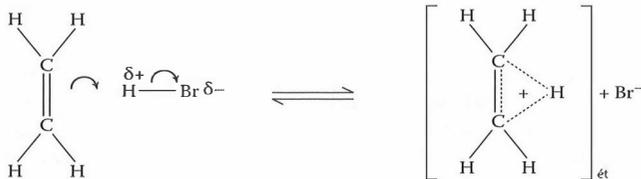
Expliquer brièvement la signification des termes suivants :

- (a) Substitution nucléophile
- (b) État de transition
- (c) Inversion de configuration

11.5 Addition électrophile sur une double liaison non polarisée

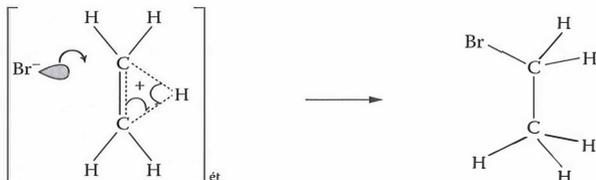
À la suite d'une addition électrophile, des entités peuvent se lier aux deux extrémités de la double liaison d'un alcène.

Les réactions d'addition électrophile nécessitent l'intervention d'un réactif présentant un centre déficient en densité électronique, c'est-à-dire un électrophile, qui est destiné à attaquer une paire électronique π , laquelle est assimilable à une base de Lewis. Ces électrons π appartiennent généralement à une double liaison d'un alcène ou d'un dérivé d'alcène. Le mécanisme se déroule en deux temps. Au départ, l'électrophile reçoit une paire d'électrons en provenance de la liaison π de manière à former un état de transition positif dans lequel trois atomes se partagent deux électrons. Dans un deuxième temps, l'état de transition est attaqué par un nucléophile issu du réactif mis en œuvre au départ. En guise d'exemple d'une telle réaction, on peut considérer l'addition de bromure d'hydrogène à de l'éthène qui aboutit à la formation de bromoéthane (figure 11.4). Le bromure d'hydrogène est un électrophile bien plus puissant que tout ce que l'on peut rencontrer dans la biosphère. L'addition électrophile d'un réactif aussi doux que l'eau à la double liaison d'un alcène revêt une grande importance dans plusieurs étapes de la respiration cellulaire.



Les électrons π de la double liaison sont attirés par l'atome d'hydrogène positif. Les électrons de la liaison hydrogène-brome basculent vers le brome.

Chacun des deux atomes de carbone ont trois autres atomes qui leur sont attachés par des liaisons ordinaires et deux atomes qui y sont attachés par des liaisons partielles.



Les électrons d'une des paires libres de l'ion bromure attaquent un des deux carbones positifs. Deux déplacements monoélectroniques permettent de former une nouvelle liaison carbone-hydrogène.

Le produit formé est un bromoalcane.

Figure 11.4 Mécanisme de l'addition électrophile du bromure d'hydrogène à l'éthène aboutissant à la formation de bromoéthane.

Ainsi, dans le cycle de Krebs, le citrate est isomérisé en isocitrate via le *cis*-aconitate en guise d'intermédiaire. Cet intermédiaire est en fait un alcène qui subit une addition électrophile d'eau de manière à former de l'isocitrate. Ladite addition est catalysée par une enzyme appelée aconitase. Le mécanisme de cette réaction est donné dans l'encadré 11.2. Dans une étape ultérieure du cycle de Krebs, le fumarate subit une transformation en malate à la suite d'une addition électrophile d'eau sur la double liaison, catalysée par une fumarase (figure 11.5).

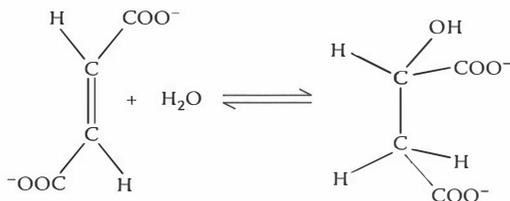


Figure 11.5 L'addition électrophile d'eau au fumarate fournit du malate. Cette réaction est catalysée par une enzyme appelée fumarase.

Question 11.4

- (a) L'iode moléculaire, I_2 , peut s'additionner aux doubles liaisons carbone-carbone, ce qui est mis à profit dans l'industrie alimentaire pour évaluer le degré d'insaturation des huiles en vue de les contrôler par rapport aux normes de comestibilité³. Quel type de mécanisme sous-tend, d'après vous, cette réaction ?
- (b) Expliciter le mécanisme de cette réaction.

Encadré 11.2 Application biochimique : le mécanisme de l'addition d'eau au *cis*-aconitate

Une des étapes du cycle de Krebs implique l'intervention du *cis*-aconitate, qui présente une double liaison carbone-carbone. Cet aconitate joue en fait le rôle d'intermédiaire lors de l'isomérisation du citrate en isocitrate. Les électrons π de la double liaison sont attirés, sous contrôle enzymatique, par l'hydrogène électropositif de l'eau. L'état de transition laisse entrevoir un proton qui interagit symétriquement de manière liante avec les deux atomes de carbone de la double liaison affaiblie, tandis qu'un groupe hydroxyde en formation s'apprête à se détacher. L'un de ces atomes de carbone sera ensuite attaqué par les électrons de l'une des paires libres de l'ion hydroxyde, ce qui fait apparaître le produit isomérisé, en l'occurrence l'isocitrate. Les atomes appartenant au réactif, à savoir la molécule d'eau, sont présentés en gras.

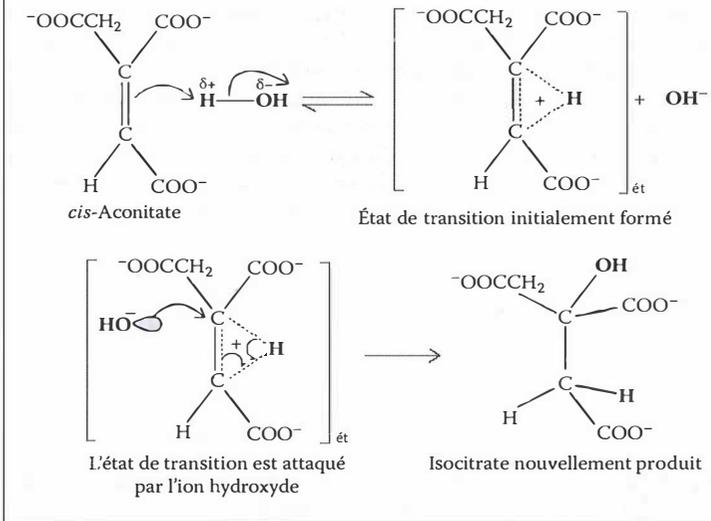


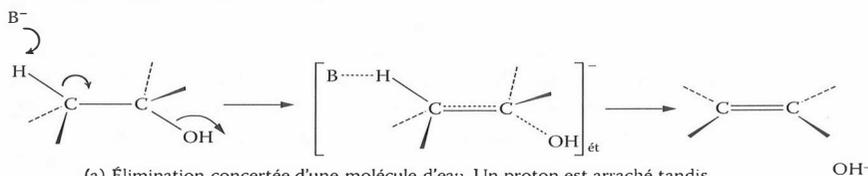
Figure 11.6 Le mécanisme de l'addition électrophile d'eau au *cis*-aconitate, aboutissant à la formation d'isocitrate. Cette réaction est catalysée par une enzyme appelée aconitase.

.....
3. Ce que l'on appelle l'indice d'iode, *N.d.T.*:

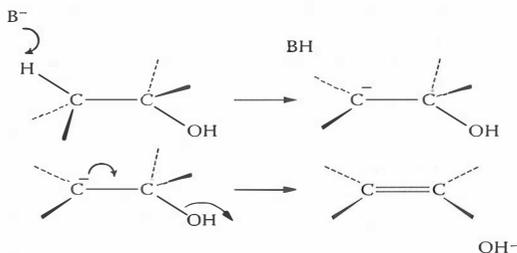
11.6 Formation d'une double liaison carbone-carbone par élimination

Au cours du métabolisme, il n'est pas rare d'assister à des réactions d'addition d'eau à des doubles liaisons couplées à une élimination subséquente de cette eau. Dans les systèmes biologiques, les éliminations se déroulent essentiellement selon un des deux mécanismes suivants. Un premier mécanisme, l'**élimination concertée**, implique une réaction se déroulant en une étape au cours de laquelle une base arrache un proton d'un côté de la molécule, tandis qu'un groupe sortant s'éjecte de l'autre côté de celle-ci. Ceci signifie que le déroulement stéréochimique de ladite réaction est parfaitement contrôlé⁴, ce qui fournit un alcène dont la géométrie est bien précise (figure 11.7a). L'autre mécanisme, à savoir la **rupture de la liaison carbone-hydrogène**, se déroule en deux temps. La première étape implique le clivage d'une liaison carbone-hydrogène suivie, dans un deuxième temps, de la perte du groupe sortant (figure 11.7b). Lorsque la réaction obéit à ce mécanisme-ci, la stéréochimie du produit n'est pas fixée à l'avance car elle dépend en définitive de la nature du site actif de l'enzyme intervenant comme catalyseur. En chimie organique, la formation de but-2-ène à partir de 2-bromobutane (en présence d'hydroxyde de sodium dans de l'éthanol à reflux) est un exemple classique d'élimination concertée (figure 11.8). Un ion hydroxyde joue son rôle de base en arrachant un proton d'une entité carbone-hydrogène en transférant à celui-ci une paire d'électrons.

Lors d'une élimination, deux atomes de carbone adjacents perdent chacun un groupe déterminé de manière à former une double liaison carbone-carbone.



(a) Élimination concertée d'une molécule d'eau. Un proton est arraché tandis qu'au même moment un ion hydroxyde s'éjecte.



(b) Élimination d'une molécule d'eau en deux étapes consécutives. L'arrachement du proton a lieu dans un premier temps, ce qui crée un anion intermédiaire. Ce dernier, lors d'une étape subséquente, perd un ion hydroxyde, ce qui crée la double liaison carbone-carbone.

Figure 11.7 Les deux mécanismes d'élimination⁵.

4. On parle d'élimination *anti*, *N.d.Tr.*

5. *N.d.Tr.* : En ce qui concerne le mécanisme (b), on se doit de signaler qu'il est assez exceptionnel en chimie organique. Le mécanisme le plus habituel transite plutôt par un carbocation, après que l'oxygène hydroxylique ait été protonné et qu'une molécule d'eau se soit détachée de la molécule.

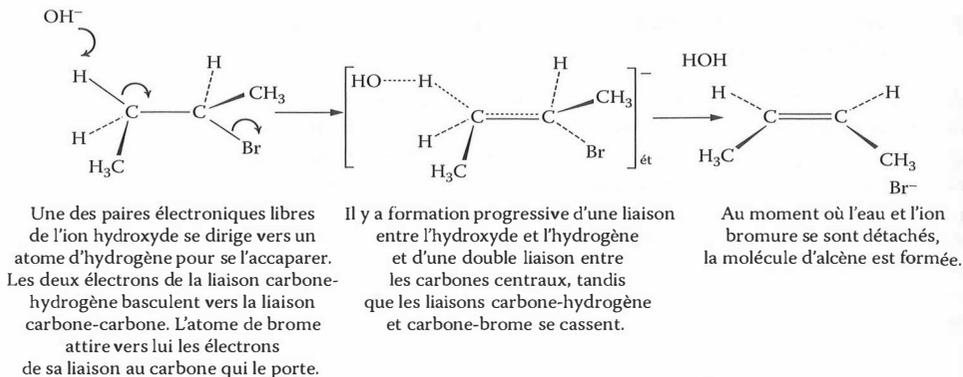


Figure 11.8 L'élimination concertée de bromure d'hydrogène à partir d'un bromoalcane aboutit à la formation d'un alcène.

Au même moment, l'atome de brome qui se trouve du côté opposé de la molécule⁶ accapare la paire d'électrons de la liaison qui l'unit au carbone et s'éjecte sous forme d'un ion bromure. Le produit qui en résulte est l'isomère *cis* ou *trans* du but-2-ène. En biochimie, les déshydratations contrôlées par catalyse enzymatique se déroulent le plus souvent selon un mécanisme concerté lorsque des acides β -hydroxycarboxyliques (aussi appelés acides 3-hydroxycarboxyliques), $RCH(OH)CH_2COOH$, font office de substrats. Par contre, on assiste souvent, mais pas toujours, à une élimination en deux étapes consécutives lors des réactions des β -hydroxycétones, $RCH(OH)CH_2COR'$, et des β -hydroxythioesters, $RCH(OH)CH_2COSR'$, qu'on appelle également, respectivement, des 3-hydroxycétones et des 3-hydroxythioesters.

La biosynthèse des acides aminés aromatiques tels que la L-phénylalanine se déroule dans les plantes grâce à toute une série de réactions d'élimination regroupées sous le nom de voie shikimique. Cette voie est importante parce qu'elle n'a pas d'équivalent chez les animaux, de sorte que ceux-ci doivent recevoir ces acides aminés via leur alimentation.

Encadré 11.3 Le mécanisme de l'élimination d'eau dans l'une des étapes de la voie shikimique

L'une des étapes de la voie shikimique est la déshydratation de l'acide 3-déshydroquinique en acide 3-déshydroshikimique. Cette réaction est contrôlée par une enzyme, en l'occurrence la 3-déshydroquininate-déshydratase. Bien que son mécanisme soit assez complexe, des recherches poussées ont permis d'établir que cette réaction se déroule en deux temps. La première étape implique l'arrachement par une base d'un proton d'une liaison carbone-hydrogène, ce qui fait apparaître un carbanion. Il s'ensuit alors, dans un deuxième temps, la perte d'un hydroxyde, ce qui crée une double liaison carbone-carbone dans le produit obtenu, à savoir le 3-déshydroshikimate. L'ensemble de ce processus est schématisé dans la figure 11.9.

6. C'est-à-dire en situation antipériplanaire, *N.d.T.*

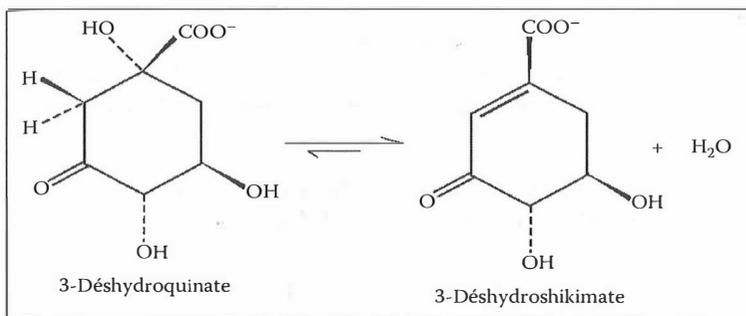


Figure 11.9 L'élimination d'eau à partir du 3-déshydroquinat, aboutissant au 3-déshydroshikimate par l'entremise d'une 3-déshydroquinat-déshydratase. Le mécanisme se déroule en deux temps.

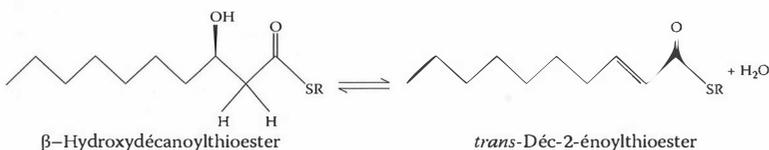


Figure 11.10 L'élimination d'eau, sous catalyse enzymatique, à partir du β -hydroxydécanylthioester aboutit au *trans*-déc-2-énoylthioester. Ce processus se déroule en deux étapes consécutives.

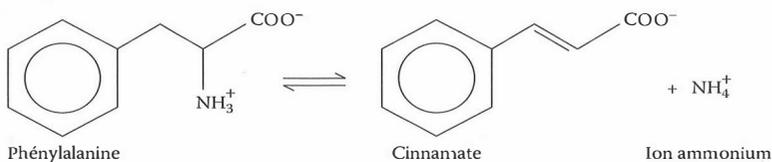


Figure 11.11 L'élimination concertée d'ammoniac à partir de phénylalanine catalysée par la phénylalanine-ammoniac-lyase.

Le mécanisme d'une de ces éliminations est décrit dans l'encadré 11.3 et dans la figure 11.9. Un mécanisme d'élimination en deux étapes est également impliqué lors de la déshydratation réversible du β -hydroxydécanylthioester aboutissant au *trans*-déc-2-énoylthioester (figure 11.10). Cette réaction, catalysée par une β -hydroxydécanylthioester-déshydratase, intervient dans le cycle de la synthèse des acides gras.

Bien que, lors des réactions d'élimination, l'ammoniac ne constitue pas un bon groupe sortant, la catalyse enzymatique rend possible de tels processus. De nombreux acides aminés de la série L, comme la phénylalanine, subissent une élimination de ce genre en faisant intervenir une ammoniac-lyase. Ladite élimination se déroule selon un mécanisme concerté, aboutissant à du cinnamate en guise de produit (figure 11.11).

Question 11.5

Expliquer de manière précise la différence qui existe entre une « élimination en deux étapes » et une « élimination concertée ».

11.7 Addition nucléophile sur une double liaison carbonyle, polaire, suivie d'élimination

Une double liaison carbonyle, polaire, peut subir une addition suivie d'élimination.

Les réactions d'hydrolyse revêtent une importance majeure dans le métabolisme cellulaire. Il existe des enzymes particulières, à savoir des hydrolases, qui fragmentent les molécules faisant office de nutriments en entités plus petites qui sont ensuite absorbées et mises à profit pour produire de l'énergie ou pour synthétiser de nouveaux composants utiles aux cellules. Une hydrolyse implique le plus souvent l'attaque, par un nucléophile, de l'extrémité électropositive (assimilable à un acide de Lewis) d'une double liaison polaire, généralement un groupe carbonyle. Le produit qui résulte d'une telle addition⁷ subit ensuite l'élimination d'un groupe qui était lié à l'origine au carbone électropositif de manière à reformer la double liaison. Il existe une variété de réaction étroitement apparentée à l'hydrolyse, en l'occurrence celle qui se traduit par un transfert de groupe. Cette fois, un groupe est enlevé d'un substrat et se voit transféré vers un accepteur autre que l'eau. Les réactions d'hydrolyse et de transfert de groupe sont comparées dans la figure 11.12.

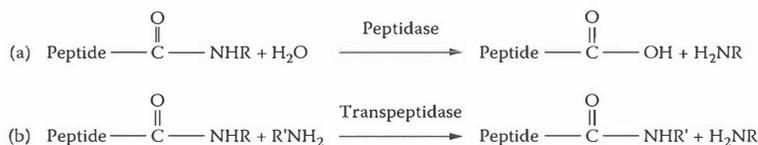


Figure 11.12 (a) Addition-élimination nucléophile aboutissant à l'hydrolyse d'un peptide, catalysée par une peptidase. (b) Le même type de réaction provoquant le transfert d'un groupe acyle vers une deuxième amine grâce à une transpeptidase.

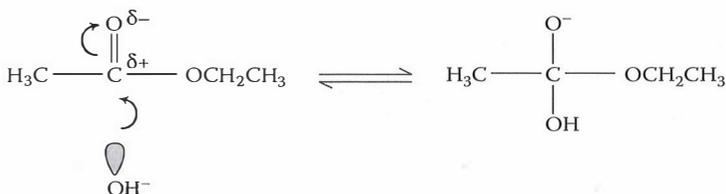
La chimie organique fournit un modèle bien connu de l'addition nucléophile sur une double liaison. Il s'agit de l'hydrolyse basique d'un ester⁸. Cette réaction fait intervenir une base, comme de l'hydroxyde de sodium, qui est chauffée en phase aqueuse avec l'ester à hydrolyser, ce qui fournira, en tant que produits, un alcool ainsi que l'acide carboxylique sous forme de son sel sodique. Le mécanisme implique l'attaque nucléophile préalable de l'atome de carbone de la double liaison carbonyle par une des paires électroniques libres de l'hydroxyde. Il y a alors formation d'une espèce anionique intermédiaire qui subit ensuite une élimination de manière à recréer la double liaison carbone-oxygène.

7. Appelé l'intermédiaire tétraédrique, *N.d.Tr.*

8. Aussi appelée saponification, *N.d.Tr.*

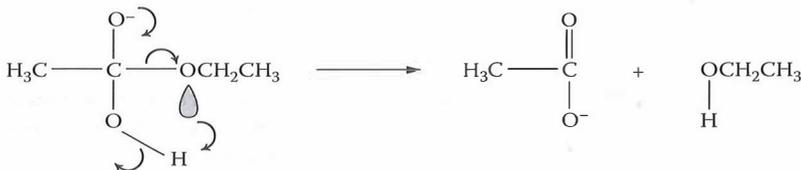
L'alcool est ainsi libéré de l'ester et il subsiste l'acide carboxylique sous forme de carboxylate. L'ensemble d'un tel processus est schématisé dans la figure 11.13 dans le cas de l'hydrolyse, par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, de l'éthanoate d'éthyle. L'hydrolyse de cet ester fournit de l'éthanol ainsi que de l'éthanoate de sodium. Dans la biosphère, ce mécanisme trouve son équivalent dans l'hydrolyse sélective des liaisons peptidiques adjacentes à un acide aminé aromatique grâce à l'intervention d'une enzyme, la chymotrypsine, qui est une sérine-protéase. Ledit mécanisme est décrit dans l'encadré 11.4 et dans la figure 11.14.

À l'intérieur des cellules, la métabolisation des protéines implique souvent l'une ou l'autre hydrolyse par l'entremise d'une cystéine-protéase. Cette enzyme hydrolyse la liaison peptidique en une amine et un acide carboxylique. Un thioester fait office d'intermédiaire. Les diverses étapes de cette réaction sont développées dans l'encadré 11.5 et dans la figure 11.15.



L'une des paires électroniques de l'ion hydroxyde cherche à atteindre l'atome de carbone du carbonyle, lequel est légèrement positif. En même temps, les électrons de la double liaison se déplacent vers l'atome d'oxygène légèrement négatif.

Une nouvelle liaison oxygène-carbone s'est formée, tandis que l'atome d'oxygène du carbonyle est porteur d'une charge négative.



L'intermédiaire anionique se réarrange, avec le rabattement d'une paire électronique de l'oxygène négatif pour recréer la double liaison du carbonyle. Il y a éjection d'un ion éthoxyde dont l'atome d'oxygène capte au passage le proton du groupe hydroxyle.

Un ion éthanoate s'est formé.

Une molécule d'éthanol a été libérée.

Figure 11.13 L'addition nucléophile d'un ion hydroxyde à la double liaison polaire d'un ester, en l'occurrence l'éthanoate d'éthyle, suivie d'une élimination, aboutissant à un ion éthanoate et à de l'éthanol.

Encadré 11.4 Le mécanisme de l'hydrolyse d'une liaison peptidique adjacente à un acide aminé aromatique

La catalyse par la chymotrypsine fait intervenir trois résidus actifs qui opèrent conjointement pour mener à bien l'hydrolyse. Une description simplifiée de ce mécanisme est présentée dans la figure 11.14. Un hydroxyle lié à l'enzyme attaque l'atome de carbone positif de la double liaison carbonyle de manière à former, à la suite de cette addition, une espèce intermédiaire anionique. Ladite espèce anionique subit ensuite une élimination, ce qui revient à former un acide carboxylique libre ainsi qu'une amine, tout en régénérant le groupe hydroxyle lié à l'enzyme. Tout au début, le site actif de l'enzyme est une sérine-57 qui vient de se lier par covalence au substrat peptidique en ayant éjecté une amine. Le deuxième site actif, une histidine-195, arrache un proton d'une molécule d'eau qui, en même temps, attaque le carbone carbonyle légèrement positif. Dans l'intermédiaire, on voit le rabattement d'une paire électronique de l'oxygène négatif en vue de restaurer la double liaison carbonyle, tandis que la sérine-57 arrache un proton porté par l'histidine-195. Il en résulte la libération de la fonction acide carboxylique de son attache avec la sérine-57 et la régénération de l'histidine-195. Ces deux sites actifs sont donc aptes à recommencer une autre hydrolyse.

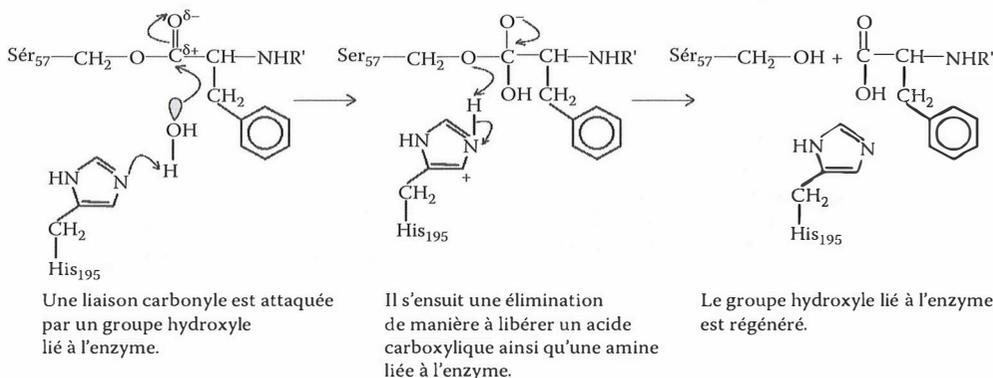


Figure 11.14 Une étape déterminante lors de l'hydrolyse d'une liaison peptidique adjacente à un acide aminé aromatique. Cette réaction est catalysée par une sérine-protéase appelée chymotrypsine.

Encadré 11.5 Le mécanisme enzymatique de l'hydrolyse des protéines par l'entremise d'une cystéine-protéase

La cystéine-protéase est une enzyme qui présente, dans son site actif, un résidu cystéine qui participe activement à la catalyse en formant une liaison covalente. Le mécanisme fait intervenir ce résidu cystéine en tant que nucléophile pour attaquer l'atome de carbone positif du groupe carbonyle d'un peptide. Un thioester se forme en guise d'intermédiaire, lequel est ensuite hydrolysé par une molécule d'eau fonctionnant comme nucléophile. Il en résulte au total une amine ainsi qu'un acide carboxylique, tandis que le résidu cystéine est régénéré. Comme exemple d'un tel mécanisme, on peut citer l'intervention de la papaïne. Il s'agit d'une endoprotéase qui scinde les liaisons peptidiques préférentiellement au niveau des acides aminés à résidus basiques, comme l'arginine et la lysine. Un tel mécanisme est schématisé dans la figure 11.15.

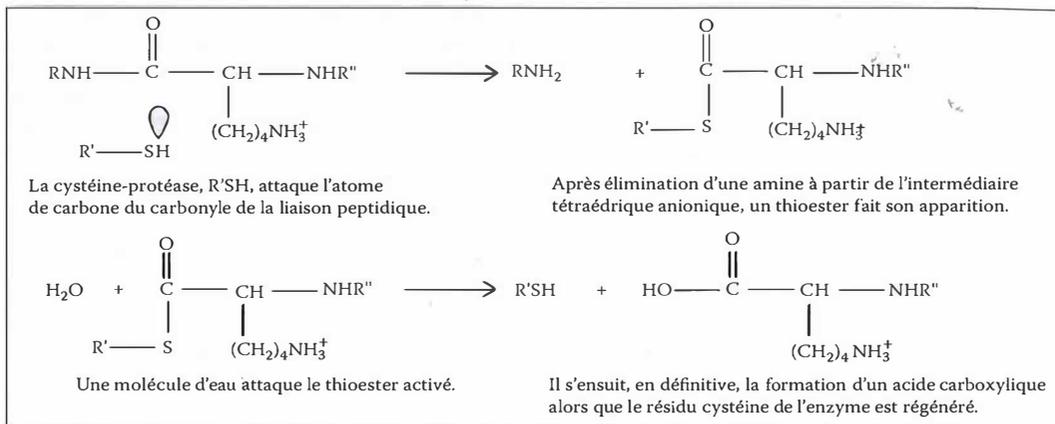


Figure 11.15 Deux attaques successives par des réactifs nucléophiles (R'SH et H₂O) liés à des enzymes lors de l'hydrolyse d'une liaison peptidique adjacente à un résidu basique d'acide aminé. L'enzyme impliquée ici est la papaïne.

Question 11.6

Les réactions lors desquelles un nucléophile attaque une double liaison polaire sont souvent caractérisées par une addition suivie d'élimination. Choisir un exemple d'hydrolyse d'une liaison peptidique pour illustrer le mécanisme d'une telle réaction.

11.8 Les réactions radicalaires

L'interaction relativement énergétique de la lumière solaire ou des rayonnements ultraviolets avec les molécules organiques, même simples, se traduit souvent par la formation de radicaux libres. Ainsi, par exemple, l'atmosphère contient des traces de Fréons, à savoir des dérivés chlorés et fluorés d'alcane. Ces composés se retrouvent là parce qu'ils sont employés abusivement comme gaz vecteurs dans les aérosols ou comme fluides frigorigènes. Or, les rayons solaires décomposent ces molécules en créant des atomes de chlore, c'est-à-dire des radicaux libres. Ces radicaux réagissent, dès leur apparition, avec l'ozone, O₃, dans les couches supérieures de l'atmosphère. Il en résulte la formation de molécules d'oxygène, O₂, et d'atomes d'oxygène radicalaires, O·. La séquence de ces réactions se présente comme suit :

L'oxydation par l'oxygène atmosphérique est habituellement un processus faisant intervenir des radicaux libres.



Chloropentafluoroéthane → Radical pentafluoroéthyle
+ Radical chlore



Ozone + Radical chlore → Molécule d'oxygène + Radical chloroxy

Ce mécanisme a pour effet de provoquer une déplétion de la couche d'ozone, dont le rôle est si important. De ce fait, les rayonnements ultraviolets de courte longueur d'onde, connus pour leur dangerosité, ne sont plus arrêtés et atteignent la surface de notre planète Terre. Cet ensemble de réactions est particulièrement inquiétant, étant donné que les radicaux chloroxy formés déclenchent un processus en chaîne aboutissant à la destruction grandissante de nouvelles molécules d'ozone.

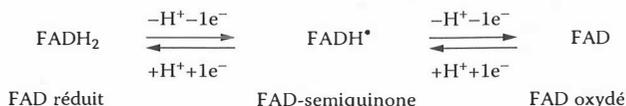


Figure 11.16 Les trois états redox de la riboflavine.

Il a été dit en guise de conclusion, lors de l'examen de la structure électronique de la molécule d'oxygène (chapitre 2), que deux électrons célibataires (c'est-à-dire non appariés) devaient se trouver dans des orbitales π antiliantes. De ce fait, l'oxygène, O_2 , est un puissant agent d'oxydation dans les milieux biologiques. La molécule d'oxygène peut réagir en acceptant soit une paire d'électrons en provenance d'un substrat destiné à être oxydé, soit un simple électron d'un donneur approprié. Une substance qui peut se comporter selon la dernière modalité est la forme réduite du flavine-adénine-dinucléotide, FADH_2 . Lorsque ce cofacteur perd un électron, il se transforme en un intermédiaire radicalaire, en l'occurrence la flavine-semiquinone, FAD^\bullet , lequel est ensuite converti en la forme oxydée de la flavine, FAD , en perdant un deuxième électron célibataire (figure 11.16). Quant à la molécule d'oxygène, celle-ci est réduite en peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 . Un **radical libre** est une espèce qui contient un électron non apparié, dit aussi célibataire, habituellement sur un atome de carbone. Les radicaux libres sont très réactionnels et se combinent avec tout donneur potentiel d'un autre électron non apparié en vue de reconstituer une paire électronique conventionnelle.

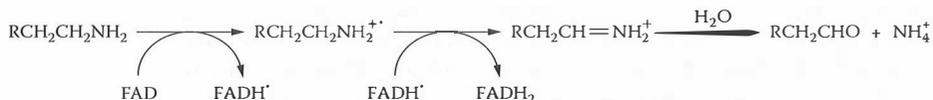


Figure 11.17 L'oxydation radicalaire d'une amine en aldéhyde par l'entremise du FAD et d'une monoamine-oxydase.

Le FAD intervient comme cofacteur avec la monoamine-oxydase lors de l'oxydation radicalaire des amines en aldéhydes. Le mécanisme implique deux étapes successives de transferts monoélectroniques en partance du FAD de manière à former une imine qui, ensuite, subit une hydrolyse (figure 11.17). Ou encore, on peut imaginer un mécanisme transitant par un carbanion et des intermédiaires carbonés radicalaires. Un mécanisme radicalaire similaire peut être invoqué pour justifier l'oxydation du succinate en fumarate en présence de succinate-déshy-

drogénase (figure 11.18). Les acides aminés, eux aussi, font l'objet d'oxydations, grâce à une oxydase en présence de FAD, et il en résulte des acides α -cétocarboxyliques.

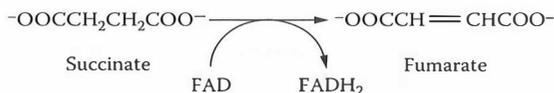


Figure 11.18 L'oxydation du succinate en fumarate à l'aide d'une succinate-déshydrogénase en présence de FAD. Ce processus fait intervenir un mécanisme radicalaire.

Comme le qualificatif l'indique, les tissus ligneux des plantes contiennent une forte proportion de lignine. Le tiers environ du poids sec du bois est de la lignine.

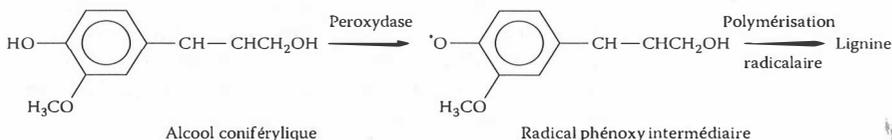


Figure 11.19 Un schéma simplifié montrant l'intervention d'un radical intermédiaire issu de l'alcool coniférylique lors de la biosynthèse de la lignine.

Cette substance est un matériau aromatique complexe contenant des entités phénylpropanoïde reliées entre elles de manière assez hétérogène. Une entité phénylpropanoïde contient trois atomes de carbone attachés à un cycle benzénique. L'alcool coniférylique (figure 11.19) est l'un des précurseurs dans la biosynthèse de la lignine.

Des couplages radicalaires entre des molécules d'alcool coniférylique, ou d'autres précurseurs apparentés, ont lieu de manière à former, ci et là, l'ensemble aléatoire de liaisons simples ou multiples qui associent toutes ces molécules en une matrice géante, réticulée, qu'on appelle la lignine. Ces processus de couplage radicalaire sont amorcés par la formation de radicaux phénoxy (figure 11.19). Ceci est possible grâce à la participation d'enzymes largement répandues dans le règne végétal, du type peroxydase, phénolase ou tyrosinase. Dès l'instant où un radical est créé sous l'intervention d'une enzyme, la polymérisation radicalaire en chaîne se déclenche selon les mécanismes classiques de la chimie organique (figure 11.19).

Question 11.7

Le flavine-adénine-dinucléotide peut exister sous forme de trois états redox différents. Expliquer en quoi cette observation est importante dans le contexte des processus d'oxydation biochimique par l'entremise de l'oxygène moléculaire.

11.9 La formation de liaisons carbone-carbone lors des biosynthèses

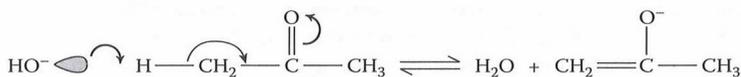
La formation des liaisons carbone-carbone est le processus fondamental qui sous-tend toutes les biosynthèses.

Une des étapes essentielles de bon nombre de processus intracellulaires est la formation de liaisons carbone-carbone. Les diverses biosynthèses reposent, dans les cellules, sur la formation de composés carbonés grâce à de telles étapes. Les produits formés, en général des métabolites primordiaux comme des oses et des acides aminés, sont en effet indispensables pour assurer le fonctionnement correct des cellules, bref pour maintenir les fonctions vitales de l'organisme vivant concerné. Pour ce faire, ils sont pris en charge pour assurer des synthèses plus sophistiquées, fournissant ainsi des composés de grande valeur pour les cellules, bien qu'ils ne soient pas nécessairement indispensables pour la survie de celles-ci.

La formation d'une liaison carbone-carbone peut résulter de trois modalités :

1. Une attaque nucléophile de l'extrémité positivée (c'est-à-dire du carbone) d'un groupe carbonyle polaire par un carbanion (C^-).
2. Une attaque électrophile du nuage électronique négatif d'une double liaison carbone-carbone (alcène) par un carbocation (c'est-à-dire un ion carbonium, C^+).
3. Une attaque d'une double liaison carbone-carbone (alcène) par une entité carbonée dont un carbone est de nature radicalaire ou une simple combinaison de deux radicaux libres de type phénoxy.

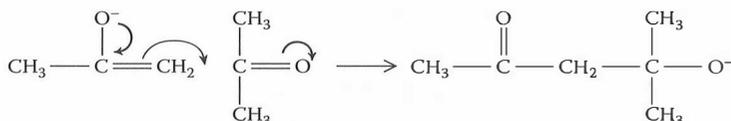
La voie par carbanion semble être prépondérante dans les mécanismes de biosynthèse. Elle exige le don d'une paire électronique par le carbanion (qui est une base de Lewis) à un accepteur approprié (un acide de Lewis). En chimie organique, l'exemple classique est donné par la condensation aldolique de la propanone (acétone) avec une seconde molécule de propanone en solution aqueuse basique.



Une des paires électroniques de l'ion hydroxyde arrache un proton de la propanone.

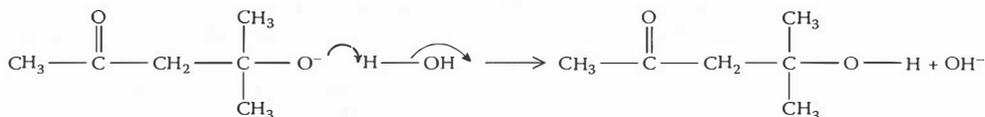
Les électrons de la liaison carbone-hydrogène se déplacent de manière à former une double liaison carbone-carbone, tandis que les électrons de la liaison carbonyle se portent vers l'atome d'oxygène.

Apparition d'un anion énolate intermédiaire.



Deux électrons sur l'oxygène se rabattent pour recréer la liaison carbonyle.
Les électrons π de la double liaison carbone-carbone attaquent le carbone carbonyle positif d'une deuxième molécule de propanone.

Une nouvelle liaison carbone-carbone s'est formée dans ce céto-alcoolate intermédiaire.



Une des paires électroniques de l'oxygène négatif arrache un proton de l'eau.

Un ion hydroxyde est régénéré tandis que le produit de la réaction apparaît, en l'occurrence une β -hydroxycétone.

Figure 11.20 Le mécanisme de la formation d'une liaison carbone-carbone lors de la condensation aldolique de la propanone.

Le mécanisme de cette réaction est donné dans la figure 11.20. Dans un premier temps, un ion hydroxyde arrache un proton de la propanone pour former un carbanion. Celui-ci fait ensuite intervenir les deux électrons π de la double liaison pour attaquer le carbone carbonyle positif de la deuxième molécule de manière à former une nouvelle liaison carbone-carbone. L'anion ainsi généré⁹ est enfin protonné par l'eau, ce qui fait apparaître le produit, en l'occurrence une β -hydroxycétone, tout en reformant un ion hydroxyde. Certes, dans une cellule, les conditions drastiques nécessaires à la formation de carbanions n'existent pas. Voilà pourquoi des enzymes sont indispensables. Ces protéines sophistiquées interviennent pour stabiliser le (ou les) carbanion(s) intermédiaire(s) en dispersant la charge négative sur plusieurs atomes.

Un exemple de réaction biosynthétique impliquant un processus de type aldolique (via la formation d'un carbanion) se retrouve dans une des étapes du cycle de Calvin. La dihydroxyacétone-phosphate subit une réaction réversible avec le glycéraldéhyde-3-phosphate de manière à former du fructose-1,6-diphosphate. L'enzyme impliquée est la fructose-1,6-diphosphate-aldolase. Cette réaction est une étape-clé dans le cycle de Calvin, lequel est lui-même fondamental dans le processus de photosynthèse. Chez les animaux, le fructose-1,6-diphosphate est impliqué dans la glycolyse, c'est-à-dire le catabolisme des monosaccharides en pyruvate, ainsi que lors de la gluconéogenèse, c'est-à-dire la biosynthèse des glucides à partir de précurseurs à trois et quatre carbones.

L'intervention majeure des carbocations en tant qu'intermédiaires en biosynthèse se situe dans la conversion de pyrophosphates allyliques en terpènes. Dans le règne végétal, on retrouve de nombreux terpènes de toute première importance. Chez les animaux, ce sont plutôt les hormones et autres lipides stéroïdiens qui résultent de cette même importante voie anabolique. Le mécanisme peut être considéré comme une variété de **substitution électrophile** lors de laquelle un intermé-

9. Qui est un alcoolate, *N.d.Tr.*

diaire positif, en l'occurrence un carbocation (c'est-à-dire un ion carbonium), qualifié d'**électrophile**, attaque un centre électronégatif, typiquement des électrons π d'une double liaison carbone-carbone. Étant donné que le pyrophosphate de diméthylallyle (DMAPP) qui amorce la réaction contient cinq atomes de carbone, les terpènes formés contiennent toujours des multiples de cinq atomes de carbone. Ainsi, le camphre, le menthol, le géraniol et le pinène sont des terpènes à dix atomes de carbone, tandis que le pentalénène, qui est un précurseur d'un antibiotique appelé pentalénolactone, contient 15 atomes de carbone. La première étape de la synthèse d'un terpène à partir de DMAPP, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OPP}$, est la perte du groupe pyrophosphate, OPP, ce qui crée un ion carbonium, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2^+$. Ce dernier attaque ensuite les électrons π de la double liaison d'une deuxième molécule de DMAPP pour former une nouvelle liaison carbone-carbone.

Quant aux intermédiaires radicalaires qui interviennent lors des biosynthèses, on les retrouve notamment dans le cadre de la formation de la lignine, ce matériau fibreux qui assure la rigidité du bois (section 11.8). L'association de deux radicaux, chacun étant porteur d'un électron non apparié, aboutit à la formation d'une nouvelle liaison carbone-carbone, dotée de deux électrons. Plusieurs sortes de liaisons carbone-carbone sont créées lors de la biosynthèse de la lignine. Ces liaisons présentent en commun le fait d'être issues de couplages radicalaires.

Résumé

En chimie organique, il est possible de comprendre le cours suivi par une réaction en étudiant son mécanisme réactionnel. Au sein de chaque molécule organique, les sites réactifs peuvent en effet être identifiés et reconnus en termes de groupes fonctionnels, voire de liaisons caractéristiques. En outre, la plupart des réactions connues sont caractérisées par un nombre relativement restreint de processus mécanistiques. Ainsi, lors des substitutions nucléophiles, un nucléophile est attiré par le centre positif (ou positif) d'un substrat et, au total, un groupe fonctionnel prend la place d'un autre. Ou encore, les électrons π de la double liaison d'un alcène peuvent attaquer un électrophile, ce qui permet de réaliser une addition sur cette double liaison. Le mécanisme impliqué est une addition électrophile sur une double liaison non polaire. Dans des conditions ad hoc, une telle réaction peut être inversée. La perte de deux groupes portés par des carbones voisins d'un substrat aboutit à la formation d'un nouvel alcène, ce qui correspond à une élimination. Quant aux composés carbonylés, ils contiennent une double liaison polaire, dont l'extrémité positivée peut attirer un nucléophile, permettant ainsi à une addition de se produire. Ceci mène à un intermédiaire tétraédrique qui cherche à éliminer un groupe sortant pour reformer la double liaison carbonyle. Le produit qui émerge d'une telle réaction résulte d'un processus qui, globalement, s'appelle une addition-élimination.

Dans tous les mécanismes dont il a été question jusqu'ici, les électrons qui intervenaient lors de la formation ou de la rupture de liaisons chimiques se déplaçaient par paires. Quelques autres réactions existent cependant, lesquelles sont caractérisées par un mécanisme où interviennent cette fois des électrons célibataires. Il s'agit de réactions radicalaires qui impliquent souvent l'intervention d'oxygène. Tous ces mécanismes réactionnels se retrouvent dans le monde du vivant. Chacune des réactions biochimiques intracellulaires peut être interprétée selon l'un ou l'autre de ces schémas mécanistiques. Ceci permet de mieux comprendre les voies métaboliques des organismes vivants, qu'il s'agisse d'anabolisme ou de catabolisme. Quoi qu'il en soit, des différences importantes existent. En chimie organique, des molécules relativement simples sont mises en contact avec des réactifs assez agressifs et ce, dans des conditions souvent drastiques. Lors du métabolisme, les réactions se déroulent dans des conditions douces, au pH physiologique et à la température ordinaire. En outre, les réactifs sont diversifiés. Il s'agit, tantôt de petites molécules mais, parfois aussi, d'énormes composés qu'il est malaisé de transformer chimiquement. Ces difficultés sont heureusement surmontées grâce à l'intervention de catalyseurs enzymatiques, spécifiques et puissants, qui assistent et contrôlent parfaitement les mécanismes concernés.

Ouvrages de référence

- Bugg, T. (1997), *An Introduction to Enzyme Chemistry*, Blackwell Science, London. (Un ouvrage classique, facile à lire, présentant clairement les mécanismes de la biochimie enzymatique.)
- Fersht, A. (1985), *Enzyme Structure and Mechanism*, 2^e édition, Freeman, Oxford. (Une description fonctionnelle et détaillée des mécanismes enzymatiques avec une insistance particulière sur les aspects pratiques.)
- Voet D. et Voet J.G. (2005), *Biochimie*, 2^e édition, De Boeck, Bruxelles.

Questions d'auto-évaluation

- Question 11.8** (a) Que signifie le terme « site réactionnel » ?
 (b) Repérer, parmi les molécules reprises dans les exemples (1) à (3) ci-après, les sites réactionnels assimilables à des acides ou à des bases de Lewis.
 (1) Butanone, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$
 (2) 2-Aminopropane, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$
 (3) Éthanoate de méthyle, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
- Question 11.9** Un des mécanismes, respectivement, de substitution nucléophile et d'élimination peut se dérouler selon un processus concerté. Choisir, dans ce chapitre, un exemple approprié pour illustrer un tel concept mécanistique.
- Question 11.10** « Lors des réactions intracellulaires, une élimination aboutissant à la formation d'une double liaison car-

bone-carbone est souvent couplée à une addition sur cette même double liaison.» Choisir un exemple issu du cycle de l'acide citrique pour justifier cette affirmation.

- Question 11.11* (a) Identifier deux voies mécanistiques importantes qui sont impliquées dans la formation de liaisons carbone-carbone en biosynthèse.
- (b) Décrire un exemple de l'une de ces voies et expliquer son importance pratique.

Le soufre et le phosphore 12

12.1 Introduction

Le soufre et le phosphore, qui sont des éléments appartenant à la chimie dite minérale, sont en fait essentiels pour tous les organismes vivants. Certaines bactéries sont même capables de consommer du soufre à la place d'oxygène. Normalement, le soufre est capté par les bactéries et les plantes sous forme de sulfate puis est réduit avant d'être incorporé dans des protéines et des coenzymes. Sous forme de groupe thiol, le soufre sert de médiateur redox. Cet élément facilite aussi certaines réactions chimiques et, enfin, il permet de créer des liaisons covalentes entre des chaînes polypeptidiques, ce qui contribue à verrouiller la conformation des protéines.

Dans les organismes vivants, le phosphore se retrouve essentiellement sous forme de sels, en l'occurrence des phosphates, et d'autres composés apparentés comme des esters phosphoriques et polyphosphoriques. Le rôle des « phosphates » dans une cellule vivante est très diversifié. Des esters phosphoriques de protéines peuvent aider à réguler l'activité métabolique, voire à intervenir comme médiateurs d'événements hormonaux. Associés à des glucides, les esters phosphoriques servent aussi à activer ces oses lors de leur catabolisme. Ce sont aussi des composants des nucléotides. L'un de ceux-ci, l'adénosine-5'-triphosphate (ATP), est impliqué dans le stockage de l'énergie et dans le transfert de composés. Des phosphodiester servent à lier des nucléotides ensemble lorsque l'ADN ou l'ARN est appelé à se polymériser et ils font partie intégrante de la structure de l'ADN.

12.2 La configuration électronique (et la valence) du phosphore et du soufre

Les cases du tableau périodique (voir tableaux 1.4 et 1.5) relatives au phosphore, au soufre et à leurs voisins du haut sont présentées dans la marge. Les numéros atomiques du phosphore et du soufre valent, respectivement, 15 et 16, ce qui signifie que ces atomes disposent de 15 et 16 électrons autour de leurs noyaux. Dans le tableau périodique, ces deux éléments se trouvent dans la troisième période, juste en dessous, respectivement, de l'azote et de l'oxygène. De ce fait, on s'attend à ce que le phosphore et le soufre présentent des propriétés voisines de leurs voisins supérieurs, à savoir, respectivement, l'azote et l'oxygène. L'examen du tableau 2.1 montre qu'il y a des similitudes mais aussi des différences dans les valences des éléments appartenant à une même colonne du tableau périodique. Ainsi, l'azote et le phosphore peuvent tous deux avoir une valence de trois ou cinq. L'oxygène et le soufre sont caractérisés par une valence de deux, mais en fait le soufre peut afficher en plus des valences de quatre et six. Il est impératif d'examiner la

14 7 N 14,0	16 8 O 16,0
31 15 P 31,0	32 16 S 32,1

distribution des électrons dans les diverses orbitales si l'on veut comprendre ce qui différencie les atomes des périodes 2 et 3 du tableau périodique.

Le tableau 1.5 laisse entrevoir que la différence qui existe entre les éléments de la période 2 et ceux de la période 3 est due à l'existence d'un ensemble d'orbitales *d* dans la troisième couche de valence. On peut écrire comme suit la structure électronique de la couche de valence du phosphore et du soufre :

	$3s$		$3p$		$3d$				
Phosphore	2		1	1	1				
Soufre	2		2	1	1				

ou $[\text{Ne}]3s^23p_x^23p_y^13p_z^1$ pour le soufre et $[\text{Ne}]3s^23p_x^13p_y^13p_z^1$ pour le phosphore (voir section 1.7), ou encore sous forme d'un diagramme de niveaux énergétiques (voir figure 1.8) avec le code donné, pour rappel, dans la marge. Les valences de trois pour le phosphore et de deux pour le soufre découlent du nombre d'électrons qui est requis pour compléter les orbitales $3p$ de chacun de ces éléments. Quant à la valence de cinq pour le phosphore, elle résulte du désappariement des électrons de l'orbitale $3s$ pour donner l'arrangement suivant :

	$3s$		$3p$		$3d$				
Phosphore	1		1	1	1				

Il y a, à présent, dans la couche électronique 3, cinq orbitales pourvues chacune d'un seul électron. La formation de cinq liaisons covalentes assurerait alors une structure stable pour l'atome de phosphore en remplissant complètement ces orbitales. La valence de quatre pour le soufre provient du désappariement des électrons de l'orbitale $3p$ remplie, ce qui donne :

	$3s$		$3p$		$3d$				
Soufre	2		1	1	1				

avec quatre électrons célibataires. Quant à la valence de six, elle s'explique par le désappariement des électrons, à la fois des orbitales $3s$ et $3p$, ce qui fournit :

	$3s$		$3p$		$3d$				
Soufre	1		1	1	1				

avec six orbitales pourvues d'un seul électron.

Dans les systèmes biologiques, le phosphore affiche le plus souvent une valence de cinq, tandis que le soufre se présente tout aussi bien avec les valences de deux, quatre et six.

Symbole	Signification
Numéro	Couche électronique
Lettre en italique	Type d'orbitale
Numéro en exposant	Électrons dans l'orbitale

La valence variable du soufre et du phosphore est due au désappariement d'électrons se trouvant au départ dans des orbitales remplies $3s$ et $3p$.

Exemple raisonné 12.1

- (a) Écrire la structure du dioxyde de soufre.
 (b) Quelle est la valence du soufre dans le dioxyde de soufre ?
 (c) Laquelle, si besoin est, des orbitales du soufre a-t-elle été désappariée ?

Réponse

- (a) La structure du dioxyde de soufre est $O=S=O$.
 (b) La valence du soufre dans SO_2 est quatre. Ceci s'obtient en comptant les liaisons qui sont connectées à l'atome de soufre.
 (c) Cette valence de quatre pour le soufre résulte d'un désappariement au niveau de l'orbitale remplie $3p$.

Question 12.1

- (a) Écrire la structure du trioxyde de soufre.
 (b) Quelle est la valence du soufre dans le trioxyde de soufre ?
 (c) Laquelle, si besoin est, des orbitales du soufre a-t-elle été désappariée ?

12.3 Le soufre

Pour la plupart des plantes et des micro-organismes, ce sont des oxyanions du soufre qui constituent leur source de soufre. Il s'agit, en l'occurrence, essentiellement de sulfites, SO_3^{2-} , où le soufre est à l'étage IV, et de sulfates, SO_4^{2-} , où le soufre est à l'étage VI (ces derniers étant souvent ajoutés aux cultures sous forme d'engrais, à savoir du sulfate d'ammonium). Le soufre des sulfites, dont la valence est quatre, se forme à la suite de la dissolution du dioxyde de soufre atmosphérique dans l'eau pour former de l'acide sulfureux :



Le dioxyde de soufre est un sous-produit de bon nombre de procédés industriels, de sorte que l'acide sulfureux est l'un des composants des pluies acides. En solution, cet acide se dissocie en libérant ses deux protons selon la séquence suivante :



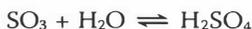
avec un pK_1 de 1,80 et un pK_2 de 6,92 à 25 °C.

Le dioxyde de soufre atmosphérique peut se faire oxyder par l'oxygène de l'air :



Du trioxyde de soufre se forme ainsi.

Le trioxyde de soufre, où le soufre affiche une valence de six, est très soluble dans l'eau, ce qui fournit de l'acide sulfurique :



L'acide sulfurique est un produit fondamental dans l'industrie chimique tandis que son anion sulfate, en solution, revêt plutôt une impor-

Le soufre qui est présent dans l'atmosphère est en partie responsable des pluies acides.

tance majeure en biologie. En solution, cet acide se dissocie selon les équations successives suivantes :



L'acide sulfurique, dans sa première dissociation, se comporte comme un acide fort, tandis que l'ionisation de HSO_4^- correspond à celle d'un acide faible, avec un $\text{p}K_2$ de 1,92.

Les ions sulfate peuvent former des esters, à la suite de réactions avec des fonctions hydroxyle, comme l'indique l'équation suivante :



où R représente un groupe alkyle. Les esters sulfuriques entrent dans la composition de nombreux glycosaminoglycans, dans lesquels la charge négative portée par le sulfate peut se lier à des groupes appropriés de protéines, assurant ainsi de solides interactions ioniques. Certains de ces composants des glycosaminoglycans, où le sulfate est lié à des oses, comme la chondroïtine-sulfate, le kératane-sulfate et l'héparine sont présentés dans le tableau 12.1.

De nombreux autres composés intéressants en biologie sont également présentés dans ce tableau 12.1. Dans ces composés, le soufre, sauf s'il se présente comme un oxy-anion, affiche toujours une valence de deux. Or, le soufre qu'absorbent les plantes et les micro-organismes a une valence de quatre, dans les sulfites, ou de six, dans les sulfates. Le soufre doit donc être réduit par ces divers organismes jusqu'à ce qu'il présente une valence de deux pour qu'il puisse être incorporé dans les biomolécules du tableau 12.1. Lors de la réduction d'un sulfate, l'entité sulfate doit tout d'abord être prise en charge par un transporteur biologique, puis réduite en sulfite avant de se retrouver sous forme de sulfure d'hydrogène, comme on le montre ci-après :

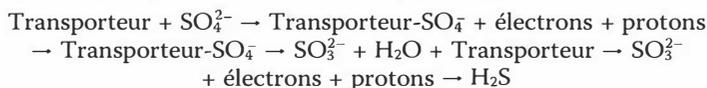
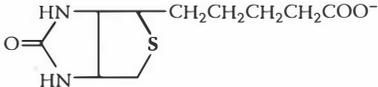
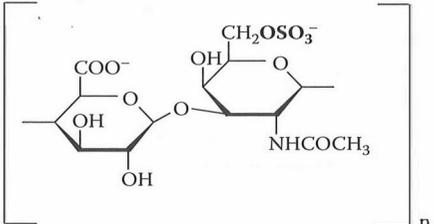
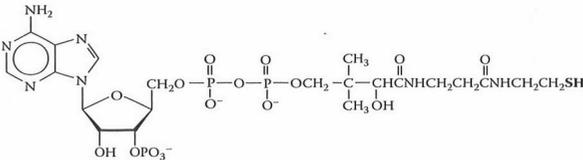
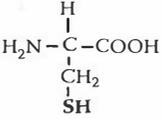
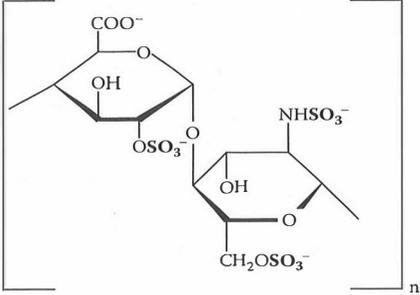
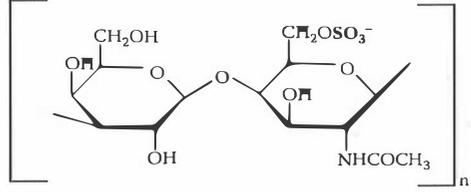
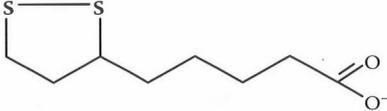
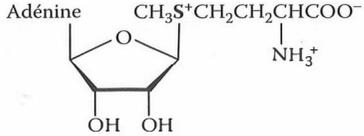
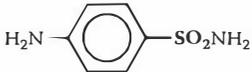
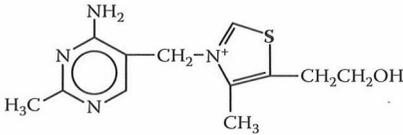
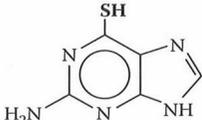


Tableau 12.1 Exemples de biomolécules contenant du soufre

Nom du composé	Structure	Rôle biologique
Biotine		Impliquée dans des réactions de carboxylation
Chondroïtine-sulfate		Composant du cartilage

Les esters sulfuriques aident à former des interactions entre des protéines et des oses dans les glycosaminoglycans.

Nom du composé	Structure	Rôle biologique
Coenzyme A		Large usage en biocatalyse
Cystéine		Acide aminé
Glutathion		Biomédiateur redox
Héparine-sulfate		Anticoagulant
Kératane-sulfate		Composant du cartilage
Acide lipoïque		Métabolisme des acides gras
Méthionine		Acide aminé
S-Adénosyl-méthionine		Transfert de groupe méthyle

Nom du composé	Structure	Rôle biologique
Sulfanilamide		Antibiotique
Sulfate	SO_4^{2-}	Engrais
Sulfite	SO_3^{2-}	Polluant, bactéricide
Thiamine		Vitamine impliquée en biocatalyse
Thioguanine		Régulateur artificiel de croissance

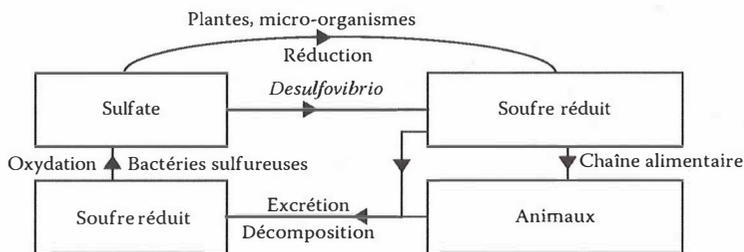


Figure 12.1 Le cycle du soufre.

La réduction des sulfates fait intervenir des électrons fournis par la thiorédoxine. Quant aux sulfites, ils sont réduits à l'état de sulfures par le NADPH, avec formation concomitante d'eau.

Globalement, l'assimilation du soufre fait partie d'un cycle du soufre (voir figure 12.1), lequel présente des analogies avec le cycle du carbone (voir figure 8.1).

Exemple raisonné 12.2

Expliquer pourquoi le soufre doit être réduit lors de son assimilation par les organismes vivants.

Réponse

Habituellement, le soufre est absorbé sous forme de sulfate, qui est une forme à haut étage d'oxydation de cet élément. La plupart des composés biologiques incorporent du soufre à l'étage -II, comme c'est le cas pour le sulfure d'hydrogène. Lors de la synthèse des

biomolécules, le soufre doit donc être préalablement réduit pour pouvoir être assimilé.

Question 12.2

- (a) Quelle est la valence du soufre dans la coenzyme A ?
 (b) En quoi celle-ci diffère-t-elle de la valence du sulfate, la source principale du soufre ?

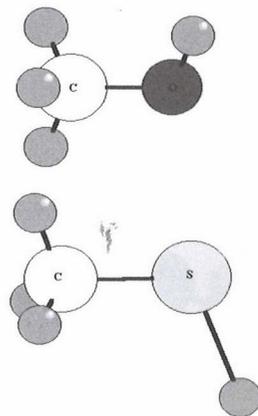
12.4 Le groupe thiol et les thioesters

Les thiols répondent à la formule générale RSH où $-SH$ est ce qu'on appelle un groupe thiol, tandis que R est un groupe alkyle. Les modèles moléculaires du méthanol et du méthanthiol sont présentés dans la marge. Le groupe hydroxyle est analogue au groupe thiol, encore qu'on doive logiquement s'attendre à des différences pour des atomes appartenant à un même groupe du tableau périodique (voir section 12.1). L'oxygène de l'hydroxyle et le soufre du thiol sont caractérisés par une valence de deux, et ces molécules adoptent une même forme en solution. Le tableau 3.2 montre que l'oxygène (3,5) est plus électronégatif que le carbone (2,5), tandis que le soufre (2,5) présente la même électronégativité que le carbone. Ainsi donc, les alcools, au contraire des thiols, sont capables de former des liaisons hydrogène intermoléculaires en solution. Par conséquent, les thiols sont plus volatils que les alcools correspondants, malgré la masse supérieure de l'atome de soufre. L'odeur déplaisante de bon nombre de composés soufrés – l'odeur d'œufs pourris du sulfure d'hydrogène en est un exemple – est en partie due à leur volatilité. Un atome de soufre est en outre bien plus volumineux qu'un atome d'oxygène, car les rayons atomiques des éléments de la troisième période sont supérieurs à ceux de la seconde en raison d'une couche de valence en plus. L'énergie de la liaison carbone-soufre est plus faible (259 kJ mol^{-1}) que celle de la liaison carbone-carbone (348 kJ mol^{-1}) en raison de la disparité de gabarit existant entre les éléments de la deuxième et de la troisième période.

Deux groupes thiols peuvent subir une oxydation et créer une liaison covalente :



Dans le composé obtenu, deux atomes de soufre sont unis par une liaison covalente. Le groupe ainsi créé est appelé un pont disulfure. De tels ponts disulfure sont importants lors de la formation de liaisons covalentes de type cystine entre et à l'intérieur de chaînes polypeptidiques. Ces liaisons soufre-soufre assurent en effet le maintien de la conformation tridimensionnelle correcte des protéines. L'activité biologique de certaines enzymes, telle l'enzyme générant l'ATP dans les chloroplastes, peut être enclenchée ou mise à l'arrêt selon qu'un pont disulfure est oxydé ou réduit.



Comparaison entre le méthanol (en haut) et le méthanthiol (en bas).

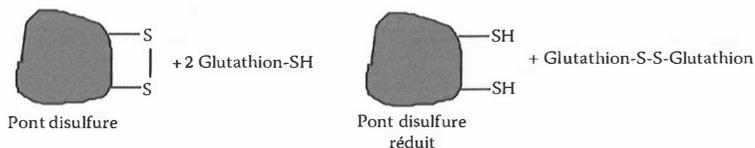


Figure 12.2 Réduction, à l'aide de glutathion, de ponts disulfure indésirables dans les protéines.

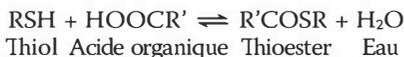
L'aptitude des groupes thiol à être oxydés et vice versa est mesurée par le potentiel standard de réduction (voir chapitre 13). Les valeurs typiques oscillent entre $-0,23 \text{ V}$ et $-0,29 \text{ V}$, ce qui signifie que de tels composés se situent au beau milieu de la zone des réactions redox biologiques. En d'autres mots, ces composés peuvent aussi bien agir comme oxydants ou comme réducteurs. Ainsi, le glutathion est une molécule (voir tableau 12.1) qui est impliquée dans la maintenance des contenus cellulaires à leur étage d'oxydation correct. Cette molécule intervient par exemple pour réduire les ponts disulfure indésirables dans certaines protéines (voir figure 12.2). Elle est également l'une des molécules responsables de l'élimination des peroxydes (R-O-O-H , dangereux et très réactionnels) qui se forment à la suite de réactions d'oxydation dans les cellules :



Ceci aboutit à la formation d'alcools, lesquels sont moins réactionnels et donc moins dangereux. Le glutathion est réduit enzymatiquement de manière à maintenir, dans les cellules, un rapport typique forme réduite/forme oxydée égal à 500/1.

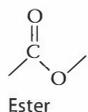
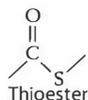
On retrouve également deux groupes thiol à proximité immédiate dans l'acide lipoïque (voir tableau 12.1). Ces deux groupes thiol aident à exécuter certaines réactions impliquées dans la décarboxylation oxydative de divers acides β -cétoniques en provenance des acides gras. Ceci permet de fournir de l'énergie aux cellules.

Les thiols réagissent avec les acides carboxyliques pour fournir des thioesters :



Dans la marge, la structure d'un thioester est comparée à celle d'un ester ordinaire. Les thioesters sont plus réactionnels que les esters ordinaires (c'est-à-dire oxygénés) parce que ces derniers sont stabilisés par résonance (figure 12.3) alors que ceci n'existe pas chez les thioesters. Ceci, avec le fait que la liaison carbone-soufre des thioesters est plus faible que la liaison carbone-oxygène des esters ordinaires, signifie que les cellules vivantes ont évolué en faisant intervenir des thioesters en guise d'intermédiaires dans leurs réactions chimiques.

Ainsi, des thiols dans le coenzyme A (voir tableau 12.1) permettent de former des thioesters qui servent comme intermédiaires dans de nombreuses réactions biochimiques.



Comparaison entre un thioester et un ester ordinaire.



Figure 12.3 La stabilisation par résonance dans les esters ordinaires (c'est-à-dire oxygénés).

Question 12.3

- Expliquer deux rôles du groupe thiol dans des réactions redox en biologie.
- Expliquer pourquoi les thioesters sont mis à profit comme intermédiaires dans les réactions biochimiques au lieu des esters ordinaires.

12.5 Phosphates, pyrophosphates et polyphosphates

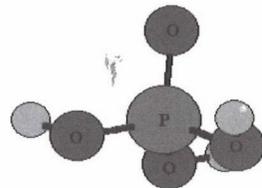
Dans la biosphère, la majeure partie du phosphore se retrouve sous forme d'anions phosphate. Les anions phosphate répondent à la formule PO_4^{3-} , où l'atome de phosphore affiche une valence de cinq. Les quatre atomes d'oxygène sont disposés de manière tétraédrique autour du phosphore, un seul de ces oxygènes étant doublement lié au phosphore. Les électrons de la double liaison sont délocalisés de manière parfaitement égale entre les quatre atomes d'oxygène, ce qui donne cet arrangement parfaitement symétrique des charges négatives sur les quatre oxygènes.

Les trois charges portées par l'ion phosphate peuvent être protonnées de manière à former de l'acide phosphorique, dont le modèle moléculaire est présenté dans la marge. C'est en raison de ce comportement acide que les phosphates sont importants. L'acide phosphorique est en effet capable de perdre ses hydrogènes lors de trois étapes successives :



avec un $\text{p}K_1$ de 2,2, un $\text{p}K_2$ de 7,2 et un $\text{p}K_3$ de 12,4. De ce fait, au pH physiologique, la plupart du phosphate existe sous forme d'un mélange de H_2PO_4^- et de HPO_4^{2-} . Le $\text{p}K_2$, pratiquement neutre, fait de ces mélanges de phosphates un tampon très utile dans maintes applications biologiques.

L'ion phosphate est fort polaire et il se solubilise donc parfaitement dans l'eau. Lorsqu'ils sont incorporés dans des protéines, ces sels créent des liaisons via leurs charges négatives. Le phosphate de calcium est un sel très important dans les systèmes biologiques. Ce phosphate calcique, notamment, a la particularité d'être insoluble dans l'eau et, par ailleurs, il se présente sous forme de cristaux d'une grande dureté. L'hydroxyapatite, $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, est l'un des principaux composants des os, des dents et de l'émail, où il forme des cristaux en forme de bâtonnets et se trouve associé à une protéine appelée collagène. Les calculs rénaux sont, quant à eux, des cristaux qui sont constitués de phosphate de calcium et de magnésium.



Modèle moléculaire de l'acide phosphorique montrant la disposition tétraédrique des oxygènes autour du phosphore.

Deux entités phosphate peuvent se condenser pour former du pyrophosphate. Comme on le voit dans le cas de l'acide phosphorique (figure 12.4), les deux atomes de phosphore sont unis par l'entremise d'un atome d'oxygène. La présence de cet oxygène en guise de pont entre les deux phosphates implique la perte de deux groupes ionisables. La valence du pyrophosphate tombe ainsi à quatre alors qu'elle valait six pour les deux phosphates.

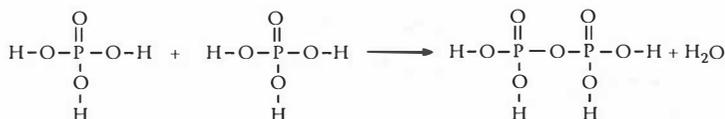
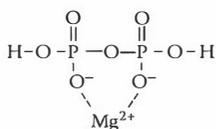


Figure 12.4 La condensation de deux molécules d'acide phosphorique aboutissant à de l'acide pyrophosphorique.

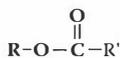
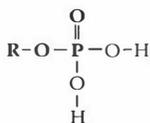
L'oxygène qui unit les deux atomes de phosphore appartient à ce qu'on appelle une liaison **phosphoanhydride**. Un autre phosphate peut s'ajouter de la même manière au pyrophosphate, ce qui fournit alors un ion triphosphate. De tels « polyphosphates », ainsi que leurs esters correspondants, sont des groupes réactionnels de toute première importance au sein des composés biologiques. On les retrouve aussi dans les engrais enrichis en phosphates, comme les superphosphates. Des pyrophosphates sont également employés dans des mélanges tampons dans le secteur de la boulangerie, car ils aident à faire lever la pâte.

Les atomes d'oxygène négatifs du pyrophosphate sont capables de se lier à des ions métalliques tels que du magnésium ou du calcium. L'accrochage de tels ions peut exercer un effet spectaculaire sur l'énergie libre standard de l'hydrolyse du phosphoanhydride. Alors que l'énergie libre de l'hydrolyse du pyrophosphate de sodium vaut 36 kJ mol^{-1} , celle-ci chute à 19 kJ mol^{-1} dans le cas du pyrophosphate de magnésium.

Plusieurs facteurs font que l'hydrolyse de la liaison phosphoanhydride est capable de fournir de grandes quantités d'énergie libre dans les conditions standard. Nous en relevons deux ici. Les liaisons phosphore-oxygène sont polaires, les deux atomes de phosphore étant positifs. Ces charges en vis-à-vis créent une répulsion électrostatique entre ces atomes de phosphore, laquelle répulsion est perdue lorsque l'hydrolyse a lieu. En outre, les deux orthophosphates, ainsi formés lors de l'hydrolyse, sont stabilisés par résonance.



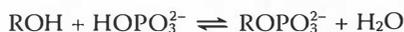
La fixation du magnésium au pyrophosphate crée une tension dans la liaison phosphoanhydride.



Similitude des esters phosphoriques avec ceux issus des acides carboxyliques ordinaires.

12.6 Les esters phosphoriques

Des esters peuvent se former entre des alcools et des entités phosphate, à la suite de la perte d'une molécule d'eau :



Ces esters phosphoriques ressemblent aux esters organiques ordinaires car on y retrouve des liaisons analogues (voir dans la marge).

Des esters phosphoriques formés au niveau de certains groupes hydroxyle des glucides et autres oses constituent des intermédiaires

importants lors de la glycolyse et de la gluconéogenèse. Le glucose-1'-phosphate, le glucose-6'-phosphate et le glycéraldéhyde-3'-phosphate jouent, par exemple, des rôles déterminants dans la glycolyse. Il est donc indispensable d'identifier correctement le carbone qui porte la fonction ester phosphorique.

Exemple raisonné 12.3

Quelques esters phosphoriques sont présentés dans la figure 12.5a. Identifier l'atome de carbone qui porte la fonction ester phosphorique et attribuer le numéro qui lui convient.

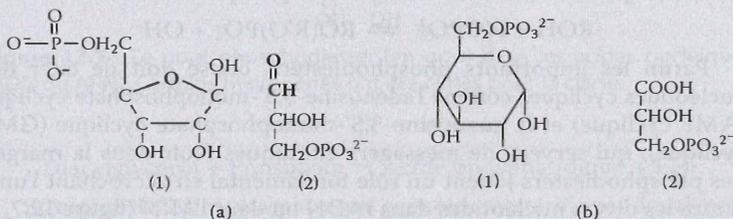


Figure 12.5 Formules de quelques esters phosphoriques (certains hydrogènes ont été éliminés pour la clarté).

Réponse

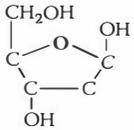
La première étape, en vue d'identifier la position de l'ester phosphorique, consiste à repérer le carbone d'où part le numérotage. En (a) (1), le groupe fonctionnel est l'oxygène du furannose (présenté en gras), de sorte que le carbone 1 est le carbone qui lui est voisin et qui est indiqué en italique. L'ester phosphorique est lié au carbone 5. Cet ose est donc un 5'-phosphate. En fait, il s'agit du ribose, et donc cette molécule est du ribose-5'-phosphate. Pour le composé (a) (2), on raisonne de manière analogue. L'aldéhyde présenté en gras correspond au carbone 1. Dès lors, l'ester phosphorique est en position 3. Ce composé est le D-glycéraldéhyde-3'-phosphate.

Question 12.4

Quelques esters phosphoriques sont présentés dans la figure 12.5b. Identifier l'atome de carbone qui porte la fonction ester phosphorique et attribuer le numéro qui lui convient.

Les oses sont souvent estérifiés par du pyrophosphate ou par du triphosphate, et ils se retrouvent alors sous forme de diphosphates ou de triphosphates. La position de ces estérifications est identifiée de la même manière que pour les oses-phosphate simples.

Le ribose constitue l'un des blocs de construction des nucléotides, lesquels interviennent dans l'élaboration de l'ARN. Dans les nucléotides, le ribose est uni par covalence via son carbone 1 à une base ad hoc parmi quatre possibles (voir figure 12.6 pour l'ATP). Dans ces ribonucléotides,

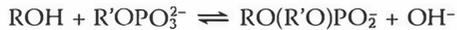


Le désoxyribose, l'ose qui se trouve dans l'ADN.

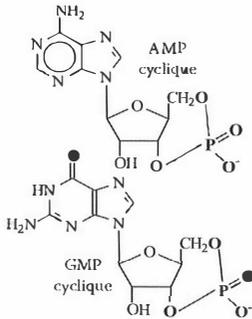
les bases sont soit des purines, en l'occurrence de la guanine ou de l'adénine, soit des pyrimidines, l'uracile ou la cytosine. Dans les acides désoxynucléiques, le ribose est modifié en désoxyribose (voir dans la marge) par l'enlèvement de l'hydroxyle porté par le carbone 2, et l'uracile est remplacée par une autre base possible, à savoir la thymine.

Les protéines sont capables de former des esters phosphoriques en faisant intervenir les groupes hydroxyle des chaînes latérales de leurs sérines et tyrosines. Ces formations d'esters phosphoriques peuvent avoir des conséquences considérables sur l'activité enzymatique de certaines protéines, par exemple avec la glycogène-phosphorylase, parce que la conformation de la molécule s'en trouve fortement affectée.

Les esters phosphoriques peuvent être réestérifiés par un nouvel alcool, ce qui aboutit à la formation d'un phosphodiester :



Parmi les importants phosphodiesters, on se doit de citer des nucléotides cycliques comme l'adénosine-3',5'-monophosphate cyclique (AMP cyclique) et la guanosine-3',5'-monophosphate cyclique (GMP cyclique), qui servent de messagers chimiques (voir dans la marge). Les phosphodiesters jouent un rôle fondamental en accrochant l'un à l'autre les divers nucléotides dans l'ADN ou dans l'ARN (figure 12.7, le pont phosphodiester étant en gras). Le pK de l'oxygène titrable du phosphodiester se situe entre 1 et 2. De ce fait, au pH physiologique, seul l'ion phosphodiester existe en pratique. Ceci confère à l'ADN et à l'ARN une charge globale négative à pH neutre. Les groupes phosphate de ces phosphodiesters peuvent donc former des liaisons ioniques avec des protéines positives, comme les histones qui ont pour mission de se lier aux doubles hélices d'ADN.



Les formules de deux importants phosphodiesters (l'AMPc et le GMPc), qui sont des messagers chimiques.

Des ponts phosphodiester font également partie des composants hydrophiles des phospholipides. Il a été question des lipides dans le chapitre 9. Les diacylglycérols contiennent un groupe hydroxyle libre qui peut être estérifié par un phosphate, ce qui fournit un acide phosphatidique :

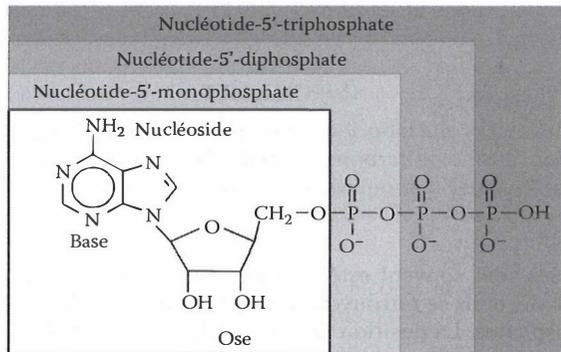


Figure 12.6 La relation qui existe entre base, nucléoside et nucléotide, dans le cadre de l'exemple de l'adénosine-5'-triphosphate (ATP).

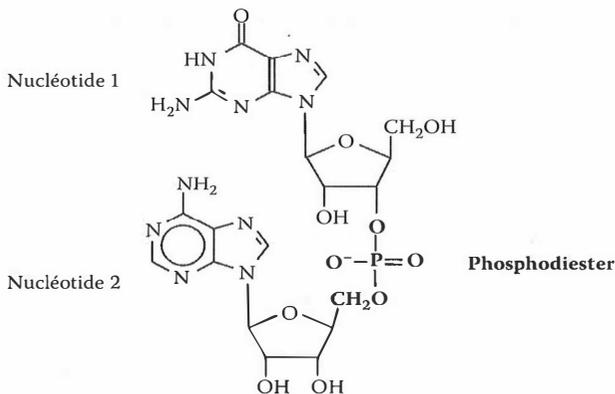


Figure 12.7 Le pont phosphodiester (en gras) dans les acides nucléiques (ADN ou ARN). Certains hydrogènes ont été élimés pour la clarté.

Diacylglycérol + Phosphate \rightarrow Acide phosphatidique + Eau

L'oxygène de l'ester phosphorique peut être réestérifié par des alcools, par exemple par de l'éthanolamine, ce qui aboutit à des phospholipides comme la phosphatidyléthanolamine :

Acide phosphatidique + Éthanolamine
 \rightarrow Phosphatidyléthanolamine + Eau

Question 12.5

- Nommer trois classes biologiquement importantes de phosphodiester.
- Expliquer pourquoi les phosphodiester sont négativement chargés à pH neutre.

12.7 Le rôle des esters phosphoriques et de l'ATP dans le métabolisme énergétique des cellules

L'un des principaux rôles biologiques des esters phosphoriques est le fait que ceux-ci agissent en tant qu'intermédiaires dans le métabolisme énergétique des cellules. Les cellules doivent en effet convertir l'énergie issue des réactions d'oxydation en une forme capable de mener à bien un travail utile.

De telles conversions d'énergie peuvent par exemple concerner l'emploi de l'énergie libérée par l'oxydation des graisses pour assurer la contraction de certains muscles. Les organismes vivants doivent maintenir leur température constante. De nombreux processus seraient endommagés de manière irréversible si la chaleur servait de fournisseur direct d'énergie (comme dans une turbine à vapeur). Par conséquent, il est indispensable qu'un processus chimique prenne le relais

Tableau 12.2 Énergie libre d'hydrolyse de certains phosphates organiques (à pH 7,0 en présence de magnésium en excès)

Réaction d'hydrolyse (l'eau n'est pas mentionnée)		$-\Delta G^\circ$ (kJ mol ⁻¹)
Réactifs	Produits	
Phosphoénolpyruvate	Pyruvate + Phosphate	62
Créatine-phosphate	Créatine + Phosphate	43
Adénosine-5'-triphosphate	Adénosine-5'-diphosphate + Phosphate	32
Adénosine-5'-triphosphate	Adénosine-5'-monophosphate + Pyrophosphate	32
Glucose-1'-phosphate	Glucose + Phosphate	21
α -Glycérophosphate	Glycérol + Phosphate	10
Glucose-6'-phosphate	Glucose + Phosphate	13

pour transférer l'énergie issue des oxydations vers l'exécution d'un travail utile. Ce processus chimique correspond le plus souvent à la phosphorylation et à la déphosphorylation de composés organiques particuliers. L'énergie libre standard relative à l'hydrolyse des liaisons phosphate de certains composés est donnée dans le tableau 12.2. Le composé le plus important dans ce contexte de transfert d'énergie est sans nul doute l'adénosine-5'-triphosphate (ATP) (Figure 12.6).

L'ATP présente deux qualités qui en font un remarquable transporteur d'énergie dans le monde du vivant. Tout d'abord, la valeur de l'énergie libre d'hydrolyse signifie qu'aux concentrations intracellulaires d'ATP et d'adénosine-5'-diphosphate (ADP) il est possible de libérer jusqu'à 40 kJ mol⁻¹, et une telle réaction est censée être spontanée. Mais cette hydrolyse de l'ATP ne se produit qu'à une vitesse négligeable en comparaison avec les processus métaboliques au pH physiologique. L'énergie d'activation propre à cette hydrolyse constitue une barrière trop élevée. Grâce à cela, l'énergie n'est pas gaspillée par une hydrolyse incontrôlée mais se trouve libérée où et quand il sied sous l'intervention d'enzymes présents dans les cellules. La seconde qualité est que l'énergie libérée par l'hydrolyse de l'ATP est suffisamment grande pour mener à bien de nombreuses réactions énergétiquement défavorables comme la contraction de muscles, la maintenance d'un gradient ionique au travers de diverses membranes ou le déclenchement de réactions de biosynthèse. D'autres composés apparaissant dans le tableau 12.2, comme le phosphoénolpyruvate, affichent une énergie d'hydrolyse supérieure mais ces processus ne sont pas caractérisés par une énergie d'activation élevée, alors que c'est le cas pour l'ATP.

Obtenir de l'énergie à partir de l'hydrolyse de l'ATP est un processus complexe qui dépend de toute une série de facteurs. Un des facteurs est que la plupart des cellules maintiennent un rapport [ATP]/[ADP] très éloigné du rapport à l'équilibre. Ceci permet d'augmenter l'énergie que l'on peut libérer dans ces cellules grâce à la réaction d'hydrolyse (voir chapitre 16). Un autre facteur est que les phosphates de l'ATP

peuvent fixer des ions métalliques, en particulier du magnésium, et ceci modifie l'énergie qui est libérable lors de l'hydrolyse (voir section 12.5). Un troisième facteur est que tant le réactif que le produit obtenu sont des acides. De ce fait, la réaction sera influencée par le pH de la solution. (Selon le pH, l'ion hydrogène, H^+ , sera soit un produit, soit un réactif.)

Résumé

Le phosphore et le soufre sont des éléments qui peuvent tous deux présenter diverses valences en raison de l'intervention d'orbitales d dans la troisième couche de valence. Le soufre qui est assimilé est normalement à la valence six et devra être réduit avant de pouvoir servir à biosynthétiser des composés contenant du soufre. Les thiols sont impliqués dans le contrôle redox au sein des cellules. Ce sont également des fonctions intervenant dans la structure des protéines.

L'estérification des thiols aboutit à des thioesters, et ces composés fournissent, dans le cadre du métabolisme cellulaire, des voies réactionnelles de basse énergie. Les esters sulfuriques sont des composants structuraux importants des peptidoglycans et ils offrent des sites capables d'interagir avec des espèces chargées. L'acide phosphorique est un acide triprotique. À pH 7,4, deux protons de l'acide phosphorique sont dissociés, de sorte qu'il ne reste que de l'hydrogénophosphate. Les phosphates sont des sels importants, car ils entrent dans la composition des os. Le groupe phosphate présente une structure stable en raison de la délocalisation des électrons. Il est possible de condenser deux, voire davantage de phosphates, ce qui fournit du pyrophosphate, du triphosphate et des polyphosphates. Dans les pyrophosphates, le pont phosphoanhydride est facile à rompre et cette hydrolyse peut fournir de l'énergie pour exécuter un travail. Les phosphates se combinent aux alcools, ce qui donne des esters phosphoriques. Ceux-ci constituent des intermédiaires importants dans le métabolisme cellulaire. La phosphorylation enzymatique permet de réguler les voies métaboliques. Les oses-phosphate sont des composants des nucléotides et la position de ce phosphate est indiquée d'après le numéro du carbone qui porte l'hydroxyle estérifié. L'ATP est un nucléotide capable de véhiculer l'énergie qui est générée par des réactions d'oxydation en vue de la transférer pour exécuter un travail utile. Des nucléotides cycliques agissent en tant que messagers cellulaires pour contrôler l'estérification de protéines qui exécutent des tâches métaboliques. Certains nucléotides peuvent s'assembler par l'entremise de ponts phosphodiester de manière à former de l'ARN et de l'ADN. Les phosphodiester font également partie des phospholipides que l'on rencontre classiquement dans les membranes plasmiques.

Ouvrages de référence

- Corbridge, D.E.C. (1980), *Phosphorus, An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, Elsevier, Amsterdam, New York.
- Fox, M.A. et Whitesell, J.K. (1997), *Organic Chemistry*, pp. 131-133 et 622-623, Jones et Bartlett, Sudbury, MA.
- McQuarrie D.A. et Rock P.A. (2001), *Chimie générale*, 2^e édition, De Boeck, Bruxelles.

Questions d'auto-évaluation

- Question 12.6* (a) Écrire la structure de la forme oxydée et de la forme réduite du glutathion.
- (b) Identifier et nommer, dans ces deux formes du glutathion, les groupes fonctionnels qui contiennent du soufre.
- Question 12.7* Expliquer pourquoi des entités phosphate peuvent constituer un excellent tampon à pH 7,2. Pour justifier votre réponse, vous devrez probablement vous référer au chapitre 6.
- Question 12.8* (a) Écrire la structure de l'acide pyrophosphorique et identifier la liaison phosphoanhydride.
- (b) Citer deux facteurs qui permettent à l'hydrolyse de la liaison phosphoanhydride de fournir de grandes quantités d'énergie libre.
- (c) Citer trois facteurs qui peuvent modifier l'énergie libre de l'hydrolyse des phosphoanhydrides.
- Question 12.9* (a) Écrire l'équation générale relative à la réaction de formation des phosphodiester à partir d'un ester phosphorique.
- (b) Citer trois rôles joués par des phosphodiester.

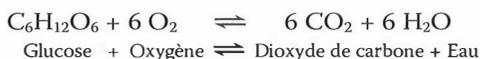
Réactions d'oxydation et de réduction

13.1 Introduction

Parmi les nombreuses réactions chimiques qui se déroulent dans les cellules vivantes, une bonne part concerne des oxydations et des réductions. Bien souvent, les réactions d'oxydation sont en rapport avec la libération d'énergie à partir de composés capables de la stocker, comme par exemple les glucides. Il est donc important de pouvoir calculer combien d'énergie peut être obtenue grâce à ces réactions d'oxydation. De manière similaire, certaines réactions de réduction en biologie, comme les réactions propres à la phase obscure de la photosynthèse, ont besoin de recevoir de l'énergie pour pouvoir se faire. Les processus d'oxydation et de réduction en biologie sont très souvent des réactions réversibles. En tant que scientifiques, nous devons être capables de prédire dans quelle direction de telles réactions réversibles sont censées évoluer. Par ailleurs, il est impératif de savoir quel sera l'effet d'une modification des concentrations des intervenants sur la direction de ces réactions.

13.2 Toute oxydation est toujours couplée à une réduction

Examinons l'équation relative à l'oxydation totale d'un sucre tel que le glucose :



Dans le cas de cette réaction, les atomes de carbone et d'hydrogène du glucose ont été *oxydés* en raison de leur liaison à de l'oxygène. Quant aux atomes de la molécule d'oxygène, ils ont été *réduits*. Ces deux processus sont toujours couplés. Lorsque, lors d'une réaction, une molécule est amenée à s'oxyder, **il faut** qu'en même temps une autre molécule (ou une autre partie de la même molécule) se réduise. Dans l'exemple précédent, le glucose a subi une oxydation et l'oxygène s'est réduit. Pour mettre l'accent sur cette interdépendance, on parle de processus d'oxydo-réduction, couramment appelés des réactions *redox* (pour *réduction-oxydation*). De telles réactions chimiques peuvent être représentées par l'équation générale où une molécule A subit une réduction, alors que simultanément une molécule B s'oxyde :



La molécule A, qui agit de manière à oxyder la molécule B, est appelée l'agent *oxydant*. Quant à la molécule B, qui provoque la réduction de la molécule A, elle est appelée l'agent *réducteur*. Lors de ces proces-

RÉDUCTION–OXYDATION
↙ ↘
REDOX

sus couplés, la molécule qui agit en tant qu'oxydant doit, pour sa part, se réduire. Inversement, la molécule qui agit comme réducteur s'oxyde.

Certaines réactions d'oxydation sont indésirables. C'est le cas, notamment, lors du rancissement des graisses, où des produits cancérigènes peuvent faire leur apparition. Il est possible d'éviter les conséquences de telles réactions en incorporant aux graisses elles-mêmes des molécules qui se laissent plus facilement oxyder que les graisses elles-mêmes. De telles molécules sont appelées des *antioxydants*. En guise d'exemples, citons l'acide ascorbique (vitamine C) et le tocophérol (vitamine E).

13.3 Les modifications chimiques se produisant lors des processus redox

L'oxydation totale du glucose n'est qu'un exemple parmi d'autres de réactions redox. En examinant les modifications de structure subies par les molécules concernées, il est possible d'énoncer quelques règles régissant les réactions redox.

Dans le glucose, une bonne part des atomes de carbone sont liés à de l'hydrogène, tandis qu'après oxydation, chaque atome de carbone et d'hydrogène se retrouve lié exclusivement à de l'oxygène. L'oxydation peut être considérée, soit comme une perte d'électrons, soit comme l'enlèvement d'hydrogène, soit encore comme un ajout d'oxygène à une molécule. L'inverse est vrai dans le cas de la réduction. En examinant ces critères, il est possible de dire si un composé a été réduit ou oxydé. Il faut toutefois être attentif, car tous les ajouts d'hydrogène ne correspondent pas nécessairement à une réduction. Ainsi, en acceptant un ion hydrogène, une base (voir chapitre 6) ne se transforme pas en une forme réduite. La meilleure preuve de la réduction d'une substance chimique est que celle-ci ait gagné un ou plusieurs électrons.

L'oxydation peut correspondre à une perte d'électrons, à l'ajout d'oxygène ou encore à l'enlèvement d'hydrogène.

La réduction peut correspondre à un gain d'électrons, à l'ajout d'hydrogène ou encore à l'enlèvement d'oxygène.

Exemple raisonné 13.1

- (a) Dans les réactions suivantes, indiquer la molécule qui s'est réduite et celle qui s'est oxydée.
- (1) Acide malique + NAD^+ \rightarrow Acide oxaloacétique + $\text{NADH} + \text{H}^+$
 - (2) Cytochrome b (Fe^{2+}) + Cytochrome c_1 (Fe^{3+}) \rightarrow Cytochrome b (Fe^{3+}) + Cytochrome c_1 (Fe^{2+})
- (b) Dans les réactions (1) et (2), quel réactif fonctionne comme oxydant ?

Réponse

- (a) (1) En devenant NADH , le NAD^+ a capté un proton de même que deux électrons et a donc subi une réduction. Étant donné que chaque réduction est couplée à une oxydation, l'acide malique a dû être oxydé en se transformant en acide oxaloacétique.

- (2) En devenant du cytochrome c_1 (Fe^{2+}), le cytochrome c_1 (Fe^{3+}) a gagné un électron et s'est donc réduit. Le cytochrome b a, pour sa part, perdu un électron et s'est oxydé.
- (b) L'espèce oxydante est celle qui se réduit (ou qui provoque l'oxydation de l'autre composé), de sorte qu'en (1) l'oxydant est NAD^+ et qu'en (2) l'oxydant est le cytochrome $c_1(Fe^{3+})$.

Question 13.1

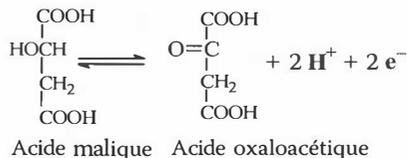
- (a) Dans les réactions suivantes, indiquer la molécule qui s'est réduite et celle qui s'est oxydée.
- (1) Éthanal + NAD^+ → Éthanoate + $NADH$ + H^+
- (2) Cytochrome c (Fe^{2+}) + Cu^{2+} → Cytochrome c (Fe^{3+}) + Cu^+
- (b) Dans les réactions (1) et (2), quel réactif fonctionne comme réducteur ?

13.4 Décomposition des réactions redox en demi-réactions

Dans la section 13.2, on a vu qu'il était plus facile, lors d'une réaction redox, de voir quel composé s'oxyde et lequel se réduit en examinant le devenir de chaque couple séparément. Revenons à l'oxydation de l'acide malique dans le cadre du cycle de Krebs (ou cycle de l'acide citrique):

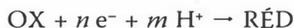


Cette réaction peut être décomposée en examinant séparément le devenir de l'acide malique et celui du NAD^+ :



On constate ici que l'acide malique a perdu deux électrons et deux protons (indiqués en **gras**), ce qui implique clairement qu'il a été oxydé. Quant au NAD^+ , il a gagné deux électrons et un proton, de sorte qu'il s'est réduit.

L'oxydation de l'acide malique et la réduction du NAD^+ sont des exemples de **demi-réactions**. La formulation générale d'une demi-réaction se présente comme suit:



où n est le nombre d'électrons et m le nombre de protons impliqués dans la demi-réaction. Par convention, toutes les demi-réactions sont écrites de cette façon¹.

.....
1. C'est-à-dire sous forme de demi-réactions de réduction, *N.d.Tr.*

13.5 La standardisation des demi-réactions redox

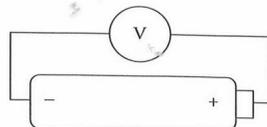
Toute réaction redox implique le transfert d'électrons d'une molécule à une autre. Ce mouvement d'électrons peut être canalisé de manière à produire un courant électrique [dont l'intensité se mesure en ampères (A)], de sorte qu'une paire de demi-réactions redox se comporte exactement comme une pile électrique. Et, de fait, toutes les piles électriques et autres batteries d'accumulateurs classiques fonctionnent grâce à des réactions redox. La différence de potentiel qui existe entre les pôles d'une pile électrique se mesure en volts (V) à l'aide d'un voltmètre, tout comme celle qui existe entre deux paires de demi-réactions redox.

Toutes les demi-réactions redox sont écrites dans le même sens, en l'occurrence le sens de la réduction, en vue de permettre d'établir des comparaisons entre ces demi-réactions. Ainsi, il est possible de prévoir le sens du flux électronique pour n'importe quelle demi-réaction par comparaison avec une demi-réaction standard. La demi-réaction standard à laquelle on se réfère est :

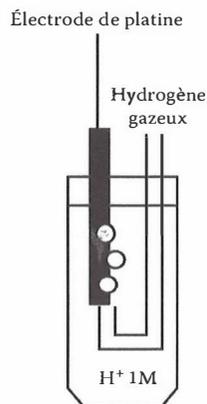


Cette demi-réaction, où intervient le couple hydrogène/proton, peut être montée sous forme d'une électrode. L'électrode standard à hydrogène consiste en une solution d'un acide fort à la **concentration** de 1 mol dm^{-3} dans laquelle de l'hydrogène gazeux est amené à barboter sous la pression atmosphérique standard. Quant aux concentrations des formes oxydées et réduites du couple redox à comparer, elles sont standardisées à 1 mol dm^{-3} pour des solutés et à la pression atmosphérique standard pour des gaz. La connexion électrique est établie grâce à un conducteur inerte comme un fil de platine. L'électrode à hydrogène est donc symbolisée, en abrégé, par $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+$. Les lignes verticales représentent les jonctions entre les phases. Les demi-réactions redox auront lieu dans une même phase et, sur les représentations abrégées de celles-ci, on sépare habituellement les formes réduites et oxydées par une virgule. On a donné, par convention, la valeur de 0,00 V au potentiel de réduction de l'électrode à hydrogène. Mais, en biologie, une concentration d'ions H^+ 1M, c'est-à-dire un pH de zéro, n'a pas de sens, de sorte que ce potentiel est normalement reconverti à un pH de 7,0. À pH 7,0, le potentiel de l'électrode à hydrogène devient égal à $-0,42 \text{ V}$. Cette valeur est une valeur standard et est appelée un **potentiel standard de réduction**, lequel est symbolisé par E° .

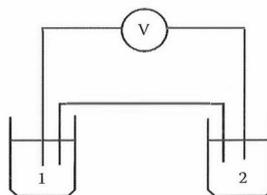
D'autres électrodes, appartenant à des demi-cellules où se déroulent l'une ou l'autre demi-réaction, peuvent être comparées avec cette électrode standard en réalisant un circuit électrique mis en action par les deux demi-réactions. Le potentiel standard débité par la pile peut être mesuré grâce à un voltmètre et on en déduit le potentiel de réduction de la demi-réaction testée. Les valeurs des potentiels standard de réduction de certaines demi-réactions importantes en biologie sont données dans le tableau 13.1.



Une pile électrique dont la différence de potentiel se mesure en volts à l'aide d'un voltmètre.



Représentation schématique d'une électrode à hydrogène.



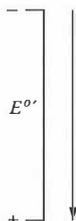
Deux demi-réactions redox peuvent constituer une pile électrique dont la différence de potentiel est mesurée en volts à l'aide d'un voltmètre.

Tableau 13.1 Potentiels standard de réduction de certaines demi-réactions

Oxydant	Réducteur	Nombre d'électrons (n)	E°/V
Succinate + CO ₂	α -Cétoglutarate	2	-0,67
Acétate	Acétaldéhyde	2	-0,60
Ferrédoxine (oxydée)	Ferrédoxine (réduite)	1	-0,43
2 H ⁺	H ₂	2	-0,42
NAD ⁺	NADH + H ⁺	2	-0,32
NADP ⁺	NADPH + H ⁺	2	-0,32
Lipoate (oxydé)	Lipoate (réduit)	2	-0,29
Glutathion (oxydé)	Glutathion (réduit)	2	-0,23
FAD	FADH ₂	2	-0,22
Éthanal	Éthanol	2	-0,20
Pyruvate	Lactate	2	-0,19
Oxaloacétate	Malate	2	-0,17
Fumarate	Succinate	2	+0,03
Cytochrome b (+III)	Cytochrome b (+II)	1	+0,07
Déshydroascorbate	Ascorbate	2	+0,08
Ubiquinone (oxydée)	Ubiquinone (réduite)	2	+0,10
Cytochrome c (+III)	Cytochrome c (+II)	1	+0,22
Cu ²⁺	Cu ⁺	1	+0,16
Fe ³⁺	Fe ²⁺	1	+0,77
$\frac{1}{2}$ O ₂ /H ₂ O	H ₂ O	2	+0,82

13.6 Prédiction du sens du flux électronique

Il est important de pouvoir prédire le sens du flux électronique d'une réaction redox. Pour ce faire, il suffit d'examiner les valeurs des potentiels standard de réduction relatifs aux deux demi-réactions. Le flux des électrons se fera du couple caractérisé par le E° le moins positif vers celui dont le E° est le plus positif. (Comme moyen mnémotechnique, il suffit de penser qu'un électron est porteur d'une charge négative et se déplace donc vers la demi-réaction la plus positive.)



Le sens exergonique du flux des électrons.

Exemple raisonné 13.3

- (a) Prédire dans quel sens les électrons se déplaceront si on met en présence les demi-réactions redox suivantes :
- (1) Malate, oxaloacétate, et NADH + H⁺, NAD⁺
 - (2) Ubiquinone_(réd), ubiquinone_(ox) et cytochrome c_(réd), cytochrome c_(ox)

- (b) Quelle demi-réaction se déroulera dans le sens de l'oxydation dans les cas (1) et (2) ci-dessus ? Laquelle fonctionnera dans le sens de la réduction ?

Réponse

- (a) Examiner, dans le tableau 13.1, les valeurs des E° relatives aux demi-réactions redox impliquées.
- (1) Il s'agit de $-0,17$ V pour le couple malate, oxaloacétate et de $-0,32$ V pour le couple $\text{NADH} + \text{H}^+$, NAD^+ . Les électrons iront du NADH (moins positif) vers l'oxaloacétate (plus positif).
 - (2) Il s'agit de $+0,10$ V pour le couple ubiquinone_(tréd), ubiquinone_(ox) et de $+0,22$ V pour le couple cytochrome $c_{(tréd)}$, cytochrome $c_{(ox)}$. Les électrons iront de l'ubiquinone (moins positif) vers le cytochrome c (plus positif).
- (b) (1) Le NADH va s'oxyder et l'oxaloacétate va se réduire.
 (2) L'ubiquinone va s'oxyder et le cytochrome c va se réduire.

Question 13.3

- (a) Prédire dans quel sens les électrons se déplaceront si on met en présence les demi-réactions redox suivantes :
- (1) Lactate, pyruvate, et $\text{NADH} + \text{H}^+$, NAD^+
 - (2) Ascorbate_(tréd), déshydroascorbate_(ox) et Fe^{2+} , Fe^{3+}
- (b) Quelle demi-réaction se déroulera dans le sens de l'oxydation dans les cas (1) et (2) ci-dessus ? Laquelle fonctionnera dans le sens de la réduction ?

13.7 Énergie libre et potentiels standard de réduction

La variation d'énergie libre, ΔG° , peut être calculée à partir de la différence qui existe entre les potentiels de réduction des demi-équations. En pratique, on fait appel à l'équation suivante (dont la démonstration se trouve dans l'appendice, voir la rubrique 13.1) :

$$\Delta G^\circ = -n\Delta E^\circ F$$

où n est le nombre d'électrons transférés, ΔE° est la différence entre les potentiels standard de réduction des deux demi-réactions, mesurée en volts, et F est une constante, dite de Faraday. La constante de Faraday, égale à $96.500 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, peut être considérée comme un facteur de conversion des volts en joules. Le ΔE° est toujours calculé en soustrayant le E° du couple donneur d'électrons du E° du couple accepteur. On se rappellera qu'une valeur négative de ΔG , qui indique qu'une réaction peut avoir lieu spontanément, ne s'obtient que si le ΔE est positif.

Exemple raisonné 13.4

Calculer le ΔG° pour les réactions redox suivantes :

- (1) $\text{NAD}^+ + \text{Malate} \rightarrow \text{Oxaloacétate} + \text{NADH} + \text{H}^+$
- (2) $\text{Succinate} + \text{FAD} \rightarrow \text{Fumarate} + \text{FADH}_2$

Réponse

Chercher dans le tableau 13.1 les valeurs des E° (et le nombre d'électrons transférés) pour les demi-réactions impliquées dans les réactions redox ci-dessus.

- (1) Il s'agit de $-0,17$ V pour le couple malate, oxaloacétate et de $-0,32$ V pour le couple $\text{NADH} + \text{H}^+$, NAD^+ . Dans le sens dans lequel la réaction est écrite, deux électrons devraient quitter le malate pour être réceptionnés par le NAD^+ , de sorte que le malate est le donneur. Le ΔE° vaut donc $-0,32 - (-0,17) = -0,15$ V.

En substituant cette valeur dans $\Delta G^\circ = -n\Delta E^\circ F$, on obtient :

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -2 \times -0,15 \times 96.500 \text{ J mol}^{-1} \\ &= +28.950 \text{ J mol}^{-1}\end{aligned}$$

- (2) Il s'agit de $+0,03$ V pour le couple fumarate, succinate et de $-0,22$ V pour le couple FAD , FADH_2 . Dans le sens dans lequel la réaction est écrite, deux électrons devraient quitter le succinate pour être réceptionnés par le FAD , de sorte que le succinate est le donneur. Le ΔE° vaut donc $-0,22 - (+0,03) = -0,25$ V.

En substituant cette valeur dans $\Delta G^\circ = -n\Delta E^\circ F$, on obtient :

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -2 \times -0,25 \times 96.500 \text{ J mol}^{-1} \\ &= +48.250 \text{ J mol}^{-1}\end{aligned}$$

Les valeurs positives de ΔG° démontrent que ces réactions ne peuvent pas se produire spontanément.

Question 13.4

Calculer le ΔG° pour les réactions redox suivantes :

- (1) $\text{Pyruvate} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Lactate} + \text{NAD}^+$
- (2) $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^+$

13.8 Réactions redox et conditions non standard

Au fur et à mesure qu'une réaction redox se déroule, les concentrations des espèces réagissantes évoluent. Le calcul des potentiels standard de réduction doit dès lors tenir compte de la tendance à réagir progressivement en sens inverse de celui qui est créé par les deux demi-réactions. Ceci empêche finalement les électrons de se déplacer et tente de maintenir les concentrations à leurs valeurs standard. Quoi qu'il en soit, il est parfaitement possible de tenir compte de conditions non standard. En pareil cas, on calcule le potentiel de réduction grâce à l'équation de **Nernst** pour chacune des demi-réactions. L'équation de Nernst s'écrit :

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \log_{10} \frac{[ox]}{[réd]}$$

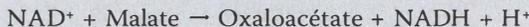
où $[ox]$ et $[réd]$ sont les concentrations (en mol dm⁻³) des espèces oxydées et réduites, R est la constante des gaz, 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹ et T est la température en kelvins. La démonstration de cette équation est donnée dans l'appendice, rubrique 13.2. La température corporelle de 310 K donne au rapport $2,3RT/F$ une valeur de 0,06 V, de sorte que l'équation précédente se simplifie en :

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,06}{n} \log_{10} \frac{[ox]}{[réd]}$$

On se doit de faire remarquer que si $[ox] = [réd]$, il s'ensuit que $\Delta E = \Delta E^\circ$.

Exemple raisonné 13.5

Calculer le ΔG de la réaction redox suivante :



lorsque $[\text{NAD}^+]$ vaut 10⁻³ mol dm⁻³ et $[\text{NADH}]$ vaut 10⁻⁵ mol dm⁻³ à 37 °C.

Réponse

- (1) Chercher dans le tableau 13.1 les valeurs des E° (et le nombre d'électrons transférés) pour les demi-réactions impliquées dans les réactions redox ci-dessus. Il s'agit de -0,17 V pour le couple malate, oxaloacétate et de -0,32 V pour le couple NADH + H⁺, NAD⁺.
- (2) Faire appel à l'équation de Nernst pour recalculer le ΔE relatif à la demi-réaction NADH/NAD⁺, en tenant compte des conditions nouvelles de concentrations de NADH et de NAD⁺.

$$\begin{aligned} \Delta E &= -0,32 + \frac{0,06}{2} \log_{10} \frac{[10^{-3}]}{[10^{-5}]} \\ &= -0,32 + 0,03 (+2) \\ &= -0,26 \text{ V} \end{aligned}$$

Dans le sens dans lequel la réaction est écrite, deux électrons devraient quitter le malate pour être réceptionnés par NAD⁺, de sorte que le malate est le donneur. Le ΔE vaut donc -0,26 - (-0,17) = -0,09 V.

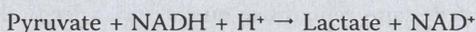
En substituant cette valeur dans $\Delta G = -n\Delta EF$, on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta G &= -2 \times -0,09 \times 96.500 \text{ J mol}^{-1} \\ &= +17.370 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

L'exemple raisonné 13.5 ne manque pas d'intérêt, étant donné que dans les cellules vivantes la position de l'équilibre des réactions endergoniques peut être modifiée en changeant les concentrations des réactifs et des produits. Dans le cas présent, la réaction endergonique du cycle de Krebs, à savoir le passage du malate à l'oxaloacétate peut être favorisée si la concentration du NADH est maintenue très basse grâce à son oxydation continue dans les mitochondries.

Question 13.5

Calculer le ΔG de la réaction redox suivante :



lorsque [Pyruvate] vaut $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ et [Lactate] vaut $6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ à $37 \text{ }^\circ\text{C}$.

Résumé

Les réactions de réduction et d'oxydation sont importantes en biologie. Il s'agit, respectivement, d'un gain ou d'une perte d'électron(s) par une entité moléculaire. La réduction d'un composé est toujours couplée à l'oxydation d'un autre. Les réactions redox peuvent être décomposées en demi-réactions en considérant chaque composé séparément. La direction du flux électronique entre les demi-réactions peut être connue à l'avance sur base des potentiels standard de réduction. Ceux-ci peuvent être ajustés, si les conditions ne sont pas standard, grâce à l'équation de Nernst.

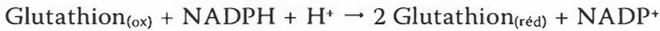
Ouvrages de référence

La plupart des concepts thermodynamiques qui sous-tendent ce chapitre sont détaillés dans les ouvrages suivants :

- Atkins, P.W. (1998), *Éléments de chimie physique*, chapitre 6, De Boeck, Bruxelles.
- Price, N.C., Dwek, R., Ratcliffe, R.G. et Wormald, M.R. (2001), *Principles and Problems in Physical Chemistry for Biochemists*, 3^e édition, chapitre 6, Oxford University Press, Oxford.
- Wrigglesworth, J. (1997), *Energy and Life*, pp. 47-56, Taylor and Francis, London.
- Depovere P. (2006), *Mémento de chimie générale*, 3^e édition, De Boeck, Bruxelles.

Questions d'auto-évaluation

Question 13.6 La glutathion-réductase catalyse le transfert d'électrons entre le glutathion et le NADPH. La réaction peut être schématisée comme suit :



- Dans les conditions standard, dans quel sens la réaction évoluera-t-elle ?
- Calculer, toujours dans les conditions standard, la variation d'énergie libre disponible.
- Dans les cellules vivantes, le rapport $\text{glutathion}_{(\text{réd})}/\text{glutathion}_{(\text{ox})}$ vaut normalement 500/1. Calculer, pour ce rapport $[\text{réd}]/[\text{ox}]$, la variation d'énergie libre de cette réaction.

Question 13.7 Lors du transport des électrons dans les mitochondries, les électrons sont transférés entre l'ubiquinone et le cytochrome c.

- Dans quel sens le flux électronique sera-t-il énergétiquement favorable ?
- Calculer, dans les conditions standard, le ΔG° relatif au transfert d'électrons de l'ubiquinone au cytochrome c.

Le rôle des métaux en biologie

14.1 Introduction

Les métaux jouent un rôle majeur dans toutes les cellules vivantes. Pratiquement tous les métaux que l'on retrouve dans les organismes vivants sont sous une forme ionique, soit pris en charge par des biomolécules, soit à l'état libre en solution. Dans les biomolécules, les métaux sont retenus par des liaisons ioniques ou encore coordinatives, tandis qu'en solution, les ions métalliques font le plus souvent partie de complexes. Les métaux appartiennent essentiellement à deux vastes catégories: les métaux alcalins ou alcalino-terreux d'une part et les métaux de transition d'autre part. D'autres métaux, tel le sélénium, jouent également un rôle, mais alors mineur, dans la machinerie du vivant. Quant aux fonctions exercées par tous ces métaux au sein des organismes vivants, elles sont très diversifiées, allant de l'osmorégulation aux transports de charges électriques, notamment lors des processus redox, en passant par leur intervention dans des cofacteurs d'enzymes ou de protéines en général. Des métaux entrent également dans la composition de certains tissus comme le tissu osseux. De nombreux métaux présentent une toxicité avérée pour les êtres vivants et, même certains métaux qualifiés d'essentiels deviennent toxiques si leur apport alimentaire est excessif.

14.2 Propriétés générales des métaux en biologie

En solution, les métaux se trouvent presque toujours dispersés sous forme d'ions. On peut se rendre compte de l'importance des éléments métalliques en biochimie en réexaminant les tableaux 1.1 et 1.2. Dans ces tableaux, les éléments suivants sont des métaux:

- *Métaux d'importance majeure*: sodium, potassium et calcium
- *Métaux présents en tant qu'oligoéléments*: sélénium, magnésium, manganèse, fer, cobalt, cuivre, zinc et molybdène.

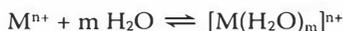
Ces métaux peuvent également être subdivisés en deux catégories principales: les métaux de transition et les métaux appartenant aux groupes principaux, qui comprennent les métaux alcalins et alcalino-terreux. Une description sommaire des propriétés classiques de ces deux catégories de métaux sera présentée dans les sections 14.3 et 14.4.

Les métaux forment des ions en solution. On peut écrire comme suit l'équation générale explicitant la formation des ions métalliques dans l'eau:

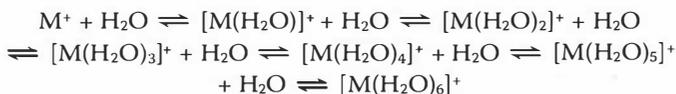


où M est le métal, M^{n+} est l'ion métallique avec sa valence $n+$, les électrons étant cédés à l'eau ou à tout autre accepteur d'électrons. Une telle réaction est importante lors de l'absorption des métaux toxiques par les organismes vivants, encore que la plupart du temps les ions métalliques font leur apparition à la suite de la simple dissociation des sels correspondants dans l'eau. Les ions métalliques et leurs sels jouent un rôle de tout premier plan dans l'osmorégulation ainsi que dans les événements liés à l'excitabilité des biomembranes (section 14.8).

Étant chargés, les ions métalliques sont capables de former des composés de coordination avec des molécules d'eau, ce qui en fait des ions hydratés :



où le nombre de molécules d'eau liées (m) varie habituellement entre quatre et huit. Ainsi, par exemple, un ion d'un métal transitionnel peut être hydraté selon un processus impliquant six étapes consécutives :



Au final, il y a formation d'un hexahydrate. La formation d'un tel complexe peut être considérée comme un exemple précis de l'aptitude affichée par les métaux à former des liaisons coordinatives avec l'un ou l'autre ligand adéquat, en l'occurrence ici l'eau. Les ligands potentiels contiennent normalement des paires électroniques libres (bases de Lewis).

La formation de $[M(H_2O)_6]^+$ est totalement réversible, ce qui signifie que les ligands (des molécules d'eau) s'échangent en permanence avec des molécules d'eau libres, alors que le nombre total de molécules de ligands fixées au métal semble figé dans le temps. D'autres ligands peuvent seulement s'échanger avec une grande lenteur. En fait, la vitesse de pareil échange dépend de la vitesse de dissociation du complexe métal-ligand.

Exemple raisonné 14.1

Indiquer lesquels, parmi les composés ou ions suivants, sont capables de former un complexe avec un ion métallique.

- (a) NH_3
- (b) CH_4
- (c) CH_3Cl
- (d) SCN^-

Réponse

Lors de la formation de complexes, les ions métalliques cherchent à se connecter à des espèces présentant des paires électroniques libres. En écrivant les structures de Lewis complètes des composés ou ions proposés, il s'avère aisé de voir si des paires électroniques libres y sont présentes. La figure 14.1 montre les structures de Lewis correspondant aux composés (a) à (d). Les structures (a), (c)

et (d) contiennent des paires électroniques libres et sont donc capables de jouer le rôle de ligands lors de la formation de complexes.

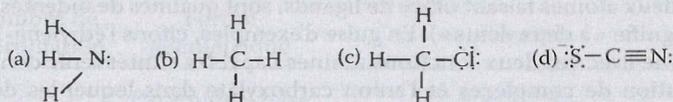


Figure 14.1 Les structures de Lewis des quatre entités proposées en tant que ligands.

Question 14.1

Indiquer lesquels, parmi les composés ou ions suivants, sont capables de former un complexe avec un ion métallique.

- (a) CH_3NH_2
 (b) Cl^-
 (c) CH_3COO^-
 (d) NH_4^+

L'équation générale qui décrit la formation d'un complexe entre un métal et des ligands, à la suite de m étapes consécutives, se présente comme suit :



où M^{n+} représente l'ion métallique et L est le ligand. Le nombre m est ce qu'on appelle le nombre de coordination. La plupart des ligands, comme l'ammoniac, qui fournissent une seule paire électronique libre à un ion coordonnateur, sont qualifiés de monodentés (ce qui signifie « à une dent »).

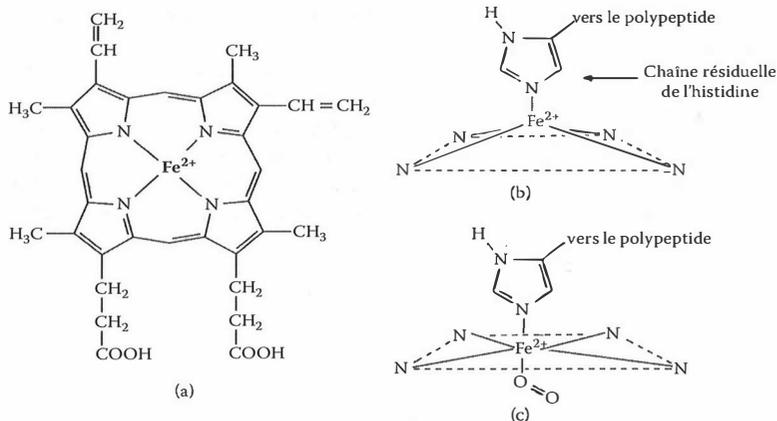
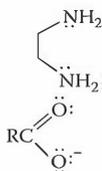
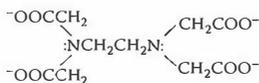


Figure 14.2 La manière selon laquelle l'oxygène se connecte au fer dans la myoglobine. (a) Le fer, situé en plein milieu du cycle porphyrine, est coordonné à quatre atomes d'azote. (b) La désoxymyoglobine contient un cinquième site de coordination, en l'occurrence avec une chaîne résiduelle d'une molécule d'histidine constitutive du polypeptide. (c) L'oxygène se connecte à un sixième site de coordination, ce qui fait qu'au total, l'atome de fer est coordonné de manière octaédrique.



Exemples de ligands bidentés.



L'EDTA, un agent de chélation hexadenté.

Certains ligands contiennent deux ou plus de deux atomes qui sont capables de se complexer avec le même ion métallique. De tels ligands sont appelés des chélates. Les chélates les plus simples, qui comprennent deux atomes faisant office de ligands, sont qualifiés de bidentés (ce qui signifie «à deux dents»). En guise d'exemples, citons l'éthylène-1,2-diamine avec ses deux fonctions amines capables d'intervenir dans la formation de complexes et l'anion carboxylate dans lequel les deux atomes d'oxygène peuvent chélater un ion métallique (voir dans la marge). Il existe en outre de nombreux ligands multidentés, tel le cycle porphyrine (tétradenté) du groupe hémique présenté dans la figure 14.2. Un composé tel l'éthylènediaminetétraacétate (EDTA), présenté dans la marge, est un chélateur hexadenté très couramment employé. Une seule molécule d'EDTA est capable de se coordonner de manière octaédrique à un atome de métal (voir tableau 14.1). Ces agents de chélation sont très efficaces pour complexer des ions métalliques. Un tel processus est énergétiquement très favorable, étant donné que lorsqu'un chélate se fixe à un ion, au moins deux ligands monodentés doivent s'en détacher pour se retrouver à l'état libre en solution, ce qui augmente l'entropie du système.

Dans le milieu très diversifié qui compose l'intérieur des cellules vivantes, la plupart des ions métalliques ne se trouvent pas à l'état libre en solution. Au contraire, ces ions sont fortement complexés à toute une série de molécules différentes. Ceci a des conséquences importantes, notamment lorsqu'on cherche à estimer la concentration de ces métaux. Ainsi, la concentration plasmatique totale du calcium est de l'ordre de 25 mmol dm^{-3} . Cependant, la majorité de ce calcium n'est pas libre et n'est donc pas disponible, de sorte que la concentration intracellulaire du calcium peut, en réalité, ne se situer qu'aux alentours de 1 mmol dm^{-3} . Quant à la concentration des ions calcium libres dans le cytosol des cellules, celle-ci peut être encore plus basse et ne valoir que $1 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$.

La forme géométrique des complexes de coordination dépend du nombre et des types de ligands connectés. Les formes de certains complexes importants en biologie sont présentées dans le tableau 14.1. La géométrie octaédrique, qui correspond à un nombre de coordination de six, est de loin la plus largement répandue, étant donné que la plupart des métaux sont capables de former des complexes octaédriques.

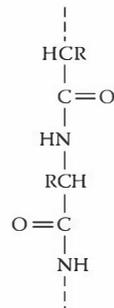
Tableau 14.1 La forme géométrique de certains complexes entre un métal et des ligands (certaines géométries possibles ne sont pas représentées)

Nombre de coordination	Forme géométrique	Exemple
3	Pyramide à base triangulaire	
	Triangle plan	
4	Tétraèdre	
5	Pyramide à base carrée	
6	Octaèdre	

Question 14.2

Il existe un test de détection des protéines lors duquel des ions Cu^{2+} forment un complexe coloré avec la chaîne parentale polypeptidique.

- Identifier les atomes de la chaîne parentale polypeptidique qui sont capables de former un complexe avec le cuivre.
- Expliquer pourquoi une telle chaîne polypeptidique peut être considérée comme un agent de chélation pour le cuivre.



14.3 Propriétés caractéristiques des métaux alcalins

Les métaux alcalins constituent les éléments qui se trouvent dans la colonne la plus à gauche du tableau périodique. La colonne en question, dans le tableau 1.5, est celle dont le chef de file est le lithium. Les éléments qui sont incontournables en biologie sont le sodium (Na) et le potassium (K). Et de fait, ces éléments sont de loin les métaux alcalins les plus abondants dans la biosphère. Dans la plupart des cellules vivantes, le potassium est le cation soluble le plus abondant, tandis que le sodium est le composant métallique majoritaire de l'eau de mer (et du sang). Ces deux métaux alcalins affichent des propriétés similaires. Ils présentent tous deux une réactivité chimique notoire, ce qui fait qu'ils s'oxydent rapidement à l'air en formant des oxydes. Dans l'eau, ils se transforment en hydroxydes, à savoir des composés très alcalins, d'où le qualificatif donné à ce groupe de métaux. La configuration électronique de tous ces éléments du groupe I est celle du gaz noble de la rangée précédente avec un électron supplémentaire dans l'orbitale s qui suit. Ainsi, la configuration électronique du lithium est $1s^2 2s^1$. À la suite de la perte d'un électron, le lithium devient un cation monovalent, Li^+ , dont la configuration $1s^2$, isoélectronique d'un gaz noble, est extrêmement stable.

En solution, les ions des métaux alcalins sont hydratés par coordination. Six molécules d'eau sont impliquées, sauf pour le lithium dont le nombre de coordination ne s'élève qu'à quatre. Ces molécules d'eau sont ainsi disposées, autour des ions sodium et potassium, aux sommets d'un octaèdre (tableau 14.1). Fait insolite, le gabarit de l'ion hydraté diminue au prorata de l'augmentation de la taille de l'ion. Des deux ions sodium et potassium à l'état hydraté, c'est ce dernier qui présente le rayon ionique le plus petit, de même que la plus faible énergie d'hydratation. Le gabarit d'un ion hydraté ainsi que la valeur de son énergie d'hydratation sont des paramètres importants lorsqu'il s'agit de prendre en considération la mobilité des ions au travers des membranes biologiques.

Question 14.3

- (a) En se référant au tableau 1.5, dire si oui ou non le rubidium est censé présenter un rayon ionique supérieur au potassium.
- (b) Citer un facteur qui permettrait de justifier que des ions rubidium se substituent à des ions potassium.

14.4 Les métaux alcalino-terreux

Ces éléments se retrouvent dans la seconde colonne du tableau périodique (Groupe II). Dans ce groupe II, on retrouve deux éléments importants pour les organismes vivants, en l'occurrence le magnésium et le calcium. Ces deux métaux se dissolvent dans l'eau en rendant lesdites solutions alcalines. L'examen du rôle du calcium a été décrit dans le

chapitre 12, comme l'a été celui du magnésium dans le contexte de la modification de l'énergie libre d'hydrolyse des liaisons phosphoanhydride. Le magnésium et le calcium présentent une configuration électronique similaire, c'est-à-dire avec deux électrons en plus que le gaz noble qui les précède. De ce fait, la perte de ces deux électrons aboutit à une configuration isoélectronique de gaz noble, donc stable, ce qui explique que ces métaux prédominent dans la biosphère sous la forme de leurs cations divalents.

Le calcium et le magnésium se retrouvent presque toujours sous forme complexée (voir section 14.2) ou inclus dans des sels. Le calcium donne des sels très stables avec le phosphate et le carbonate, lesquels ne sont tous deux que faiblement solubles. L'insolubilité des sels de calcium signifie qu'on assiste à la formation aisée de cristaux très solides et très stables. Les êtres vivants mettent à profit ces matériaux pour former des tissus résistants comme les coquilles des mollusques et les os des vertébrés supérieurs.

Question 14.4

Quelle est la valence habituelle des métaux alcalino-terreux ?

14.5 Les métaux de transition

Parmi les métaux de transition, on se doit de citer, en guise d'éléments importants du point de vue biochimique, le manganèse, le fer, le cobalt, le cuivre, le zinc et le molybdène. La configuration électronique des métaux de transition et de leurs ions est quelque peu compliquée, étant donné que ces métaux mettent en jeu un remplissage progressif des orbitales *d*. En outre, il n'est pas toujours facile de déduire la valence de ces ions métalliques et, en bien des cas, celle-ci est variable. Ainsi, par exemple, le fer à l'état soluble affiche des valences stables de deux et trois. Dans ce cas précis, lesdites valences diffèrent par un seul électron et peuvent se convertir facilement l'une en l'autre. C'est pourquoi, le fer et les autres métaux de transition sont d'excellents transporteurs d'électrons et certaines de leurs fonctions biologiques reposent sur cette propriété.

14.6 Le rôle des métaux en tant que transporteurs d'oxygène

Les métaux peuvent jouer le rôle de cofacteurs au sein des protéines et ce, de deux manières différentes. La première consiste à faire partie d'un groupe prosthétique, comme l'hème, lequel devient alors la partie fonctionnelle d'une protéine. La seconde manière exige de la protéine que celle-ci s'approprie directement l'ion métallique. L'utilisation des métaux par les protéines est largement répandue. L'intervention des ions métalliques dans des cofacteurs permet à ceux-ci d'assumer des rôles très diversifiés et, notamment, une aide catalytique, la facilitation de l'ancrage de ligands ou encore le transport d'électrons dans les proces-

sus redox. Un traitement plus détaillé de ce sujet dépasse le cadre de cet ouvrage mais est décrit dans l'ouvrage de Frausto da Silva et Williams (1991).

L'intervention des métaux en tant que facilitateurs de l'ancrage de ligands est probablement la mieux illustrée en examinant comment l'oxygène moléculaire se lie aux protéines transporteuses d'oxygène. Les principales protéines qui servent à transporter l'oxygène sont celles qui fonctionnent avec du fer, à savoir la myoglobine, l'hémoglobine et l'hémérythrine, voire du cuivre, comme l'hémocyanine. Le fonctionnement de la myoglobine et de l'hémoglobine est en général très bien expliqué dans les traités de biochimie, de sorte qu'on se bornera ici à examiner brièvement comment un atome de fer est capable de s'adjoindre une molécule d'oxygène.

Le nombre de coordination du fer correspond normalement à six mais parfois à cinq. Dans la myoglobine, le fer, situé au centre d'un cycle porphyrine, est coordonné à quatre atomes d'azote appartenant à ce cycle (figure 14.2a). Dans la désoxymyoglobine, le fer est également coordonné à la chaîne latérale d'un acide aminé, en l'occurrence l'histidine, ce qui porte le nombre de coordination à cinq (figure 14.2b). Enfin, l'oxygène vient s'accrocher, avec une affinité élevée, à un sixième site de coordination opposé à l'histidine de manière à créer, autour du fer, une géométrie octaédrique (figure 14.2c). Cette liaison de l'oxygène a pour effet de déplacer l'atome de fer. Celui-ci attire vers lui l'histidine, de sorte que la conformation de la protéine se modifie en créant une sorte de poche qui séquestre partiellement la molécule d'oxygène. La myoglobine fait preuve d'une très forte affinité pour l'oxygène, ce qui est indispensable au vu de son rôle, à savoir celui de transférer l'oxygène à partir du sang aux muscles. Il est, par ailleurs, remarquable que dans la myoglobine le fer est protégé de toute oxydation en Fe^{3+} , alors que de l'oxygène à véhiculer y est attaché!

Question 14.5

Citer trois rôles que peuvent remplir des métaux de transition inclus dans des protéines.

Question 14.6

On donne ci-après, dans un ordre incorrect, divers événements censés se succéder lorsqu'une molécule d'oxygène vient se fixer à la myoglobine. Replacer ces événements selon la séquence correcte.

- (1) L'oxygène vient se lier au fer de l'hème
- (2) Le fer de l'hème affiche un nombre de coordination égal à cinq
- (3) Il en résulte la création d'une poche qui séquestre partiellement la molécule d'oxygène
- (4) Le fer s'enfonce dans l'hème
- (5) Le nombre de coordination passe à six

Tableau 14.2 Exemples de métaux utilisés par des enzymes pour faciliter des réactions catalytiques

Ion métallique	Rôle enzymatique, notes
Cobalt	Dans la vitamine B ₁₂ intervenant dans les méthyl-lases
Zinc	Nombreuses hydrolases et alcool-déshydrogénase
Fer	Cytochrome-oxydase, catalase, réductases
Molybdène	Nitrate- et sulfate-réductases
Nickel	Uréase
Cuivre	Oxydases
Sélénium	Glutathion-peroxydase
Manganèse	Enzymes impliqués dans la photosynthèse

14.7 L'intérêt catalytique de la présence de métaux dans les enzymes

Plus de 25 % des enzymes (toutes les enzymes sont des protéines) exigent, pour être actives, la présence de l'un ou l'autre ion métallique étroitement associé. Le tableau 14.2 donne une liste de certains métaux mis à profit par des enzymes.

La manière dont ces métaux interviennent dans le fonctionnement enzymatique peut être montrée en prenant le cas du zinc en guise d'exemple. Le zinc est un métal relativement abondant dont les propriétés particulières sont utiles à certaines enzymes. Entre autres, le zinc est doté d'une valence stable égale à deux et ce métal peut jouer le rôle d'un accepteur d'électrons (acide de Lewis) dans les réactions chimiques. C'est pourquoi du zinc est présent dans bon nombre d'enzymes. Une description détaillée de l'intervention du zinc en tant que catalyseur dépasse l'objectif de ce livre, mais on se propose d'en donner un bref aperçu. Ainsi, grâce à la carboxypeptidase, qui est une enzyme contenant du zinc, il est possible de couper une liaison peptidique (voir chapitre 11) particulière¹. Le zinc facilite cette catalyse de diverses façons. Ce métal établit des coordinations avec deux résidus d'histidine et avec une molécule d'eau. Tout d'abord, lorsque l'oxygène du groupe carboxylique d'un polypeptide vient se placer à proximité du zinc, l'ion zinc aide la molécule d'eau, qui est nécessaire à l'hydrolyse, à se dissocier en formant un proton et un ion hydroxyde. Cet ion hydroxyde forme ensuite une liaison avec le carbone peptidique. Il s'ensuit que l'oxygène du carbonyle de la liaison peptidique devient porteur d'une charge négative. En second lieu, la charge négative instable qui est présente sur cet oxygène carbonyle est stabilisée par l'ion zinc. La liaison peptidique est ensuite clivée.

1. Il s'agit du décrochage de l'acide aminé C-terminal, *N.d.Tr.*

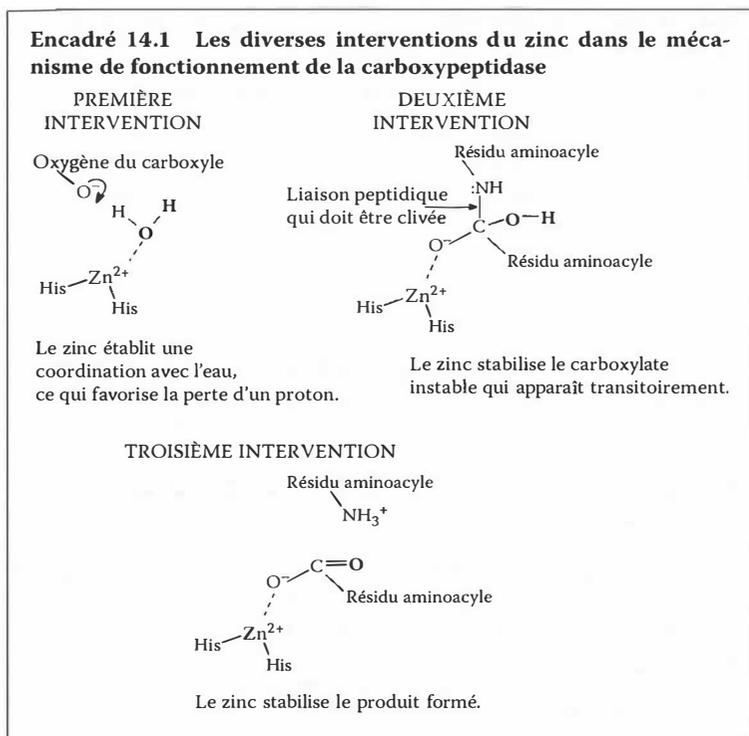


Figure 14.3 Les trois interventions successives du zinc qui permettent de faciliter le clivage enzymatique d'une liaison peptidique particulière par la carboxypeptidase.

Enfin, dans un troisième temps, le zinc interagit avec l'ion carboxylate formé. Ces diverses interventions du zinc dans le mécanisme de fonctionnement de la carboxypeptidase sont présentées dans l'encadré 14.1 (figure 14.3).

Question 14.7

Citer trois facteurs qui expliquent pourquoi le zinc est mis à profit par de nombreuses enzymes.

14.8 Le rôle des ions métalliques en tant que transporteurs de charges

Des métaux de transition sont fréquemment mis à profit par les systèmes vivants pour véhiculer des électrons lors des processus redox (chapitre 13). Ceci est dû au fait que bon nombre de métaux de transi-

tion peuvent exister dans divers états d'oxydation stables. Le fer, par exemple, existe couramment à l'étage d'oxydation deux (Fe^{2+}), qualifié de ferreux, et trois (Fe^{3+}), qualifié de ferrique. Parmi les autres métaux impliqués dans une fonction redox, on citera le cuivre, le molybdène et le cobalt. De tous ces éléments, c'est le fer dont on connaît le mieux le mécanisme d'action. Le fer se retrouve inclus selon diverses modalités de coordination dans des protéines. On le retrouve dans le groupe prosthétique de l'hème (voir figure 14.2a) utilisé par de nombreuses enzymes redox comme la peroxydase et les cytochromes. Le fer peut aussi être lié à des atomes de soufre dans l'entité fer-soufres de certaines protéines.

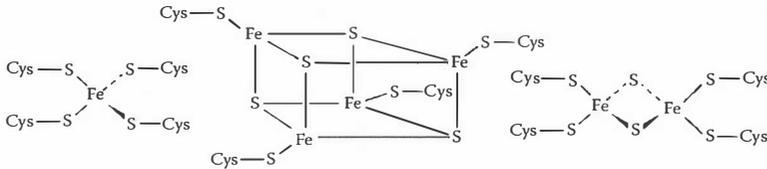


Figure 14.4 Structures de quelques entités fer-soufres dans des protéines où ces éléments sont associés.

Ces atomes de fer sont localisés dans les protéines ad hoc sous forme d'agglomérats fer-soufres. La structure de ces agglomérats fer-soufres est variable et peut, dans certains cas, comporter plus d'un atome de fer (figure 14.4). Chaque entité fer-soufres fonctionne en tant que transporteur monoélectronique. De par leur structure, cela signifie que certains groupes caractérisés par des potentiels standard de réduction négatifs (chapitre 13) peuvent se former comme dans le cas de la fer-rédoxine ($-0,43$ V). Le potentiel standard de réduction de l'ion métallique dépendra des types d'atomes impliqués dans la coordination ainsi que de l'hydrophobicité du milieu entourant ledit métal. Ainsi, en fonction de la nature des ligands fixés par coordination au fer, le potentiel standard de réduction de ce métal peut varier de $-0,4$ à $+0,4$ V.

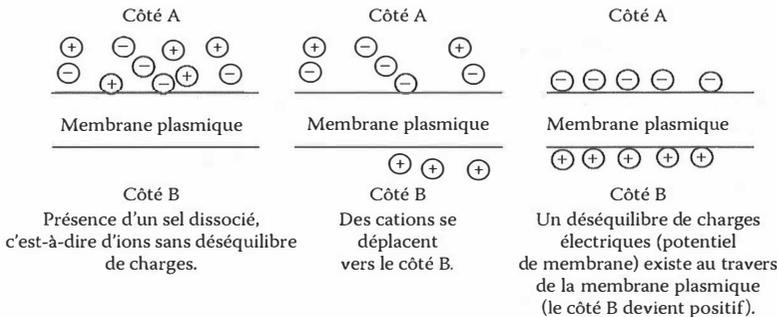


Figure 14.5 Le mouvement de cations au travers des membranes plasmiques peut créer, au niveau transmembranaire, un déséquilibre de charges électriques (potentiel de membrane).

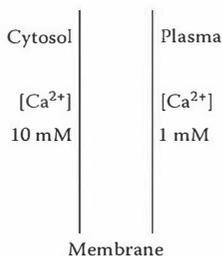
Les ions métalliques sont chargés, de sorte que tout mouvement de ceux-ci vers l'intérieur d'une cellule vivante est mis à profit pour déplacer des charges électriques. Ces mouvements d'ions métalliques peuvent être extrêmement rapides, de sorte qu'ils servent à déclencher des réponses immédiates dans les tissus vivants. Ainsi, les influx nerveux sont amorcés et se propagent par le déplacement d'ions sodium et potassium au travers des membranes neuronales. De même, la contraction d'un muscle est déclenchée par de tels mouvements, suivis par la libération d'ions calcium à l'intérieur de la cellule. La figure 14.5 montre comment le mouvement d'ions au travers d'une membrane plasmique crée des modifications dans la distribution des charges électriques de part et d'autre de ladite membrane. Au départ, un sel se trouve à l'état dissous du côté A d'une membrane plasmique et il n'existe aucun déséquilibre de charges de part et d'autre de la membrane. Imaginons que cette membrane soit rendue perméable exclusivement aux cations. Les cations pourront alors, par diffusion, se rendre du côté B de la membrane. Un déséquilibre de charges électriques fera son apparition au travers de la membrane plasmique, le côté B devenant positivement chargé.

Question 14.8

Citer deux manières grâce auxquelles des protéines peuvent maintenir en leur sein des métaux de transition. Expliquer les modalités de l'ancrage de ce métal.

Question 14.9

Voici, dans la marge, le schéma d'une membrane plasmique séparant le cytosol du compartiment plasmatique. À la suite d'un influx nerveux, des canaux (pores membranaires) spécifiques du calcium peuvent s'ouvrir. Expliquer à quoi on devrait logiquement s'attendre en ce qui concerne la concentration en calcium cytosolique lorsque ces canaux calciques s'ouvrent.



14.9 La toxicité des métaux

Du point de vue de leur toxicité, les métaux peuvent être classés en deux catégories. Certains métaux, comme le zinc, peuvent être bénéfiques à de faibles concentrations mais s'avèrent toxiques si leur apport dépasse un seuil limite. D'autres, qui en principe ne font pas partie de la biosphère, tel le mercure, sont toxiques quelle que soit la concentration ingérée mais aucun effet symptomatique n'est décelable tant que son accumulation ne dépasse pas une valeur-seuil. Certaines caractéristiques de ces effets toxiques sont communes. Quoi qu'il en soit, une description sommaire des symptômes dus à une intoxication au cuivre ou au mercure permettra de mettre l'accent sur certaines caractéristiques importantes.

Le zinc est indispensable à la vie, du moins à de faibles concentrations, car il est présent dans divers cofacteurs sans lesquels certaines

enzymes importantes ne pourraient fonctionner. Parmi celles-ci, on retrouve une large gamme d'hydrolases et d'enzymes redox. L'apport alimentaire en zinc est largement suffisant et sa concentration dans les divers tissus d'un être humain est ajustée grâce à divers mécanismes de rétrocontrôle, impliquant éventuellement la synthèse de métallothionéines, en l'occurrence des protéines capables de séquestrer des métaux. Des effets toxiques ne se manifestent que si des quantités élevées de zinc sont administrées, par exemple plus de 1 g en une fois ou plus de 100 mg par jour durant une période prolongée. Ces effets sont dus en partie au fait que le zinc peut interférer avec le métabolisme du cuivre, occasionnant de la sorte des symptômes de carence en cuivre. Les effets provoqués par un apport excessif de tels métaux sont résumés dans le tableau 14.3.

Le mercure est quant à lui extrêmement toxique, notamment parce qu'il forme facilement, avec les molécules organiques, des composés auxquels la membrane plasmique est perméable. Le méthylmercure en est un exemple. En outre, le mercure métallique s'oxyde rapidement en ions mercuriques (Hg^{2+}). La plupart des tissus nobles de l'organisme, c'est-à-dire ceux qui travaillent le plus activement, sont affectés défavorablement. Le système nerveux et les reins sont particulièrement concernés. Une bonne part de nos connaissances sur les états pathologiques associés aux intoxications par le mercure provient du suivi à long terme de personnes manipulant quotidiennement du mercure dans le cadre de leur profession.

Tableau 14.3 Quelques effets métaboliques d'un apport excessif de certains métaux indispensables pour les êtres humains

Métal	Exemples d'effets délétères dus à des taux excessifs
Chrome	Cancer des poumons, dermatites (chez les mâles)
Manganèse	Dysfonctionnement neuronal caractérisé par une « marche de canard » (manganisme)
Fer	Hémochromatose (accumulation de fer dans l'organisme)
Cobalt	Fonction pulmonaire altérée, nausées, dysfonctionnements du cœur et de la thyroïde, anomalies sanguines
Nickel	Dysfonctionnements du tractus respiratoire, cancers, hypersensibilité au nickel
Cuivre	Pathologies hépatiques (souvent létales), hypertension
Zinc	Biosynthèse de l'hème entravée, syndrome de carence en cuivre
Sélénium	Perte des cheveux et des ongles, lésions cutanées, délabrement dentaire
Molybdène	Goutte, syndrome de carence en cuivre

Tableau 14.4 Effets toxiques dus à certains métaux non inclus dans la biosphère

Métal	Exemples d'effets toxiques
Aluminium	Aluminose (toux, expectorations excessives, etc.), fibrose pulmonaire, dysfonctionnement neuronal (en particulier, la maladie d'Alzheimer)
Arsenic	Dysfonctionnement du tractus intestinal, effets cancérogènes, lésions cutanées, effets délétères sur la majorité des autres principaux organes de l'individu
Cadmium	Dysfonctionnement des néphrons, effets cancérogènes
Plomb	Saturnisme (anorexie, dyspepsie, constipation, encéphalopathies, désordres généralisés au niveau du système nerveux)
Thallium	Constipation (non guérissable par les laxatifs), douleurs aux jambes et aux pieds, somnolence, soif inextinguible

Les raisons biochimiques exactes de la toxicité de ce métal restent assez vagues encore que, manifestement, le mercure se lie très fortement aux résidus des cystéines appartenant aux protéines, ce qui doit certainement perturber le fonctionnement de celles-ci. Les effets provoqués par un apport excessif de certains de ces métaux sont résumés dans le tableau 14.4.

Question 14.10

Citer trois métaux indispensables pour les êtres humains dont l'apport excessif peut entraîner des effets délétères.

Résumé

Les métaux ont en commun diverses propriétés et sont notamment capables de former des cations en solution ainsi que des complexes. Cette tendance des métaux à former des ions est importante pour le mécanisme du fonctionnement nerveux, de même que pour l'osmorégulation. Les métaux sont également souvent inclus dans des complexes solubles avec des ligands, tels les bases de Lewis. La formation de ces complexes, avec leur géométrie particulière, modifie les propriétés des ions métalliques impliqués, permettant alors à ceux-ci d'exercer diverses fonctions biologiques. Les ligands ne présentant qu'un seul site de complexation sont qualifiés de monodentés, tandis que ceux qui en présentent plusieurs, appelés agents chélateurs, sont multidentés. Les métaux du groupe I partagent des

caractéristiques communes, comme c'est le cas pour les métaux du groupe II, notamment le fait que leur valence est fixe. Les métaux de transition sont, eux, caractérisés par diverses valences. Ces métaux facilitent certains processus biologiques en agissant comme cofacteurs d'enzymes ou de protéines en général, ou encore en tant que transporteurs redox. La plupart des métaux sont toxiques à forte dose.

Ouvrages de référence

- Frausto da Silva, J.J.R. et Williams, R.J.P. (1991), *The Biological Chemistry of the Elements—The Inorganic Chemistry of Life*, Oxford University Press, Oxford. (Il s'agit d'un livre poussé de biochimie inorganique, cependant extrêmement facile à lire.)
- Hay, R.W. (1984), *Bio-inorganic Chemistry*, Ellis-Horwood Ltd., New York. (Ce livre décrit très bien les techniques employées en recherche inorganique.)

Questions d'auto-évaluation

- Question 14.11* Expliquer la signification du terme « agent de chélation tétradenté ».
- Question 14.12* Quel est le nombre de coordination d'un métal engagé dans un complexe octaédrique ?
- Question 14.13* Citer deux différences existant entre les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux.
- Question 14.14* Quelle propriété des métaux de transition justifie le fait que ceux-ci servent à véhiculer des électrons ?

15.1 Introduction

Les organismes vivants ont besoin d'énergie pour exécuter des tâches très diverses. Les plantes nécessitent un apport d'énergie solaire pour réaliser la photosynthèse. Les animaux, mais aussi les plantes, consomment de l'énergie pour grandir, se reproduire, ainsi que pour régénérer et maintenir intacts leurs tissus. L'énergie nécessaire pour réaliser ces derniers objectifs provient de la transformation chimique de la nourriture ingérée. Dans ce chapitre, nous allons examiner l'intervention de l'énergie dans les transformations chimiques. Ce sujet relève de ce qu'on appelle la thermodynamique chimique.

15.1 La premier principe de la thermodynamique

La premier principe de la thermodynamique, ou loi de la conservation de l'énergie, stipule que :

L'énergie ne peut être ni créée ni détruite. Elle peut uniquement être transformée d'une sorte en une autre.

Ainsi, par exemple, un muscle convertit de l'énergie chimique, stockée dans une substance appelée adénosine triphosphate (ATP), en énergie cinétique, laquelle est associée au mouvement. Une telle conversion s'appelle une transduction d'énergie et le système qui permet de la réaliser est un transducteur d'énergie.

Quelques sortes d'énergie :

Énergie cinétique
Énergie potentielle (gravitationnelle)
Énergie thermique
Énergie chimique
Énergie électrique
Énergie magnétique
Énergie lumineuse
Énergie sonore
Énergie nucléaire

Exemple raisonné 15.1

- Quelle sorte de transducteur, chez les vertébrés, permet de convertir l'énergie sonore en énergie électrique ?
- Quelle transduction d'énergie caractérise le processus global de photosynthèse aboutissant à la formation des glucides ?

Réponse

- C'est l'oreille qui transforme l'énergie sonore en énergie électrique, se traduisant par la transmission au cerveau d'un influx nerveux.
- Au cours de la photosynthèse, les plantes convertissent l'énergie solaire en énergie chimique stockée dans les liaisons interatomiques du glucose et de l'amidon.

Question 15.1

- (a) Quelle sorte de dispositif permet de convertir de l'énergie électrique en énergie lumineuse ?
- (b) Au cours d'un exercice physique, quelle conversion d'énergie se produit-elle ?

15.3 Les unités d'énergie

Dans le système SI, l'énergie se mesure en joules (J). De nombreuses réactions chimiques produisent une énergie correspondant à des centaines de milliers de joules, de sorte qu'il est souvent plus commode de faire appel à une unité de plus grande valeur, en l'occurrence le kilojoule, kJ, qui est égal 1.000 joules.

En vue de pouvoir comparer de manière compatible les variations d'énergie associées à des réactions diverses, il est indispensable de tenir également compte de la quantité de matière engagée dans celles-ci. Voilà pourquoi les variations d'énergie dues aux réactions chimiques se mesurent habituellement en kilojoules par mole de réactifs, soit en kJ mol^{-1} .

15.4 Mesure de l'énergie

Il est important de réaliser qu'on ne peut jamais mesurer l'énergie *totale* qui est contenue dans une substance donnée. Cette énergie totale résulte de l'ensemble des énergies des liaisons interatomiques de ladite substance, de l'énergie cinétique due aux mouvements des atomes et des électrons, de l'énergie électrique due aux charges portées par les électrons et les protons, de l'énergie nucléaire due aux interactions entre les protons et les neutrons dans les noyaux des atomes, etc. Dès lors, plutôt que de mesurer le total de ces énergies présentes, nous devons nous contenter de mesurer des *variations* d'énergie.

15.5 L'énergie interne, U , et l'enthalpie, H

Malgré que nous ne puissions pas mesurer l'énergie totale contenue dans une substance, nous disposons d'un nom pour désigner cette énergie : l'**énergie interne**, symbolisée par la lettre U . Tout ce que nous pouvons faire, c'est de mesurer les variations de l'énergie interne, variations que l'on symbolise par ΔU , que l'on prononce « delta U ».

Toutes les transformations chimiques se traduisent par des variations d'énergie interne. Dans la plupart des cas, cette énergie apparaît sous deux formes, à savoir de la chaleur et du travail. Un travail est de l'énergie qui doit être dépensée pour *faire* quelque chose. Dans le contexte biochimique, ce travail revient habituellement à pousser des molécules contre la pression atmosphérique, de manière à ce que les gaz générés au cours d'une réaction chimique puissent s'échapper.

Étant donné que la majorité des réactions chimiques et biochimiques se déroulent sous la pression atmosphérique et sont donc appelées à exercer un travail contre cette pression, les chimistes se servent généralement d'une fonction autre que l'énergie interne pour mesurer l'énergie qui est disponible lors d'une réaction. Cette mesure s'appelle l'**enthalpie**, symbolisée par la lettre H . Les variations d'enthalpie, qui correspondent à ce qui est vraiment mesurable, sont symbolisées par ΔH . L'enthalpie d'une réaction représente la quantité d'énergie qui subsiste après que le travail de poussée des molécules à l'encontre de la pression atmosphérique a été exécuté. On se doit donc de faire remarquer que dans le cas de réactions qui ne font intervenir que des solides et des liquides, pour lesquelles les variations de volume sont habituellement très petites, ΔU et ΔH seront pratiquement identiques.

Les réactions qui se produisent en libérant de la chaleur, c'est-à-dire pour lesquelles le mélange réactionnel s'échauffe, sont qualifiées d'**exothermiques**. Pour celles-ci, la variation d'enthalpie est affublée d'un signe **néгатif** pour indiquer que les réactifs ont perdu de l'énergie en se transformant en produits. À l'inverse, les réactions qui absorbent de la chaleur sont qualifiées d'**endothermiques**. Lors de telles réactions, le mélange réactionnel se refroidit et la variation d'enthalpie reçoit un signe **positif** pour indiquer que, cette fois, les réactifs ont gagné de l'énergie en se transformant en produits.

15.6 La calorimétrie

Les variations d'énergie qui sont associées aux diverses réactions chimiques peuvent être étudiées par des techniques relevant de la calorimétrie. Pour ce faire, la réaction chimique considérée est exécutée dans un récipient particulier appelé un **calorimètre**.

La chaleur produite par ladite réaction est transférée à une masse connue d'eau, et on mesure l'élévation de la température de cette eau. Connaissant la masse d'eau présente, sa capacité calorifique, ainsi que l'élévation de sa température, il est possible de calculer la quantité de chaleur libérée par la réaction. La capacité calorifique de l'eau est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 g d'eau pour en augmenter sa température de 1 K.

Chaleur gagnée par l'eau et le calorimètre = Chaleur libérée par la réaction = Variation de la température, $(\Delta T) \times$ Masse de l'eau en grammes, (m) \times Capacité calorifique de l'eau en joules par kelvin et par gramme, (C)

Si la réaction voulue est exécutée dans un récipient étanche (que l'on appelle une *bombe calorimétrique*), la quantité de chaleur mesurée correspondra au ΔU de ladite réaction, tandis que si le calorimètre fonctionne à ciel ouvert, la valeur mesurée correspondra au ΔH .

Exemple raisonné 15.2

Dans un calorimètre à ciel ouvert, 2,3 g d'éthanol sont amenés à brûler. La chaleur dégagée augmente la température de 1.000 g d'eau de 16,3 K. Calculer, en kJ mol^{-1} , l'enthalpie de combustion de l'éthanol, sachant que la capacité calorifique de l'eau est égale à $4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

Réponse

Chaleur captée par l'eau = $16,3 \times 1.000 \times 4,18 = 68.134 \text{ J}$

Cette énergie provient de la combustion de 2,3 g d'éthanol

Masse molaire de l'éthanol = 46 g mol^{-1}

2,3 g d'éthanol = $2,3/46 = 0,05 \text{ mol}$

Énergie produite par mole d'éthanol = $68.134/0,05 \text{ J mol}^{-1} = 1.362.680 \text{ J mol}^{-1}$

En transformant cette valeur en kJ mol^{-1} et en adaptant quelque peu le nombre de chiffres significatifs aux réalités expérimentales, on obtient :

Enthalpie de combustion de l'éthanol = $1.363 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Question 15.2

Lorsque 1,8 g de glucose sont brûlés dans un calorimètre ouvert, l'augmentation de la température de 500 g d'eau s'avère valoir 13,5 K. Calculer, en kJ mol^{-1} , l'enthalpie de combustion du glucose.

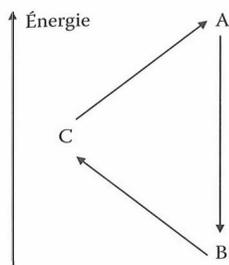
15.7 La loi de Hess

La loi de Hess stipule que :

La variation d'énergie associée au passage d'un état à un autre est indépendante du chemin parcouru entre ces deux états.

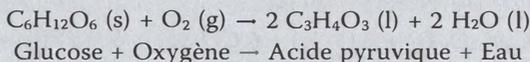
Examinez le schéma présenté à gauche. L'état A se trouve à un niveau d'énergie supérieur à celui correspondant à l'état B, tandis que l'état C se situe à un niveau énergétique intermédiaire. Si on suit le parcours des flèches, de A vers B puis vers C, pour ensuite revenir à A, la variation globale d'énergie doit être égale à zéro puisque nous sommes revenus là où nous sommes partis. La loi de Hess stipule que l'énergie libérée en allant de A à B doit être identique à l'énergie requise pour revenir de B à A via C. Si tel n'était pas le cas, il serait alors possible d'extraire continuellement de l'énergie de ce système. Par exemple, si le passage de A à B libérait plus d'énergie que ce qu'il faudrait consommer pour revenir de B à A via C, il s'ensuivrait alors qu'à la suite de chaque cycle ainsi bouclé, on se retrouverait nanti d'un excédent d'énergie. Ceci enfreindrait le premier principe de la thermodynamique, puisqu'il serait possible de créer de l'énergie.

L'utilité principale de la loi de Hess est qu'elle nous permet de calculer les énergies associées à des réactions chimiques pour lesquelles des mesures directes sont difficiles, voire impossibles.

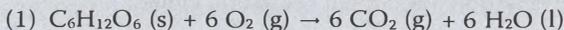


Exemple raisonné 15.3

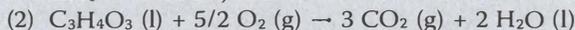
La conversion du glucose, $C_6H_{12}O_6$, en acide pyruvique, $C_3H_4O_3$, constitue une étape importante du cycle de Krebs (cycle de l'acide citrique):



Calculer la variation d'enthalpie correspondant à cette conversion, d'après les valeurs connues des enthalpies de combustion suivantes:



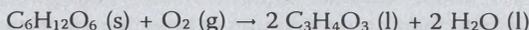
$$\Delta H_1 = -2.821 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H_2 = -1.170 \text{ kJ mol}^{-1}$$

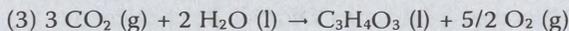
Réponse

L'équation qui représente la conversion du glucose en acide pyruvique est:



C'est l'équation qu'il faut obtenir à partir des équations (1) et (2) dont on dispose, en manipulant celles-ci de manière adéquate.

1. La première étape consiste à positionner du bon côté, dans les équations (1) et (2), les réactifs et les produits correspondant à l'équation à obtenir. On voit que le produit de l'équation ciblée, en l'occurrence l'acide pyruvique, se trouve du côté gauche dans l'équation (2). Il faut donc inverser cette équation pour que l'acide pyruvique apparaisse du côté droit:

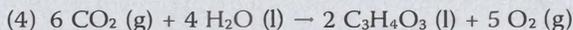


$$\Delta H_3 = +1.170 \text{ kJ mol}^{-1}$$

On remarquera qu'il faut inverser le signe du ΔH lorsqu'on inverse une équation chimique.

À présent, les équations (1) et (3) contiennent, du bon côté, les réactifs et les produits de l'équation ciblée.

2. La deuxième étape consiste à faire en sorte que les équations (1) et (3) contiennent le même nombre de moles de réactifs et de produits que dans l'équation ciblée. Cette dernière laisse entrevoir la formation de deux moles d'acide pyruvique, alors que l'équation (3) n'en contient qu'une. Il faut donc multiplier ladite équation (3) par deux:



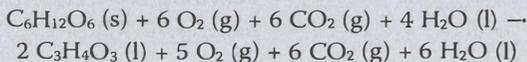
$$\Delta H_4 = +2.340 \text{ kJ mol}^{-1}$$

On remarquera qu'il faut multiplier le ΔH par deux lorsqu'on multiplie par deux une équation chimique.

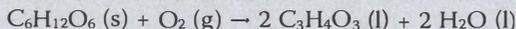
À présent, nous avons le réactif ciblé (le glucose) en nombre voulu du côté gauche de l'équation (1) et le produit (l'acide pyruvique) en nombre ad hoc du côté droit de l'équation (4). Nous ne devons pas nous soucier de toutes les espèces moléculaires présentes dans ces

équations (1) et (4) et qui n'apparaissent pas dans l'équation ciblée. Ces espèces se simplifieront d'elles-mêmes.

Il suffit à présent d'additionner membre à membre ces équations (1) et (4) qui contiennent du côté approprié les nombres voulus de moles de réactifs et de produits:



Après simplification des espèces qui se retrouvent de part et d'autre de cette équation, on obtient l'équation ciblée:



$$\text{Avec } \Delta H_t = \Delta H_1 + \Delta H_4$$

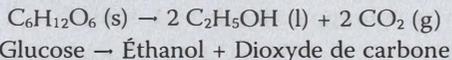
$$\Delta H_t = -2.821 + 2.340 = -481 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ainsi donc, l'enthalpie de conversion du glucose en acide pyruvique vaut -481 kJ mol^{-1} . Le signe négatif indique que la réaction est exothermique.

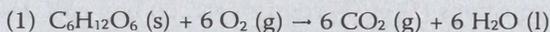
Pour rappel, toute modification (inversion, multiplication etc.) d'une équation chimique a toujours les mêmes répercussions sur la valeur de son ΔH .

Question 15.3

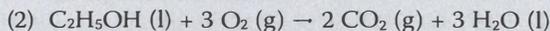
La respiration anaérobie des levures implique que ces champignons unicellulaires puisent leur énergie dans la fermentation alcoolique du glucose. Outre l'apparition d'éthanol, on observe également un dégagement de dioxyde de carbone:



Calculer l'énergie qui peut être fournie par la fermentation d'une mole de glucose selon un tel processus, connaissant les valeurs des enthalpies de combustion suivantes:



$$\Delta H_1 = -2.821 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H_2 = -1.368 \text{ kJ mol}^{-1}$$

15.8 Enthalpies de formation

Dans les exemples présentés ci-avant, les calculs effectués en accord avec la loi de Hess se basaient sur des données expérimentales particulières, en l'occurrence des enthalpies de combustion. De telles enthalpies sont faciles à mesurer et de nombreuses valeurs sont répertoriées dans les tables de thermodynamique. Mais en outre, dans ces mêmes tables, on trouve fréquemment des enthalpies de formation et celles-ci aussi peuvent être mises à profit dans des calculs reposant sur la loi de Hess.

L'enthalpie de formation, ΔH_f , d'une substance est la variation d'enthalpie correspondant à la formation d'une mole de ladite substance à partir de ses éléments, étant entendu que cette substance, ainsi que tous les éléments à pourvoir se trouvent dans leur état standard dans les conditions de température et de pression choisies. Il résulte de cette définition que l'enthalpie de formation de n'importe quel élément dans son état standard vaut zéro.

L'état standard d'une substance correspond à la forme la plus stable de celle-ci dans les conditions ambiantes. Ainsi, l'état standard de l'oxygène sous la pression atmosphérique et à 298 K est l'état gazeux. Dans les mêmes conditions, l'état standard de l'eau est l'état liquide, tandis que celui du carbone est l'état solide, en l'occurrence du graphite.

En se basant sur les enthalpies de formation, toute réaction chimique peut être considérée comme se déroulant en deux étapes successives:

1. Les réactifs sont décomposés en leurs éléments constitutifs apparaissant dans leur état standard. Il s'agit ici du processus inverse de celui qui a servi à déterminer les enthalpies de formation, de sorte que l'enthalpie impliquée dans cette décomposition doit être la même en valeur absolue que l'enthalpie de formation, mais avec un signe contraire. Bref, si on symbolise l'enthalpie associée à cette première étape par ΔH_1 , on aura :

$$\Delta H_1 = -\Sigma \Delta H_f (\text{réactifs})$$

Dans cette équation, le symbole Σ signifie « la somme des », ce qui veut dire qu'on additionne les enthalpies de formation de chacun des réactifs.

2. Les éléments dans leur état standard sont ensuite réassemblés pour fournir les produits voulus. L'enthalpie associée à cette deuxième étape, ΔH_2 , correspond à l'enthalpie de formation de chacun des produits.

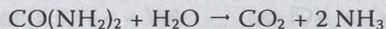
$$\Delta H_2 = \Sigma \Delta H_f (\text{produits})$$

L'enthalpie globale de la réaction considérée doit être égale à la somme des enthalpies des deux étapes :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{réaction}} &= -\Sigma \Delta H_f (\text{réactifs}) + \Sigma \Delta H_f (\text{produits}) \\ &= \Sigma \Delta H_f (\text{produits}) - \Sigma \Delta H_f (\text{réactifs}) \end{aligned} \quad (15.1)$$

Exemple raisonné 15.4

L'uréase est une enzyme qui catalyse l'hydrolyse de l'urée, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, en dioxyde de carbone et en ammoniac :



Urée + Eau \rightarrow Dioxyde de carbone + Ammoniac

Calculer l'enthalpie de cette réaction, sachant que les enthalpies de formation de l'urée, de l'eau, du dioxyde de carbone et de l'ammoniac valent, respectivement, $-333,5$, $-285,8$, $-393,5$ et $-46,1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Réponse

On commence par calculer la somme des enthalpies de formation des produits :

$$\begin{aligned}\Sigma \Delta H_f(\text{produits}) &= \Delta H_f(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f(\text{NH}_3) \\ &= -393,5 + 2 \times (-46,1) = -485,7 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Ensuite, on calcule la somme des enthalpies de formation des réactifs :

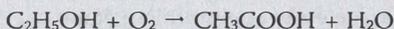
$$\begin{aligned}\Sigma \Delta H_f(\text{réactifs}) &= \Delta H_f(\text{CO(NH}_2)_2) + \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) \\ &= -333,5 + (-285,8) = -619,3 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Enfin, on soustrait le résultat propre aux réactifs du résultat obtenu pour les produits :

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{réaction}} &= \Sigma \Delta H_f(\text{produits}) - \Sigma \Delta H_f(\text{réactifs}) \\ &= -485,7 - (-619,3) = +133,6 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Question 15.4

Les bactéries du genre *Acetobacter* puisent leur énergie en oxydant l'éthanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, en acide éthanoïque, CH_3COOH :



Éthanol + Oxygène → Acide éthanoïque + Eau

Calculer l'énergie que peut ainsi fournir une mole d'éthanol, sachant que les enthalpies de formation de l'éthanol, de l'acide éthanoïque et de l'eau valent, respectivement, $-277,7$, $-484,5$ et $-285,8$ kJ mol^{-1} .

15.9 Le deuxième principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique nous permet de calculer les variations d'énergie qui sont associées aux diverses réactions chimiques, mais ne nous donnent aucune information quant à la faisabilité desdites réactions. Bien sûr, bon nombre de réactions observées sont exothermiques, de sorte qu'il est assez logique de supposer que les réactifs cherchent à réagir pour faire aboutir le système à un état énergétique inférieur¹. Cependant, les choses ne se limitent pas à cela, étant donné que certaines réactions se produisent bel et bien malgré qu'elles soient endothermiques. L'exemple raisonné 15.4 en fait foi. En guise d'autres exemples, il y a de nombreuses réactions de dissolution, telle la solubilisation du chlorure de potassium dans l'eau :



De même, le tétroxyde de diazote, N_2O_4 , a tendance à se dédimériser en dioxyde d'azote, NO_2 , lorsque la température est augmentée :



1. Principe de Berthelot, *N.d.Tr.*

Afin de justifier ces types de réactions endothermiques, le deuxième principe de la thermodynamique introduit un nouveau concept appelé *entropie*.

Dans toutes ces réactions qui se produisent malgré leur caractère endothermique, on constate chaque fois que les produits se trouvent dans un état plus dispersé que les réactifs. Ainsi, dans les exemples précités, le chlorure de potassium se disperse dans la phase liquide lors de sa dissolution et une molécule de tétroxyde de diazote se scinde en deux molécules qui sont ensuite libres de se séparer. L'entropie, précisément, mesure cette tendance à la dispersion: la variation d'entropie associée à une réaction chimique est d'autant plus grande que celle-ci crée une plus grande dispersion. Le deuxième principe de la thermodynamique stipule que :

Dans toute transformation spontanée, l'entropie totale du système et du milieu qui lui est extérieur ne peut que croître.

Une réaction spontanée est une transformation qui se produit sans qu'aucun travail ne soit effectué sur le système.

La variation d'entropie est symbolisée par ΔS , de sorte que le deuxième principe de la thermodynamique peut être reformulé comme suit :

Lors d'une réaction spontanée, le ΔS_{total} doit être positif.

L'entropie a, pour unités, des joules par kelvin et par mole ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$).

Le *système* est la portion particulière de l'Univers à laquelle on s'intéresse. Souvent, il s'agit d'un simple tube à essai ou d'une fiole contenant des réactifs, mais ce système peut concerner tout un bloc du laboratoire, voire la Terre entière. N'importe quoi peut ainsi constituer « le système », pour autant qu'on puisse le délimiter par une frontière.

Quant au *milieu extérieur*, il s'agit de tout le reste de l'Univers, c'est-à-dire de ce qui se trouve en dehors des frontières du système.

En fait, c'est le signe de la variation d'entropie qui détermine si une réaction se fera ou pas. Les variations d'énergie associées à une réaction n'agissent sur la probabilité que celle-ci se produise que dans la mesure où elles augmentent ou diminuent l'entropie du système et du milieu extérieur. Ainsi, par exemple, une réaction exothermique provoque un échauffement du système et de son milieu extérieur. Ceci a pour effet d'augmenter les vitesses moyennes des molécules dudit système et de son entourage, aboutissant à une plus grande tendance à leur dispersion. Les réactions exothermiques se traduisent donc par une augmentation d'entropie et voilà pourquoi elles sont susceptibles de se produire.

Lors d'une réaction endothermique, la variation d'enthalpie est défavorable au processus, parce que, étant donné que le système se refroidit, les vitesses moyennes des molécules diminuent, bref la tendance à la dispersion est entravée. Par contre, si la réaction crée par elle-même une dispersion importante, comme dans les exemples présentés ci-dessus, la variation d'entropie qui y correspond peut être suffisante pour sur-

passer la variation enthalpique défavorable, de sorte que ladite réaction peut, malgré tout, se produire.

15.10 L'énergie libre

Les effets conjoints des variations d'enthalpie et d'entropie liées à une réaction chimique donnée peuvent être regroupés dans l'équation suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (15.2)$$

Dans cette équation, ΔH est la variation d'enthalpie du système, T est la température absolue et ΔS est la variation d'entropie du système. ΔG est ce qu'on appelle l'*énergie libre* de la réaction. Si le ΔG est négatif, cela signifie que l'entropie totale du système et du milieu extérieur augmente et donc que la réaction peut se faire. Si, par contre, le ΔG est positif, cela signifie que l'entropie totale diminue et que la réaction ne pourra se réaliser.

15.11 Les diverses interactions de ΔH avec $T\Delta S$

Quatre possibilités existent :

1. ΔH est négatif et ΔS est positif. En pareil cas, ΔG sera négatif à toutes les températures. Une telle réaction sera spontanée quelle que soit la température.
2. ΔH est négatif et ΔS est négatif. En pareil cas, ΔG sera négatif pourvu que $T\Delta S$ soit plus petit que ΔH . Toutefois, $T\Delta S$ augmente proportionnellement avec la température, de sorte qu'au-delà d'une certaine température, ΔG deviendra positif. La réaction sera spontanée en dessous de cette température-seuil, mais pas au-dessus de celle-ci.
3. ΔH est positif et ΔS est positif. En pareil cas, ΔG ne sera négatif que lorsque $T\Delta S$ sera plus grand que ΔH . Ceci signifie donc qu'à basse température la réaction ne pourra pas se réaliser, mais qu'à une certaine température plus élevée, la réaction deviendra spontanée.
4. ΔH est positif et ΔS est négatif. En pareil cas, ΔG sera positif à toutes les températures, de sorte que la réaction ne sera jamais spontanée.

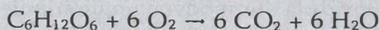
Ces résultats sont schématisés de manière succincte dans le tableau 15.1.

Tableau 15.1 Relations entre ΔH , ΔS et ΔG

ΔH	ΔS	ΔG
Négatif	Positif	Négatif à toutes températures
Négatif	Négatif	Négatif aux basses températures
Positif	Positif	Négatif à des températures élevées
Positif	Négatif	Positif à toutes les températures

Exemple raisonné 15.5

Chez les animaux et les plantes, le glucose est oxydé en dioxyde de carbone et en eau lors de la respiration aérobie :



Glucose + Oxygène → Dioxyde de carbone + Eau

Calculer la variation d'entropie par mole de glucose à 37 °C, sachant que la variation d'enthalpie de la réaction, ΔH , vaut $-2.807,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ et que la variation d'énergie libre, ΔG , vaut $-3.089,0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Réponse

En premier lieu, il faut transformer la température, qui est donnée en degrés Celsius, en kelvins :

$$\begin{aligned} \text{Température/K} &= \text{Température/}^\circ\text{C} + 273 \\ &= 37 + 273 = 310 \text{ K} \end{aligned}$$

Les diverses valeurs peuvent ensuite être introduites dans l'équation 15.2 :

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ -3.089,0 &= -2.807,8 - (310 \times \Delta S) \end{aligned}$$

Ajouter 2.807,8 aux deux membres de l'équation :

$$\begin{aligned} -3.089,0 + 2.807,8 &= -2.807,8 - (310 \times \Delta S) + 2.807,8 \\ -281,2 &= - (310 \times \Delta S) \end{aligned}$$

Diviser les deux membres de l'équation par -310 :

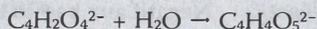
$$\begin{aligned} \frac{-281,2}{-310} &= \frac{-(310 \times \Delta S)}{-310} \\ 0,907 &= \Delta S \end{aligned}$$

$$\Delta S = 0,907 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 907 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Ainsi, la variation d'entropie relative à l'oxydation du glucose à 37 °C vaut $+907 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Question 15.5

Une étape du cycle de Krebs implique l'addition d'eau au fumarate, $C_4H_2O_4^{2-}$, aboutissant à la formation de malate, $C_4H_4O_5^{2-}$:



Fumarate + Eau → Malate

Calculer la variation d'entropie associée à cette réaction à 25 °C, sachant que $\Delta H = +14,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ et que $\Delta G = -3,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Résumé

Le premier principe de la thermodynamique stipule que l'énergie ne peut être ni créée ni détruite. Ceci nous permet de calculer les variations d'enthalpies associées aux réactions biochimiques ou chimiques en général, en se basant sur la loi de Hess. Le deuxième principe de la thermodynamique affirme que la faisabilité d'une réaction quelconque implique que l'entropie totale du système et de son entourage augmente lors de ladite réaction. Ceci nous permet de définir un nouveau paramètre, en l'occurrence l'énergie libre (ΔG), qui nous indique s'il est possible ou non de réaliser une réaction donnée dans des circonstances particulières.

Ouvrage de référence

Atkins, P.W. et de Paula, J., (2008), *Chimie physique*, 3^e éd., chapitres 2 et 3, De Boeck, Bruxelles.

Questions d'auto-évaluation

Question 15.6 (a) Donner et expliciter le premier principe de la thermodynamique.

(b) Quelle est l'unité SI d'énergie ?

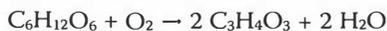
Question 15.7 Expliquer ce que l'on entend par :

(a) Exothermique.

(b) Endothermique.

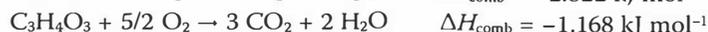
Si, lors d'une réaction chimique, la fiole dans laquelle on a introduit les réactifs s'échauffe, à quel type de réaction a-t-on affaire ?

Question 15.8 Attenant au cycle de Krebs, l'acide pyruvique résulte de la conversion du glucose :

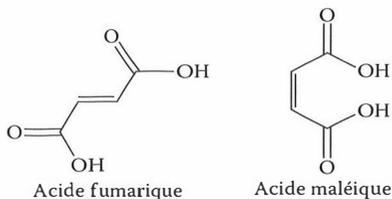


Glucose + Oxygène → Acide pyruvique + Eau

Calculer la variation d'enthalpie associée à cette réaction, connaissant les enthalpies de combustion suivantes :



Question 15.9 L'acide fumarique est un isomère géométrique² de l'acide maléique :



Les enthalpies de formation de l'acide fumarique et de l'acide maléique valent, respectivement, -810 kJ mol^{-1} et -785 kJ mol^{-1} . Calculer la variation d'enthalpie qui correspond à l'isomérisation de l'acide fumarique en acide maléique.

.....
2. C'est-à-dire un diastéréo-isomère, *N.d.Tr.*

Les équilibres chimiques 16

16.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons continuer à étudier la réactivité chimique qui conditionne les divers processus biochimiques nécessaires à la croissance des cellules vivantes, mais aussi à leur reproduction, leur maintenance et leur remise en état. La plupart de ces processus sont des réactions obéissant à un équilibre, c'est-à-dire des réactions qui n'évoluent pas vers la disparition complète des réactifs. On examinera ici comment l'énergie libre, ΔG , permet de calculer les valeurs des constantes d'équilibre. Par ailleurs, la vitesse à laquelle une réaction évolue revêt également une grande importance pour les organismes vivants. Ladite vitesse est sous le contrôle de l'énergie d'activation de la réaction considérée. Les êtres vivants font appel à des enzymes pour modifier les énergies d'activation des diverses réactions, de sorte qu'ainsi ils sont à même de réguler les vitesses auxquelles ces réactions se déroulent.

16.2 Relation entre le ΔG et la constante d'équilibre

Nous avons vu dans le chapitre 15 que la valeur du ΔG nous permettait de savoir a priori si une réaction est faisable ou non. Pour rappeler brièvement ce qui y a été dit, lorsque la valeur du ΔG est négative, la réaction peut avoir lieu. Si, par contre, le ΔG est positif, ladite réaction n'est pas faisable. En outre, nous avons vu dans le chapitre 4 que les réactions n'évoluent pas toutes jusqu'à l'épuisement complet des réactifs. De nombreuses réactions atteignent un état d'équilibre dans lequel coexistent à la fois les réactifs et les produits. Quelle est la valeur du ΔG pour ce genre de réactions ?

En fait, il existe une relation simple entre le ΔG et la constante d'équilibre, K_{eq} :

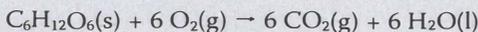
$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{eq}},$$

où R est une constante appelée constante universelle des gaz (qui vaut $8,314 \text{ J K}^{-1}$) et T est la température en kelvins. La démonstration de cette équation dépasse le cadre de ce petit livre mais peut être retrouvée dans les livres mentionnés dans la rubrique « Ouvrages de référence ».

Grâce à cette équation, il nous est possible d'envisager l'influence de la valeur précise du ΔG sur la constante d'équilibre du processus concerné.

Exemple raisonné 16.1

La variation de l'énergie libre associée à l'oxydation complète du glucose



vaut $-3.089,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Que vaut la constante d'équilibre de cette réaction à 37°C ?

Réponse

Premièrement, il faut convertir la température centigrade en kelvins :

$$\begin{aligned} 37^\circ\text{C} &= 37 + 273 \text{ K} \\ &= 310 \text{ K} \end{aligned}$$

Ensuite, on fait intervenir l'équation

$$\begin{aligned} \Delta G &= -RT \ln K_{\text{eq}} \\ -3.089,0 \times 10^3 &= -8,314 \times 310 \times \ln K_{\text{eq}} \\ \ln K_{\text{eq}} &= \frac{3.089,0 \times 10^3}{8,314 \times 310} \\ &= 1.198,5 \\ K_{\text{eq}} &= 3,18 \times 10^{520} \end{aligned}$$

Il s'agit d'un nombre gigantesque. Si on garde à l'esprit le fait que la constante d'équilibre propre à cette réaction correspond à l'expression

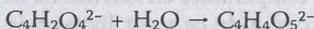
$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{CO}_2]^6 [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] [\text{O}_2]^6},$$

la valeur de la constante d'équilibre indique que lorsque l'état d'équilibre est atteint, la quasi-totalité du glucose aura réagi avec l'oxygène pour se transformer en dioxyde de carbone et en eau. On dit d'une telle réaction qu'elle évolue jusqu'à son achèvement complet.

Les réactions caractérisées par des valeurs négatives élevées de ΔG évoluent jusqu'à leur achèvement complet.

Exemple raisonné 16.2

La variation d'énergie libre relative à l'addition d'eau au fumarate, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$, pour produire du malate, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5^{2-}$,



est égale à $-3,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Que vaut la constante d'équilibre de cette réaction à 37°C ?

Réponse

$$37\text{ }^{\circ}\text{C} = 310\text{ K}$$

En faisant intervenir l'équation

$$\begin{aligned}\Delta G &= -RT \ln K_{\text{eq}} \\ -3,7 \times 10^3 &= -8,314 \times 310 \times \ln K_{\text{eq}} \\ \ln K_{\text{eq}} &= \frac{-3,7 \times 10^3}{-8,314 \times 310} \\ &= 1,44 \\ K_{\text{eq}} &= 4,20\end{aligned}$$

La constante d'équilibre de cette réaction se présente comme suit :

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5^{2-}]}{[\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}_2\text{O}]}$$

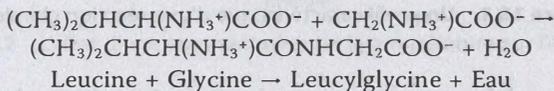
Sa valeur, en l'occurrence 4,20, indique qu'à l'équilibre il devra rester une quantité appréciable de réactifs. Il s'agit ici d'un cas de figure typique, à savoir des réactions caractérisées par un petit ΔG , que celui-ci soit négatif ou positif.

En guise de règle simple, on peut estimer que :

- Les réactions pour lesquelles la valeur du ΔG est plus négative que, disons, -10 kJ mol^{-1} évoluent jusqu'à leur achèvement. Avec une valeur telle, environ 98 % des réactifs sont convertis en produits lorsque l'équilibre est atteint.
- Les réactions pour lesquelles la valeur du ΔG est plus positive que, disons, $+10\text{ kJ mol}^{-1}$ sont pratiquement infaisables. Avec une valeur telle, seulement environ 2 % des réactifs sont convertis en produits lorsque l'équilibre est atteint.
- Les réactions caractérisées par des valeurs de ΔG se situant entre ces deux extrêmes évoluent vers un état d'équilibre.

Question 16.1

Les deux acides aminés que sont la leucine, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$, et la glycine, $\text{CH}_2(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$, peuvent se coupler pour former le dipeptide correspondant, en l'occurrence la leucylglycine :



À $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, le ΔG de cette réaction vaut $+13,0\text{ kJ mol}^{-1}$.

- Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.
- Que peut-on dire au sujet des concentrations relatives des réactifs et des produits dans ce mélange en équilibre ?

Les réactions caractérisées par de petites valeurs de ΔG atteignent un état d'équilibre.

16.3 L'énergie d'activation

Nous avons vu dans la section précédente que le signe et la valeur du ΔG conditionnent le degré d'avancement d'une réaction, c'est-à-dire permettent de savoir si ladite réaction atteindra un certain état d'équilibre ou s'achèvera complètement. Il est important de réaliser que ceci ne nous donne aucune information du tout quant à la rapidité avec laquelle la réaction évoluera. Par exemple, il a été établi dans la section précédente que le ΔG relatif à l'oxydation du glucose par l'oxygène était négatif et extrêmement grand, ce qui signifie qu'une telle réaction est censée évoluer jusqu'à son achèvement complet. Et cependant, nous savons que du glucose peut être conservé en toute sécurité dans un flacon, où il est forcément en contact avec l'air, c'est-à-dire avec de l'oxygène, sans qu'aucune réaction ne soit visible, même après longtemps. Ceci est dû au fait que pour enclencher la réaction d'oxydation, il faut fournir une certaine quantité d'énergie et une telle énergie n'est normalement pas disponible dans l'environnement du glucose dans son flacon. L'énergie qu'il faut fournir aux réactifs pour que ceux-ci réagissent est appelée **l'énergie d'activation**. Cette énergie est indispensable pour étirer, ou en tout cas pour déformer suffisamment les liaisons dans les molécules des réactifs afin que celles-ci deviennent sensibles aux chocs. Le schéma de la figure 16.1 montre la relation qui existe entre l'énergie libre d'une réaction chimique et l'énergie d'activation de celle-ci.

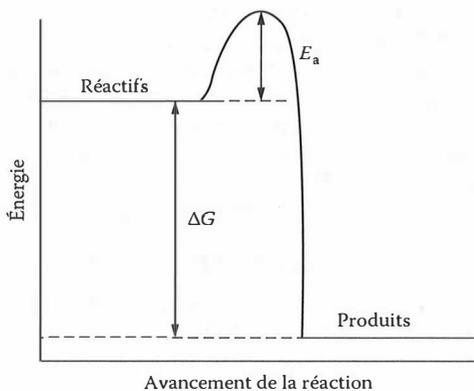


Figure 16.1 Un profil caractéristique d'une réaction chimique.

Dans ce schéma, on constate que le niveau énergétique des produits est inférieur à celui des réactifs, ce qui implique que le ΔG est négatif pour cette réaction. Mais quoi qu'il en soit, avant que les réactifs ne puissent se transformer en produits, il faut leur fournir une quantité d'énergie égale à E_a pour qu'ils soient capables de réagir, bref il faut que ces réactifs puissent surmonter une barrière d'énergie. En pratique, on fournit cette énergie aux réactifs en chauffant le mélange réactionnel. Une autre approche consiste à trouver un moyen permettant d'abaisser la barrière d'énergie.

16.4 L'effet de la température sur la vitesse des réactions chimiques

Augmenter la température d'une substance revient à faire en sorte que les entités moléculaires de ladite substance exécutent des mouvements plus rapides, ce qui correspond à une augmentation de leur énergie cinétique. Plus les molécules se déplacent rapidement, plus il est probable que, lors d'un choc, celles-ci disposent de suffisamment d'énergie pour surpasser la barrière d'énergie et donc réussissent à réagir pour former les produits voulus. En outre, lorsque les molécules se meuvent à de plus grandes vitesses, davantage de collisions se produisent à chaque seconde, ce qui contribue également à accélérer la réaction chimique.

L'effet exercé par une augmentation de la température sur la vitesse d'une réaction est assez remarquable. En règle générale, on estime qu'une augmentation de température de 10 °C double la vitesse d'une réaction. Ceci est dû à l'influence de la température sur la distribution des vitesses moléculaires. Les schémas de la figure 16.2 illustrent cette évidence en montrant deux conséquences dues à une augmentation de la température d'un mélange réactionnel :

Une augmentation de la température a toujours pour effet d'accélérer une réaction chimique.

1. Lorsque la température est augmentée, l'énergie moyenne des molécules croît. Le déplacement vers la droite du pic de distribution en fait foi.
2. Chose plus importante encore, lorsque la température est augmentée, le nombre de molécules dotées d'énergies beaucoup plus élevées que la moyenne augmente bien plus vite que cette énergie moyenne. De telles molécules, avec leur énergie supérieure à E_a , ont pour effet d'accélérer grandement la réaction chimique au prorata de l'augmentation de la température.

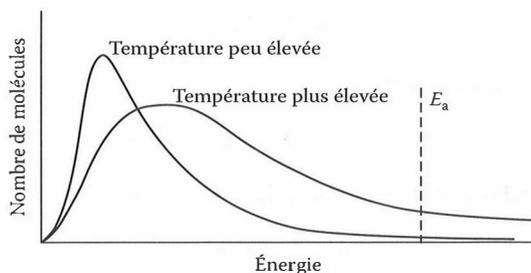


Figure 16.2 L'effet d'une augmentation de la température sur l'énergie des molécules.

16.5 L'équation d'Arrhenius

L'effet de la température sur les vitesses des réactions chimiques est prévisible grâce à l'équation d'Arrhenius :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

où A est appelé le facteur préexponentiel d'Arrhenius, lequel tient compte du nombre de collisions entre les molécules à chaque seconde,

e est la base des logarithmes népériens, environ 2,718, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante universelle des gaz, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T est la température en kelvins et k est la constante de vitesse de la réaction considérée. En prenant le logarithme népérien des deux membres de cette équation, on obtient :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Ainsi donc, si on mesure la constante de vitesse d'une réaction à deux températures différentes, T_1 et T_2 , cette équation nous permet de calculer l'énergie d'activation de cette réaction :

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

où k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse à, respectivement, T_1 et T_2 .

Exemple raisonné 16.3

On constate que la vitesse d'une certaine réaction est doublée lorsqu'on oblige la température à s'élever de 298 K à 308 K. Quelle est l'énergie d'activation de cette réaction ?

Réponse

Si la vitesse de la réaction est doublée, il s'ensuit que :

$$k_2 = 2 k_1,$$

de sorte que :

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \ln \frac{1}{2}$$

En se basant sur l'équation

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

et en introduisant les valeurs ad hoc, on obtient :

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{308}\right)$$

Comme

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -0,693,$$

$$\frac{1}{298} - \frac{1}{308} = 1,09 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1},$$

et que $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,

$$-0,693 = -\frac{E_a}{8,314} (1,09 \times 10^{-4})$$

Après réarrangement, il vient

$$-E_a = \frac{-0,693 \times 8,314}{1,09 \times 10^{-4}}$$

$$E_a = 52.900 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 52,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Question 16.2

Il appert que la constante de vitesse d'une réaction déterminée augmente de $1,24 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 295 K à $3,16 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 303 K. Calculer l'énergie d'activation de cette réaction.

16.6 La catalyse

Le fait d'augmenter la température d'un mélange réactionnel a pour conséquence une accélération de la réaction chimique. Il en est ainsi parce que le nombre de molécules pourvues d'une énergie suffisante pour surmonter la barrière d'activation est accru. On peut obtenir un résultat analogue en abaissant le niveau de la barrière d'activation. C'est ce que font les catalyseurs, comme cela est schématisé dans la figure 16.3.

Les catalyseurs augmentent les vitesses des réactions en abaissant leur énergie d'activation.

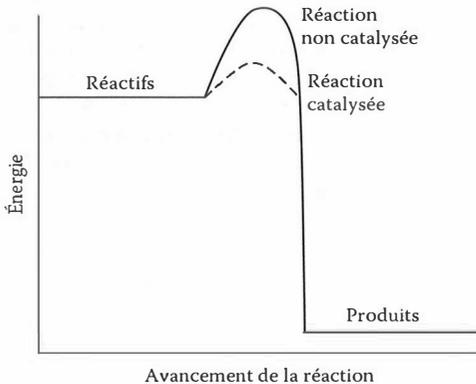


Figure 16.3 L'effet de l'ajout d'un catalyseur sur l'énergie d'activation.

Un catalyseur diminue l'énergie d'activation d'une réaction, de sorte que davantage de molécules disposeront de l'énergie voulue pour réagir. Un catalyseur n'exerce **aucun effet** sur la position de l'équilibre de la réaction considérée, laquelle position est déterminée par la différence d'énergie libre caractérisant les réactifs et les produits. Le catalyseur modifie tout simplement la vitesse à laquelle l'équilibre sera atteint.

Les catalyseurs ne modifient pas la position d'un équilibre.

De nombreux catalyseurs produisent cet effet en offrant une voie alternative pour aller des réactifs aux produits. Ceci implique que diverses molécules de réactifs viennent s'adsorber à la surface du catalyseur. Cette interaction entre le réactif et la surface du catalyseur pro-

voque un affaiblissement des liaisons du réactif, rendant ainsi ce dernier plus apte à réagir.

16.7 La catalyse enzymatique

Pratiquement toutes les réactions biochimiques qui se déroulent dans les organismes vivants sont contrôlées par des enzymes, lesquelles sont des catalyseurs biologiques. Les enzymes sont des protéines dont l'activité dépend du mode de repliement de la (ou des) chaîne(s) peptidique(s) dont ces molécules sont constituées. Ainsi, l'enzyme adopte, à la suite de ces repliements, une conformation particulière, telle qu'il s'y présente un site d'ancrage, appelé **site actif**, pour la molécule ciblée par l'enzyme, qu'on appelle le **substrat**. Cet ancrage du substrat est tout à fait spécifique, de sorte qu'une enzyme particulière ne réagit normalement qu'avec un seul substrat ou, en tout cas, qu'avec un groupe restreint de substrats fort ressemblants. Ainsi, par exemple, la D-glucose-oxydase ne fixera que le D-glucose et pas du tout le L-glucose ou n'importe quel autre glucide. De même, l'alcool-déshydrogénase présente un site d'ancrage pour les alcools de faible masse moléculaire mais pas pour les autres sortes de molécules, quelles qu'elles soient.

Une modélisation simple du mécanisme d'action des enzymes apparaît dans la figure 16.4.

Le substrat interagit avec la poche active de l'enzyme, cette dernière adoptant une forme, un gabarit et des motifs exactement adaptés pour réceptionner le substrat auquel elle est destinée. La combinaison du substrat avec l'enzyme qui résulte de l'ancrage est appelée le complexe enzyme-substrat. Il s'ensuit alors une transformation chimique, dans le cas présent la scission de la molécule par coupure de liaisons. Enfin, l'enzyme laisse les produits s'en aller et se retrouve prêt à accueillir une autre molécule de substrat.

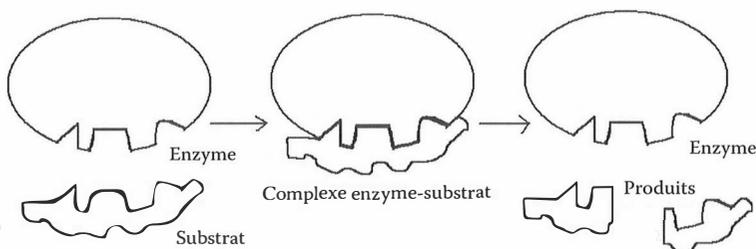


Figure 16.4 Représentation schématique du mécanisme d'une réaction catalysée par une enzyme.

En réalité, les interactions sont un peu plus compliquées que ce que ce schéma laisse entrevoir. Dès que l'ancrage est amorcé, les conformations, tant de l'enzyme que du substrat, se modifient quelque peu. Cette altération imposée de la forme du substrat a pour effet de créer des tensions au niveau de ses liaisons. Bref, ledit substrat est plus apte à réagir. De surcroît, le changement de conformation de l'enzyme permet

d'amener à proximité du substrat des chaînes latérales ou des groupes prosthétiques qui aideront la réaction à se réaliser. Dès que la réaction est achevée, les molécules produites ne sont plus adaptées au gabarit du site actif et s'éjectent d'elles-mêmes.

16.8 Aspects cinétiques des réactions enzymatiques

Le processus de catalyse enzymatique peut être modélisé en considérant la séquence réactionnelle suivante :



Ici, E représente l'enzyme, S le substrat. ES est le complexe enzyme-substrat et P représente les produits de la réaction. Cette séquence peut être analysée d'un point de vue mathématique (voir appendice, démonstration 16.1) de manière à obtenir une équation permettant d'exprimer la vitesse d'une réaction enzymatique en fonction de la concentration du substrat et de deux constantes caractéristiques de l'enzyme employée :

$$\text{Vitesse} = \frac{V_{\max} [S]}{K_M + [S]}$$

Cette expression est appelée l'équation de Michaelis-Menten. $[S]$ représente la concentration du substrat, tandis que V_{\max} et K_M sont des constantes. V_{\max} est la vitesse maximale de fonctionnement de l'enzyme. Une telle vitesse de réaction est atteinte lorsque le substrat est présent en large excès, c'est-à-dire lorsque chaque molécule d'enzyme est obligée d'accueillir une autre molécule de substrat dès que la précédente a été traitée et que les produits se sont éjectés. Dans ces conditions de saturation, le facteur limitant est habituellement la vitesse selon laquelle les molécules de substrat peuvent être fournies par diffusion à l'enzyme. Quant à K_M , il s'agit de la **constante de Michaelis**, laquelle constitue une mesure de la force de l'ancrage du substrat dans la poche enzymatique.

16.9 L'estimation de V_{\max} et de K_M

L'équation de Michaelis-Menten peut être réécrite comme suit :

$$\text{Vitesse} = \frac{V_{\max} [S]}{K_M + [S]}$$

$$\frac{1}{\text{Vitesse}} = \frac{K_M + [S]}{V_{\max} [S]}$$

La fraction du membre de droite peut être décomposée en deux fractions :

$$\frac{1}{\text{Vitesse}} = \frac{K_M}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}$$

Il s'ensuit qu'une mise en graphique de $1/\text{Vitesse}$ en fonction de $1/[S]$ donnera un résultat linéaire avec une pente égale à K_M/V_{\max} et une

ordonnée à l'origine correspondant à $1/V_{\max}$. Bref, si on mesure la vitesse d'une réaction enzymatique donnée pour toute une gamme de concentrations en substrat, on peut réaliser un tel graphique et obtenir les valeurs de K_M et de V_{\max} .

Exemple raisonné 16.4

Le dioxyde de carbone est hydraté grâce à une enzyme, l'anhydrase carbonique, ce qui fournit un ion hydrogénocarbonate (bicarbonate), HCO_3^- :



Dioxyde de carbone + Eau \rightarrow Ion hydrogénocarbonate
+ Ion hydrogène

Les données suivantes ont été obtenues pour cette réaction enzymatique:

$[\text{CO}_2]/\text{mmol dm}^{-3}$	0,76	1,51	3,78	7,57	15,1
Vitesse initiale/ $\text{mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	0,0062	0,0116	0,0204	0,0287	0,0368

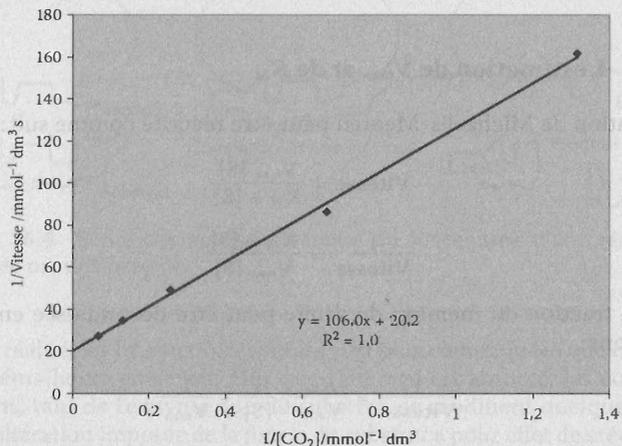
Trouver, pour cette enzyme, K_M et V_{\max} .

Réponse

En premier lieu, les données doivent être converties en la forme voulue pour réaliser la mise en graphique, c'est-à-dire en $1/[\text{CO}_2]$ et en $1/\text{Vitesse}$.

$1/[\text{CO}_2]/$ $\text{mmol}^{-1} \text{ dm}^3$	1,316	0,6623	0,2546	0,1321	0,06623
$1/\text{Vitesse}/$ $\text{mmol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}$	161,3	86,21	49,02	34,84	27,17

Ensuite, on porte en graphique $1/\text{Vitesse}$ en fonction de $1/[\text{CO}_2]$:



L'examen du graphique révèle que l'ordonnée à l'origine égale 20,2 et que la pente vaut 106,0.

$$\frac{1}{V_{\max}} = 20,2$$

$$V_{\max} = \frac{1}{20,2}$$

$$= 0,050 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{K_M}{V_{\max}} = 106,0$$

$$K_M = 106,0 \times 0,050$$

$$= 5,25 \text{ mmol dm}^{-3}$$

Question 16.3

La pénicillinase est l'enzyme qui hydrolyse la pénicilline. Diverses solutions différemment concentrées en pénicilline ont été préparées et amenées à réagir avec une même quantité de pénicillinase. Les résultats suivants ont été obtenus :

[Pénicilline]/ $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$	0,1	0,3	0,5	1,0	3,0	5,0
Vitesse initiale/ $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	1,10	2,50	3,40	4,50	5,80	6,10

Trouver K_M et V_{\max} pour la pénicillinase dans ces conditions.

Résumé

Toutes les réactions obéissent à un équilibre dont la position dépend de la valeur du ΔG . Toutefois, lorsque le ΔG est grand et négatif, l'équilibre est si fortement déplacé vers les produits que l'on peut considérer qu'une telle réaction évoluera jusqu'à son achèvement complet. Par contre, lorsque le ΔG est grand et positif, l'équilibre est si fortement déplacé vers les réactifs que l'on peut considérer qu'une telle réaction ne se fera pas du tout. Ce n'est donc que lorsque le ΔG est petit (de l'ordre de -10 à $+10 \text{ kJ mol}^{-1}$) qu'on se trouvera en présence de quantités appréciables tant de réactifs que de produits lorsque la réaction aura atteint son état d'équilibre.

S'il est bien vrai que la position d'un équilibre est déterminée par le ΔG , la vitesse d'atteinte de cet état d'équilibre dépend quant à elle de l'importance de l'énergie d'activation, E_a . Cette énergie doit être dépensée en vue de distordre les liaisons dans les molécules de réactifs afin que ceux-ci puissent se transformer en produits. Les catalyseurs sont capables d'abaisser l'énergie d'activation d'une réaction en donnant accès à une voie de plus faible énergie pour passer des réactifs aux produits. À cet effet, les organismes vivants font intervenir des catalyseurs protéiniques appelés enzymes. Les dites enzymes sont des catalyseurs hautement spécifiques, chacune de celles-ci n'étant apte à réagir qu'avec un seul substrat ou qu'avec

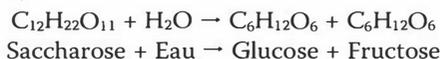
un petit groupe de substrats similaires. Les enzymes sont caractérisées par deux constantes déterminées à partir de l'équation de Michaelis-Menten. Il s'agit de V_{\max} , qui correspond à la vitesse la plus rapide à laquelle l'enzyme peut fonctionner, et de K_M , la constante de Michaelis, qui donne une mesure de la stabilité du complexe enzyme-substrat.

Ouvrages de référence

- Atkins, P.W., et de Paula, J., (2008), *Chimie physique*, 3^e éd., chapitres 7 et 23, De Boeck, Bruxelles.
- Nelson, D.L., et Cox, M.M., (2005), *Lehninger's Principles of Biochemistry*, 4^e éd., chapitre 8, Worth, New York.

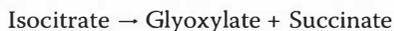
Questions d'auto-évaluation

- Question 16.4** L'ATP peut subir une hydrolyse, ce qui produit de l'ADP et du phosphate inorganique, P_i . Pour cette réaction, le ΔG à 37 °C vaut $-30,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calculer la constante d'équilibre, K_{eq} , de cette réaction à 37 °C.
- Question 16.5** La glucophosphomutase est une enzyme qui permet au glucose-1-phosphate de se réarranger en glucose-6-phosphate. La constante d'équilibre de cette réaction vaut 19 à 37 °C. Que vaut, à 37 °C, le ΔG de cette réaction ?
- Question 16.6** Expliquer pourquoi la vitesse d'une réaction chimique augmente lorsqu'on élève la température du système.
- Question 16.7** L'hydrolyse du saccharose se déroule comme suit :



La constante de vitesse propre à cette réaction, en solution aqueuse acide, vaut $6,1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à 298 K. À 310 K, la constante de vitesse égale $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Quelle est l'énergie d'activation de cette réaction ?

- Question 16.8** Décrire, à l'aide de schémas appropriés, les modalités de fonctionnement des catalyseurs enzymatiques.
- Question 16.9** L'isocitrate-lyase est une enzyme qui catalyse la réaction suivante :



Cette réaction enzymatique a été étudiée à 32 °C. Les résultats suivants furent obtenus :

Concentration de l'isocitrate/ $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$	Vitesse initiale de la réaction/ $10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$
1,0	2,86
2,0	4,21
3,0	5,00
4,0	5,52
5,0	5,88

Calculer (a) V_{\max} et (b) K_M pour cette enzyme.

17.1 Introduction

Il est impératif de savoir ce que sont les ondes lumineuses si l'on veut comprendre leur effet sur de nombreux organismes vivants. La lumière qui est réfléchiée par les objets que nous regardons nous permet de voir ces objets parce que nos yeux contiennent des molécules particulières qui sont capables d'absorber certaines ondes. Cette absorption de lumière nous permet ainsi d'admirer la beauté de superbes œuvres d'art, mais aussi de percevoir tout ce qui nous entoure. Quant aux plantes, celles-ci ont la possibilité, grâce à des pigments photosensibles, de déclencher des cycles saisonniers de croissance comme, par exemple, la floraison. D'un point de vue énergétique aussi, la lumière est importante. L'absorption de lumière par les plantes au cours de la photosynthèse fournit l'énergie qui est indispensable à la synthèse des biomolécules complexes.

17.2 La lumière fait partie du spectre électromagnétique

La lumière fait partie d'un très large ensemble d'émissions d'énergie qu'on appelle le spectre électromagnétique. Ledit spectre comprend des rayonnements allant des rayons X aux ondes radio. On peut voir dans la figure 17.1 où se positionne la lumière visible dans le spectre électromagnétique. Dans cette figure, on remarque que les divers types de rayonnements électromagnétiques sont caractérisés par des longueurs d'onde qui leur sont propres. Par exemple, les rayons X sont caractérisés par des longueurs d'onde très courtes, tandis que les ondes radio peuvent avoir des longueurs d'onde de plus de 1.500 mètres. Pour mieux comprendre ce que sont les ondes lumineuses (et donc les rayonnements électromagnétiques), il est indispensable d'examiner de manière plus précise ce que l'on entend par longueur d'onde et fréquence.

La lumière fait partie du spectre électromagnétique.

17.3 Longueur d'onde et fréquence

Pour bien cerner ce qu'est une onde lumineuse, le mieux est de se pencher sur les caractéristiques d'une onde sinusoïdale classique (figure 17.2). En somme, une onde peut être considérée comme un motif évolutif qui se répète à intervalles réguliers lors de sa propagation. L'onde sinusoïdale qui apparaît dans la figure 17.2 se reproduit chaque fois que celle-ci croise dans sa remontée l'axe des x . La distance qui sépare ces croisements de remontée est appelée la longueur d'onde, laquelle est symbolisée par la lettre grecque lambda (λ). Une onde se

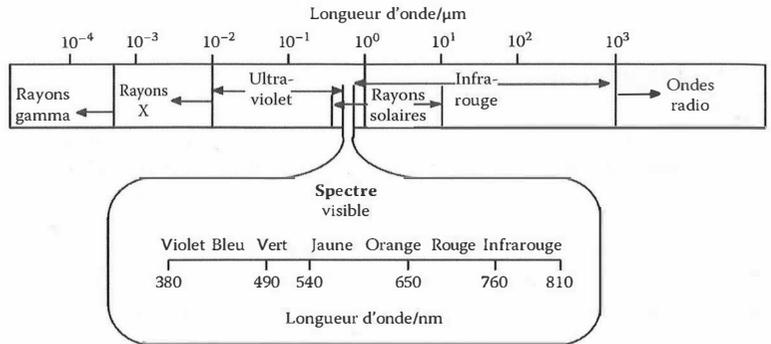


Figure 17.1 Le spectre électromagnétique complet, avec les détails de la zone correspondant à la lumière visible.

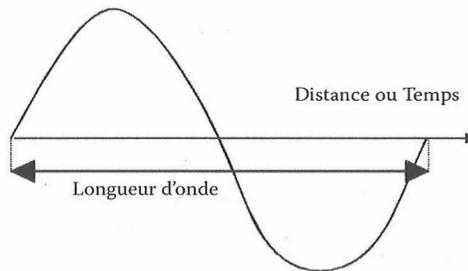


Figure 17.2 Une onde sinusoïdale montrant ce que représente la longueur d'onde : il s'agit de la distance qui sépare deux points équivalents appartenant à des ondes consécutives.

répète ainsi indéfiniment, de sorte que la longueur d'onde représente un paramètre important qui permet de caractériser le type d'onde considéré. En fait, en ce qui concerne l'onde sinusoïdale présentée dans la figure 17.2, on pourrait très bien mesurer la longueur d'onde en se référant à deux points équivalents quelconques qui se répètent.

Exemple raisonné 17.1

La figure 17.3 montre la propagation d'une onde sinusoïdale. Sur ce schéma, diverses distances sont identifiées par des lettres. Indiquer les lettres qui correspondent à la longueur de l'onde en question.

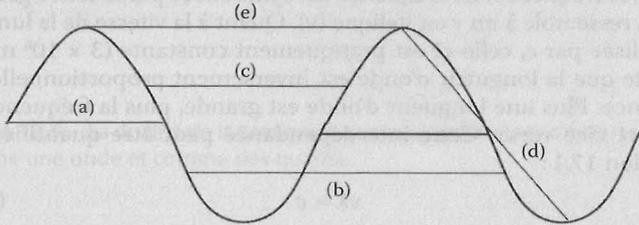


Figure 17.3 L'onde sinusoïdale propre à l'exemple raisonné 17.1.

Réponse

Les lettres qui correspondent à la longueur d'onde sont (b) et (e). Ceci est dû au fait que la longueur d'une onde sinusoïdale peut se mesurer entre deux points **quelconques** de celle-ci, pourvu qu'ils se répètent de manière équivalente. Ainsi donc, les longueurs (b) et (e) correspondent toutes deux à la longueur d'onde. La mesure s'est tout simplement faite en des points homologues mais différents de l'onde sinusoïdale. Il n'en va pas de même pour (a) et (c), puisqu'il s'agit de distances relatives à seulement une moitié de cette onde sinusoïdale. La distance (d) ne correspond pas non plus à la longueur d'onde, puisque ce fragment d'onde ne se reproduit que lorsque le motif sinusoïdal complet a été achevé. Les deux points qui se situent aux deux extrémités de la ligne (d) représentent en fait les extrêmes (maximum et minimum) de l'onde sinusoïdale.

Question 17.1

La figure 17.4 montre la propagation d'une onde sinusoïdale. Sur ce schéma, diverses distances sont identifiées par des lettres. Indiquer les lettres qui correspondent à la longueur de l'onde considérée.

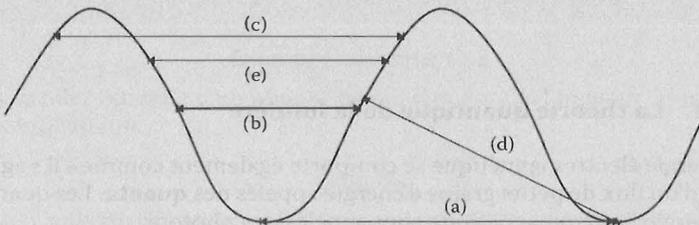


Figure 17.4 L'onde sinusoïdale propre à la question 17.1.

Une onde lumineuse se propage à une vitesse bien précise. Il est bien connu qu'il faut environ 8 minutes pour que la lumière en provenance du Soleil parvienne à la Terre. Ainsi, l'axe des x peut également représenter un temps plutôt qu'une distance. En pareil cas, l'onde sinusoïdale se répétera un certain nombre de fois par seconde, nombre qu'on appelle la fréquence. La fréquence est symbolisée par la lettre grecque nu, qui ressemble à un v en italique (ν). Quant à la vitesse de la lumière, symbolisée par c , celle-ci est pratiquement constante ($3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$), de sorte que la longueur d'onde est inversement proportionnelle à la fréquence. Plus une longueur d'onde est grande, plus la fréquence est petite et vice versa. Cette interdépendance peut être quantifiée par l'équation 17.1:

$$\nu\lambda = c \quad (17.1)$$

Exemple raisonné 17.2

Calculer la fréquence d'une lumière dont la longueur d'onde égale 550 nm.

Réponse

1. Convertir la longueur d'onde en mètres.

$$550 \text{ nm} = 5,5 \times 10^{-7} \text{ m}$$

2. Transformer l'équation 17.1 de manière à isoler le terme ν . Pour ce faire, diviser les deux membres de l'équation 17.1 par λ et simplifier. Ceci donne $\nu = c/\lambda$.
3. Introduire dans cette nouvelle équation les valeurs ad hoc.

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{5,5 \times 10^{-7} \text{ m}} \\ &= 5,45 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Question 17.2

Calculer la fréquence d'une onde appartenant au proche ultraviolet, sachant que sa longueur d'onde vaut 254 nm.

17.4 La théorie quantique de la lumière

L'énergie électromagnétique se comporte également comme s'il s'agissait d'un flux de petits grains d'énergie appelés des **quanta**. Les quanta d'énergie électromagnétique sont appelés des photons.

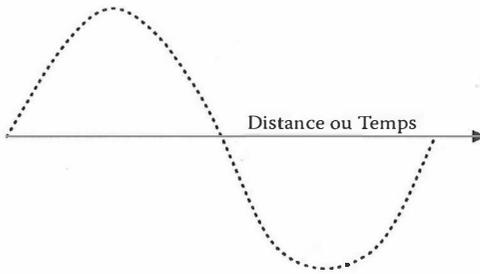


Figure 17.5 La dualité de la lumière, faisant que celle-ci se comporte à la fois comme une onde et comme des quanta.

Dans les schémas, les photons sont le plus souvent représentés par une flèche pourvue d'une queue ondulée. Une manière commode de s'imaginer ce qu'est la lumière consiste à dessiner l'onde sinusoïdale sous forme d'une succession continue de grains minuscules, lesquels se comportent bel et bien comme une onde (voir figure 17.5). Plus la fréquence d'une onde électromagnétique est élevée, plus l'énergie (E) des photons de celle-ci est grande. Ceci peut s'exprimer comme suit :

$$E = h\nu, \quad (17.2)$$

où E représente l'énergie, ν est la fréquence et h est une constante, dite constante de Planck (valant $6,62 \times 10^{-34}$ J s) qui assure la correspondance entre ces deux paramètres. Il est à présent possible de combiner les deux équations en remplaçant la fréquence ν dans l'équation 17.2 par sa valeur (c/λ) issue de l'équation 17.1, ce qui aboutit à l'équation 17.3 :

$$E = hc/\lambda \quad (17.3)$$

Cette équation démontre que plus la longueur d'onde d'une lumière est petite, plus cette lumière est énergétique. Ceci a des conséquences directes, notamment lors des processus de photosynthèse, en ce sens que les tissus impliqués dans ce genre de réactions photochimiques doivent, pour être efficaces, capter des ondes lumineuses dans une fourchette précise de longueurs d'onde (et donc d'énergie).



Exemple raisonné 17.3

Calculer l'énergie d'un photon de lumière dont la longueur d'onde vaut 550 nm.

Réponse

1. Convertir la longueur d'onde en mètres. $550 \text{ nm} = 5,5 \times 10^{-7} \text{ m}$.
2. Introduire les valeurs ad hoc dans l'équation 17.3.

$$\begin{aligned} E &= \frac{(6,62 \times 10^{-34}) \text{ J s} \times (3 \times 10^8) \text{ m s}^{-1}}{5,5 \times 10^{-7} \text{ m}} \\ &= 3,62 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

Question 17.3

- (a) Calculer l'énergie d'un photon de lumière dont la longueur d'onde vaut 198 nm.
 (b) L'énergie d'un photon de 198 nm est-elle supérieure à celle d'un photon de 550 nm ?

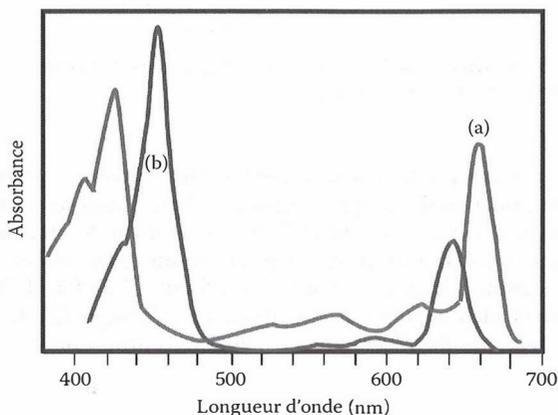
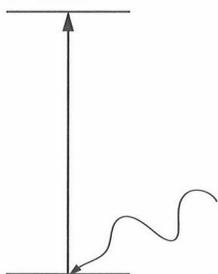


Figure 17.6 Les spectres d'absorption des chlorophylles a et b.

17.5 L'absorption de la lumière

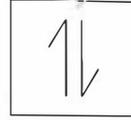
En abrégé, la lumière ultraviolette et visible s'écrit UV-visible.



Certaines ondes lumineuses (c'est-à-dire certaines énergies) sont absorbées par des portions précises des molécules qu'on appelle des chromophores. Des molécules différentes absorberont nécessairement cette lumière à des longueurs d'onde différentes. Ceci est illustré dans la figure 17.6 qui montre les spectres dans le visible de deux chlorophylles différentes isolées des chloroplastes des plantes vertes. Ces molécules absorbent différemment parce que leurs structures ne sont pas exactement les mêmes. C'est l'arrangement électronique d'une molécule qui est responsable de l'absorption de lumière par celle-ci dans la région ultraviolette (UV) et visible du spectre électromagnétique. L'absorption de lumière par les électrons impliqués dans les liaisons peut être analysée grâce à un diagramme d'énergie. Dans le diagramme qui apparaît à droite, le photon incident est représenté par une flèche ondulée. Le contenu énergétique de la molécule fait un saut jusqu'à un niveau supérieur à la suite de l'absorption de ce photon. Une des liaisons de la molécule a absorbé cette énergie.

Dans le cas des biomolécules, une bonne part des absorptions de lumière dans la région UV-visible est due aux liaisons entre des atomes de carbone. Nous avons vu dans les chapitres 1 et 2 comment les électrons se disposent dans les liaisons covalentes. Certaines caractéristiques importantes des liaisons dans les molécules organiques sont résumées dans le tableau 17.1.

Les deux types de liaisons qu'il faut prendre en considération sont les liaisons σ , qui résultent de la mise en commun d'électrons provenant, à l'origine, d'orbitales s et p_x (liaisons simples carbone-carbone) et les liaisons π , qui résultent du recouvrement latéral d'électrons appartenant à des orbitales p_y , voire aussi p_z (aboutissant à la formation d'une deuxième, voire d'une troisième liaison carbone-carbone). Chaque liaison est donc constituée de deux électrons dont les spins sont complémentaires. L'absorption d'un photon de lumière par des électrons a pour effet, au niveau d'une liaison, que lesdits électrons adoptent des spins non complémentaires, c'est-à-dire parallèles.



Des spins complémentaires.

Tableau 17.1 Les relations entre le type d'orbitale, la disposition des électrons et les liaisons covalentes entre des atomes de carbone

Type d'orbitale	Liaison carbone-carbone	Type de liaison	Orbitale antiliante
s et p_x^1	Simple	σ	σ^*
p_y ou $p_y + p_z$	Double ou triple	π	π^*

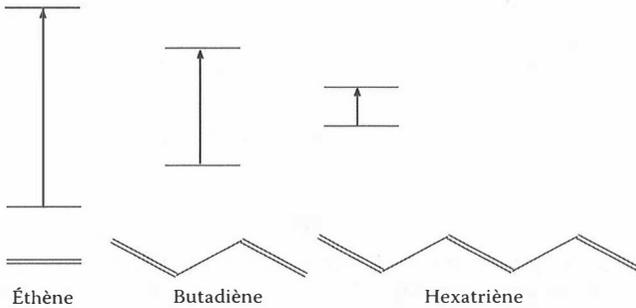


Figure 17.7 L'effet de l'étendue de la conjugaison sur les transitions de π à π^* .

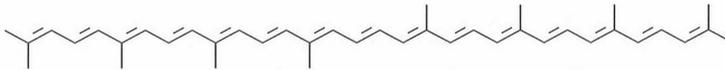


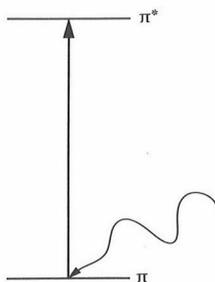
Figure 17.8 Le lycopène, qui est le pigment rouge des tomates, est une molécule dont la structure présente un système très étendu de doubles liaisons conjuguées.

Les orbitales antiliantes σ et π sont symbolisées, respectivement, par σ^* et π^* . L'absorption d'un photon de lumière oblige un électron qui occupe l'orbitale moléculaire la plus énergétique à sauter à un niveau d'énergie encore plus élevé, habituellement dans une orbitale antiliante. Ce saut dans l'échelle d'énergie exige l'absorption d'une quantité d'énergie **exactement** appropriée. Cette énergie absorbée doit servir en fait à désolidariser les deux électrons complémentaires et à permettre à un

1. Ou avec des hybrides sp^3 , sp^2 ou sp , *N.d.Tr.*

de ces électrons de sauter vers l'orbitale moléculaire non encore occupée la moins énergétique.

L'équation 17.3 indique que des sauts de moindre énergie correspondent à l'absorption d'une lumière de plus grande longueur d'onde. Or, les transitions de π à π^* nécessitent moins d'énergie que celles de σ à σ^* . La plupart des molécules qui absorbent dans le visible présentent des systèmes de doubles liaisons conjuguées. La conjugaison diminue l'écart d'énergie associé aux transitions de π à π^* . Le saut énergétique devient de plus en plus aisé au fur et à mesure que l'étendue de la conjugaison augmente. C'est ce que l'on peut voir dans la figure 17.7. Quant à la molécule de lycopène (figure 17.8), qui est le pigment rouge des tomates, celle-ci contient un système très étendu de doubles liaisons conjuguées, ce qui explique qu'elle absorbe efficacement une lumière dont la longueur d'onde est grande.



Exemple raisonné 17.4

Examinez la figure 17.9. Selon vous, lequel de ces composés devrait logiquement absorber des photons de plus grande longueur d'onde?

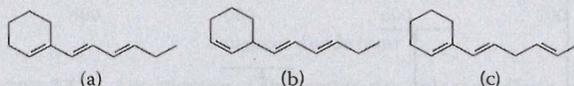


Figure 17.9 Trois alcènes à examiner dans le cadre de l'exemple raisonné 17.4.

Réponse

Le composé (a) présente un système de trois doubles liaisons conjuguées, tandis que les composés (b) et (c) n'ont que deux doubles liaisons conjuguées. De ce fait, le composé (a) exigera le moins d'énergie pour réaliser une transition de π à π^* , bref il absorbera des photons de plus grande longueur d'onde.

Question 17.4

Examinez la figure 17.10. Selon vous, lequel de ces composés devrait logiquement absorber des photons de plus grande longueur d'onde?

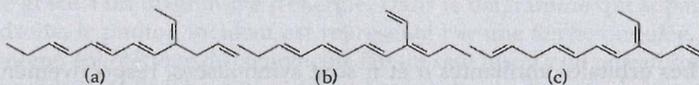


Figure 17.10 Trois alcènes à examiner dans le cadre de la question 17.4.

L'explication simpliste de l'absorption de lumière présentée ci-avant devrait se traduire dans les faits par l'apparition de bandes d'absorption très étroites pour les molécules. Or, les spectres de la figure 17.6 montrent que les molécules donnent lieu à de larges bandes d'absorption.

Il en est ainsi parce que les molécules en solution diffèrent l'une de l'autre par des détails infimes dus à un ensemble de facteurs complexes, comme, par exemple, des vibrations de liaisons et des changements de polarité. D'autres groupes fonctionnels, en particulier ceux qui contiennent des électrons célibataires, contribuent également à l'absorption de lumière dans la région UV-visible. En résumé, l'examen des spectres UV-visible apporte d'intéressantes informations sur la structure d'une molécule dans son environnement.

17.6 La relation existant entre l'absorption lumineuse et la concentration

Les informations que l'on peut déduire de l'examen des spectres UV-visible n'auraient malgré tout qu'un intérêt limité s'il n'existait pas une loi qui établit un lien entre l'absorption lumineuse et la concentration. Cette loi, connue sous le nom de loi de Beer-Lambert, est une combinaison des observations empiriques faites indépendamment par Beer et Lambert. Elle s'exprime comme suit :

$$A = \epsilon c l \quad (17.4)$$

La démonstration de cette équation est donnée dans l'appendice (voir démonstration 17.1). La loi de Beer-Lambert stipule que l'absorbance A d'une lumière de longueur d'onde précise par une solution est proportionnelle à la concentration c de la molécule qui en est responsable. Les deux autres termes qui apparaissent dans l'équation sont des constantes : l est la longueur du trajet que la lumière parcourt au travers de la solution mesurée. Ce trajet optique est normalement standardisé à 1 cm, de sorte que le calcul s'en trouve simplifié. Quant à ϵ , il s'agit du coefficient d'extinction molaire, aussi appelé absorptivité molaire, qui correspond à la valeur mesurée de l'absorbance d'une solution 1 M d'une substance donnée traversée sur un trajet optique de 1 cm par une lumière d'une longueur d'onde particulière. La longueur choisie pour les mesures est habituellement celle où la molécule concernée donne lieu à une absorption remarquablement forte et, de préférence, à un maximum (λ_{\max}). Ceci est logique, car la longueur d'onde à laquelle correspond la plus forte absorbance permet d'obtenir des mesures plus précises de la molécule voulue, même si celle-ci est présente en faible concentration. Cette relation est présentée sous la forme d'un graphique dans la figure 17.11. La loi de Beer-Lambert revêt un grand intérêt parce que de nombreuses biomolécules absorbent dans la région UV-visible, de sorte qu'il est très aisé de mesurer directement leur concentration pour autant que l'on connaisse la valeur de leur absorptivité molaire.

De nombreuses molécules par contre, comme les protéines, n'absorbent pas dans la région visible. Il est cependant toujours possible de mesurer leur concentration mais, cette fois, après avoir réalisé sur celles-ci une réaction chimique appropriée qui les rende colorées. On se base ici sur une méthode appelée colorimétrie.

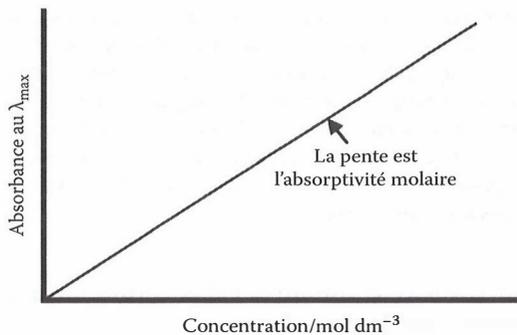


Figure 17.11 La corrélation linéaire existant entre l'absorbance et la concentration, telle que le prévoit la loi de Beer-Lambert.

Tel est le cas, par exemple, lorsqu'on effectue un dosage colorimétrique de protéines à la suite de la réaction du biuret.

Exemple raisonné 17.5

Examiner attentivement la figure 17.6. En déduire la longueur d'onde (dans le visible) qui serait la plus adéquate pour mesurer l'absorbance d'une solution de chlorophylle a pure.

Réponse

La longueur d'onde pour laquelle la chlorophylle a laissé entrevoir une absorbance maximale se situe à environ 420 nm. De ce fait, si on mesure l'absorbance d'une solution de concentration inconnue en chlorophylle a à cette longueur d'onde, on réalisera le dosage le plus sensible dans cette région du visible. Si on avait choisi 660 nm, bien qu'il s'agisse aussi d'un λ_{\max} , cela eut été une moins bonne alternative parce que la chlorophylle a n'absorbe pas aussi intensément ici qu'à 420 nm.

Question 17.5

- Examiner attentivement la figure 17.6. En déduire la longueur d'onde (dans le visible) qui serait la plus adéquate pour mesurer l'absorbance d'une solution de chlorophylle b pure.
- Quelles valeurs de longueurs d'onde choisirait-on si on devait doser la chlorophylle b dans un mélange contenant des proportions inconnues de chlorophylle a et de chlorophylle b ?

Exemple raisonné 17.6

Une solution de NADH a été préparée de manière à ce qu'elle donne une absorbance de 1 à 340 nm dans une cuvette dont le trajet optique est de 1 cm. L'absorptivité molaire du NADH vaut $6.220 \text{ cm dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Calculer la concentration du NADH dans cette solution.

Réponse

Il faut faire intervenir la loi de Beer-Lambert, c'est-à-dire $A = \epsilon c l$. Cette équation doit être remaniée pour isoler le terme c . Pour ce faire, il suffit de diviser les deux membres de ladite équation par ϵl , ce qui donne :

$$\frac{A}{\epsilon l} = \frac{\epsilon c l}{\epsilon l},$$

puis on simplifie ϵl dans le membre de droite, ce qui se réduit, en introduisant les valeurs ad hoc, à :

$$\begin{aligned} c &= \frac{1}{6.220 \text{ cm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \times 1 \text{ cm}} \\ &= 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

Question 17.6

Le coefficient d'extinction molaire d'une molécule à 525 nm vaut $5.400 \text{ cm dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Quelle serait, à 525 nm, l'absorbance d'une solution 0,0001 M, sachant que le trajet optique de la cuvette est de 1 cm ?

17.7 Le spectrophotomètre

L'instrument qui permet de mesurer l'absorption d'une onde lumineuse est ce qu'on appelle un spectrophotomètre. Une représentation schématique d'un tel appareil est donnée dans la figure 17.12. Son fonctionnement est, somme toute, assez simple. L'onde lumineuse, habituellement en provenance d'une lampe à filament de tungstène (pour la région du visible) ou d'une lampe au deutérium (pour la région UV), aboutit à un miroir. On peut faire pivoter ce dernier de manière à ce qu'il réfléchisse, vers l'appareil de mesure, le type de lumière désiré (visible ou ultraviolet). Le rayonnement ainsi sélectionné passe ensuite au travers d'une fente dont la largeur peut être ajustée afin de modifier la quantité desdites ondes parvenant à l'échantillon. Un système de miroirs dirige ensuite la lumière vers un prisme réflecteur, lequel décompose celle-ci en ses diverses longueurs d'onde constitutives. En réglant de manière adéquate l'angle du prisme (ou du miroir de convergence), il est possible de sélectionner la longueur d'onde de la lumière dont on désire mesurer l'absorbance. Il existe des instruments plus modernes qui fonctionnent selon d'autres moyens de diffraction de la lumière comme, par exemple, des miroirs holographiques ou des grilles de diffraction qui permettent également de résoudre les ondes lumineuses en leurs

diverses composantes. La lumière sélectionnée est ensuite réfléchi de manière à traverser l'échantillon, ce qui se traduit par l'absorption d'une partie de celle-ci. Enfin, la lumière émergente aboutit à une cellule photoélectrique, laquelle convertit l'intensité du rayonnement lumineux en un signal électrique. Ce dernier peut alors être enregistré de diverses manières, soit sur un papier qui se déroule (spectre UV-visible), soit dans un ordinateur programmé de manière adéquate.

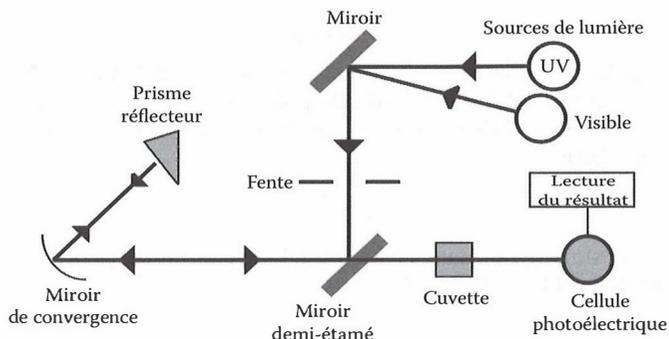


Figure 17.12 Représentation schématique d'un spectrophotomètre UV-visible à simple faisceau.

Il existe des spectrophotomètres plus sophistiqués qui sont capables, par exemple, de mesurer simultanément les variations d'absorbance à deux longueurs d'onde différentes ou encore de scinder le rayonnement incident en deux faisceaux identiques afin de mesurer la différence d'absorption entre l'échantillon analysé et un témoin.

17.8 Le devenir du rayonnement absorbé

L'orbitale antiliante qu'un électron occupe à la suite de l'absorption d'un rayonnement lumineux est instable. En d'autres mots, l'énergie qui se trouve séquestrée au sein d'une liaison lorsqu'un rayonnement est absorbé doit être rapidement perdue. Diverses modalités se présentent pour ce faire (figure 17.13). L'énergie peut en effet se dissiper sans qu'il y ait rayonnement ou encore être transférée sous forme d'une énergie en résonance. Par ailleurs, cette énergie peut être aussi mise à profit dans la réalisation d'une réaction chimique et, enfin, il y a la fluorescence.

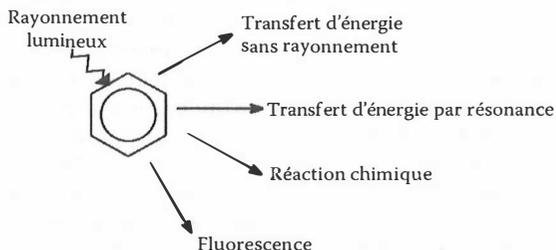


Figure 17.13 Le devenir du rayonnement absorbé.

L'évacuation de l'énergie sans qu'il y ait rayonnement implique que l'électron repasse de l'orbitale antiliante où il se trouve vers une orbitale liante sans qu'il y ait la moindre émission de rayonnement électromagnétique. Ceci peut se faire lorsqu'il existe un chevauchement entre les niveaux des orbitales liantes et antiliantes. Ce concept peut surprendre a priori, au vu de ce qui a été dit ci-avant. L'examen de la figure 17.14 peut aider à comprendre plus facilement ce mode de dissipation d'énergie. Il a été dit, dans les chapitres 1 et 2, que les liaisons covalentes étaient quelque peu élastiques, la distance interatomique pouvant varier à cause de vibrations. En fait, il existe, pour une liaison déterminée, divers niveaux d'énergie vibrationnelle (voir dans la marge) qui correspondent à des valeurs stables. L'absorption d'un rayonnement lumineux provoque un saut électronique vers une orbitale antiliante. L'électron ainsi arrivé dans l'orbitale antiliante peut retourner vers son orbitale liante sans émettre de rayonnement.



Les énergies vibrationnelles d'une liaison se présentent sous la forme de fines lignes à proximité immédiate du niveau d'énergie conventionnel de ladite liaison.

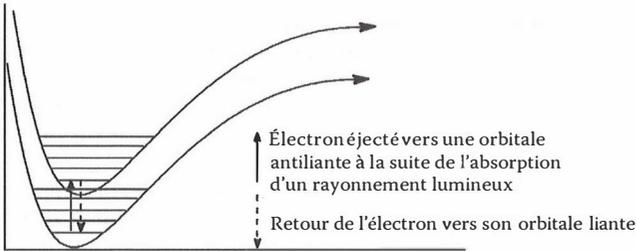


Figure 17.14 Dissipation d'énergie sans rayonnement, due au fait que les électrons retournent à l'état fondamental via des niveaux vibrationnels.

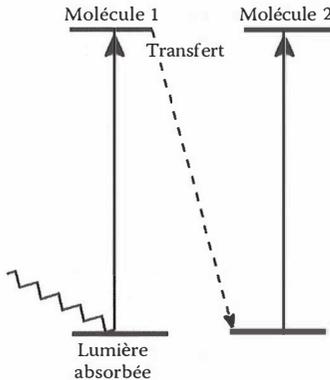


Figure 17.15 Dissipation d'énergie par transfert en résonance d'énergie.

Le transfert en résonance d'une énergie est, quant à lui, un processus grâce auquel la lumière absorbée peut être transférée d'une molécule à une autre, pour autant qu'elles se trouvent à proximité suffisante. Il faut en outre que les spectres des dites molécules soient superposables, ce qui signifie que l'absorption de lumière (d'énergie) par la première molécule doit correspondre parfaitement à l'énergie que pourrait recevoir la seconde molécule par transfert de cette énergie absorbée (voir

figure 17.15). À la suite d'un tel transfert, un électron de la deuxième molécule est éjecté vers son orbitale antiliante. Le transfert en résonance ne peut avoir lieu que si les molécules concernées sont vraiment très proches, parce que cette possibilité de transfert d'énergie diminue par un facteur de 10^6 lorsque la distance entre les chromophores s'accroît. Un tel mécanisme est décisif lors de la photosynthèse, car les complexes qui récoltent la lumière dans la membrane des thylakoïdes contiennent de la chlorophylle fort éloignée de l'endroit où se réalise la réaction photochimique. En réalité, la lumière piégée est directement fournie au centre opérationnel par transfert en résonance d'énergie.

Ainsi, là où se réalise le processus de photosynthèse, l'énergie absorbée est destinée à produire une réaction chimique. Pour ce faire, il y a, dans ces thylakoïdes, une paire de chlorophylles si étroitement associées que les électrons peuvent se délocaliser sur chacun des deux cycles porphyrine. L'absorption d'énergie oblige un des électrons à s'éjecter de cette molécule, de sorte qu'il y a formation d'un dimère de chlorophylle porteur d'une charge positive.

De nombreuses autres réactions chimiques se réalisent grâce à la lumière, comme la réponse des cellules photoréceptrices de l'œil, les changements saisonniers pris en charge par les phytochromes des plantes, ou encore la formation de l'image latente sur un film photographique.

Certaines molécules présentent une structure particulière, qui fait que l'absorption d'un photon (et donc d'énergie) ne peut se dissiper via des processus non radiatifs parce que la structure moléculaire reste stable. De telles molécules cherchent plutôt à évacuer leur énergie excédentaire en émettant un photon de lumière. Parmi les molécules concernées par un tel effet, on retrouve souvent des cycles aromatiques comme dans le cas d'un acide aminé tel que le tryptophane, avec sa chaîne latérale particulière. Dans ces structures cycliques rigides, les liaisons sont moins aptes à perdre de l'énergie par relaxation vibrationnelle. Inévitablement, la lumière émise par de telles molécules doit être caractérisée par une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière absorbée, de sorte que celles-ci donnent lieu à deux types de spectres : un spectre d'absorption et un spectre d'émission. L'émission par fluorescence est beaucoup plus difficile à rendre quantitative, parce que la fluorescence est bien plus sensible que l'absorption à divers facteurs environnementaux. De ce fait, la technique ne présente, du point de vue analytique, qu'un intérêt restreint. La description des concepts liés à l'émission par fluorescence dépasse le cadre de cet ouvrage. Le lecteur trouvera une introduction très pédagogique d'un tel sujet dans le livre « *Physical Biochemistry* » de Freifelder.

Résumé

La lumière, qui correspond à un espace assez restreint du spectre électromagnétique, est importante pour les organismes vivants. Elle peut être considérée à la fois comme une onde et comme des quanta discrets qu'on appelle des photons. L'énergie véhiculée par

un photon est inversement proportionnelle à la longueur d'onde de la lumière. L'absorption d'une énergie lumineuse dépend de la structure électronique de la molécule, l'absorption ayant pour effet de promouvoir des électrons vers des orbitales antiliantes inoccupées. Ladite absorption de lumière doit correspondre, du point de vue énergétique, à ce qui est exactement nécessaire pour qu'un électron saute d'une orbitale liante ou non liante vers une orbitale antiliante. Les molécules qui possèdent des doubles liaisons conjuguées présentent une barrière énergétique plus basse pour qu'un électron saute vers une orbitale antiliante. De tels composés absorberont donc une lumière de plus grande longueur d'onde. Il existe une loi, dite de Beer-Lambert, qui établit une relation entre l'absorption lumineuse et la concentration, de sorte qu'il est possible d'estimer quantitativement la concentration d'une molécule en solution, directement ou par colorimétrie. L'absorption lumineuse se mesure à l'aide d'un spectrophotomètre. La lumière absorbée peut se dissiper selon un processus non radiatif, par transfert en résonance de l'énergie, par la réalisation d'une réaction chimique ou encore par fluorescence.

Ouvrages de référence

- Freifelder, D. (1982), *Physical Biochemistry-Applications to Biochemistry and Molecular Biology*, chapitres 14 et 15, W.H. Freeman, San Francisco.
 Harris, D.A. et Bashford, C.L. (1985), *Spectrophotometry and Spectrofluorimetry—A Practical Approach*, IRL Press, Oxford.
 Holme, D.J. et Peck, H. (1998), *Analytical Biochemistry*, chapitre 2, Longman, Chicago, New York.

Questions d'auto-évaluation

Question 17.7 Trois composés sont présentés dans la figure 17.16. Lequel, selon vous, est censé absorber à la plus grande longueur d'onde et lequel à la plus petite.

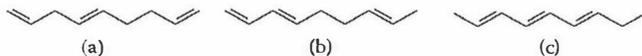


Figure 17.16 Trois molécules contenant des doubles liaisons.

- Question 17.8** Une solution 0,3 M d'une molécule particulière donne lieu à une absorbance de 0,3 à 475 nm. Le trajet optique de la cuvette est de 1 cm. Calculer le coefficient d'extinction molaire de cette molécule à 475 nm.
- Question 17.9** Décrire le rôle exercé par les parties suivantes d'un spectrophotomètre à simple faisceau: (a) prisme réflecteur, (b) cellule photoélectrique et (c) fente variable.

Appendice

Démonstrations des équations

Démonstration 6.1 :

La relation existant entre pK_a , pK_b et pK_{eau}

Dans le chapitre 6, nous avons vu que :

$$K_a K_b = K_{eau}$$

En prenant le logarithme des deux membres en base 10, ceci donne :

$$\log_{10} K_a + \log_{10} K_b = \log_{10} K_{eau}$$

On multiplie ensuite les deux membres par -1 , d'où

$$-\log_{10} K_a - \log_{10} K_b = -\log_{10} K_{eau}$$

Comme :

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

$$pK_b = -\log_{10} K_b$$

et

$$pK_{eau} = -\log_{10} K_{eau}$$

$$pK_a + pK_b = pK_{eau} = 14$$

Démonstration 6.2 : le pH des solutions d'acides forts

Un acide fort est un acide qui se trouve complètement dissocié en solution :



Chaque molécule d'acide produit, lors de sa dissociation, un ion hydrogène. La concentration de ces ions hydrogène est donc identique à la concentration C de l'acide mis en solution.

Par définition,

$$pH = -\log_{10}[H_3O^+]$$

Voilà pourquoi, pour un acide fort,

$$pH = -\log_{10} C$$

Démonstration 6.3: le pH des solutions de bases fortes

Une base forte est une base qui se trouve complètement dissociée en solution:



Chaque molécule de base produit, lors de sa dissociation, un ion hydroxyde. La concentration de ces ions hydroxyde est donc identique à la concentration C de la base mise en solution.

Par définition,

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log_{10}[\text{OH}^-] \\ \text{pOH} &= -\log_{10} C \end{aligned}$$

Comme

$$\begin{aligned} \text{pH} + \text{pOH} &= \text{p}K_{\text{eau}} \\ \text{pOH} &= \text{p}K_{\text{eau}} - \text{pH} \end{aligned}$$

Dès lors,

$$\begin{aligned} \text{p}K_{\text{eau}} - \text{pH} &= -\log_{10} C \\ \text{pH} &= \text{p}K_{\text{eau}} + \log_{10} C \end{aligned}$$

Démonstration 6.4: le pH des solutions d'acides faibles

Les acides faibles ne se dissocient que partiellement dans l'eau:



Cet équilibre est régi par la constante de dissociation de l'acide, K_a .

On a donc, pour un acide faible:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Lors de la dissociation de l'acide, pour chaque ion hydrogène qui est produit, il apparaît nécessairement l'anion correspondant, de sorte qu'on doit avoir:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$$

On a alors:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}]}$$

Dès lors,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a[\text{HA}])^{1/2}$$

Et, étant donné que l'acide n'est que faiblement dissocié,

$$\begin{aligned} [\text{HA}] &\approx C \\ \text{pH} &= -\log_{10}(K_a C)^{1/2} \\ &= \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log_{10} C \end{aligned}$$

Démonstration 6.5: le pH des solutions de bases faibles

Dans le cas de bases faibles, on a :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

En raisonnant de manière comparable à la démonstration 6.4, on obtient :

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= [\text{BH}^+] \\ [\text{B}] &\approx C \\ K_b &= \frac{[\text{OH}^-]^2}{C} \\ [\text{OH}^-] &= (K_b C)^{1/2} \\ \text{pOH} &= \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log_{10} C \\ \text{pOH} &= \text{p}K_{\text{eau}} - \text{pH} \\ \text{p}K_{\text{eau}} - \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log_{10} C \\ \text{pH} &= \text{p}K_{\text{eau}} - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log_{10} C \end{aligned} \quad (\text{A } 6.1)$$

Dans certains cas (de plus en plus fréquents), on donne pour les bases aussi des valeurs de $\text{p}K_a^1$.

Comme

$$\begin{aligned} \text{p}K_a + \text{p}K_b &= \text{p}K_{\text{eau}} \\ \text{p}K_b &= \text{p}K_{\text{eau}} - \text{p}K_a \end{aligned}$$

En substituant ceci dans l'équation A 6.1, on obtient :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{\text{eau}} - \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{eau}} - \text{p}K_a) + \frac{1}{2} \log_{10} C \\ &= \text{p}K_{\text{eau}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{eau}} + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log_{10} C \\ \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{eau}} + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log_{10} C \end{aligned}$$

Démonstration 6.6: le pH des solutions de sels d'acides faibles et de bases fortes

L'anion issu de l'acide faible subit une hydrolyse par l'eau :



Le K_b de cette réaction correspond à l'équation :

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Étant donné que, d'après l'équation de la réaction,

$$[\text{OH}^-] = [\text{HA}]$$

on peut écrire :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{A}^-]}$$

.....
1. Et il s'agit du $\text{p}K_a$ relatif à l'acide conjugué de ladite base, *N.d.Tr.*

Si le degré d'hydrolyse est faible (c'est-à-dire si K_b est petit), on peut alors assimiler $[A^-]$ à la concentration C du sel introduit à l'origine dans la solution:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}$$

$$[\text{OH}^-] = (K_b C)^{1/2}$$

Et comme

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

on a:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{eau}}}{(K_b C)^{1/2}}$$

$$-\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log_{10} \frac{K_{\text{eau}}}{(K_b C)^{1/2}}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} K_{\text{eau}} - (-\log_{10} (K_b C)^{1/2})$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{eau}} - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log_{10} C$$

En fait, dans le cas de l'acide faible parental, seule la valeur du $\text{p}K_a$ est donnée dans les tables. De ce fait, il est plus commode d'employer la formule:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{eau}} + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log_{10} C$$

Démonstration 6.7: le pH des solutions de sels de bases faibles et d'acides forts

Le cation issu de la base faible subit une hydrolyse par l'eau:



Cette solution est donc acide, avec

$$K_a = \frac{[\text{BOH}][\text{H}^+]}{[\text{B}^+]}$$

Étant donné que, d'après l'équation de la réaction,

$$[\text{H}^+] = [\text{BOH}]$$

on peut écrire:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{B}^+]}$$

Si le degré d'hydrolyse est faible (c'est-à-dire si K_a est petit), on peut alors assimiler $[\text{B}^+]$ à la concentration C du sel introduit à l'origine dans la solution:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C}$$

Dès lors,

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= (K_a C)^{1/2} \\ -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] &= -\log_{10}(K_a C)^{1/2} \\ \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log_{10} C \end{aligned}$$

Si on ne dispose que de valeurs de $\text{p}K_b$ relatives à la base parentale du sel, on peut alors employer directement l'équation équivalente suivante :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{eau}} - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log_{10} C$$

Démonstration 6.8: le pH des mélanges tampons

Dans un mélange tampon préparé à partir d'un acide faible et d'un de ses sels (avec une base forte), la concentration de l'anion dérivé de l'acide faible sera pratiquement égale à la concentration du sel introduit, étant donné que la dissociation de l'acide est tout à fait négligeable :

$$[\text{A}^-] = [\text{sel}]_0$$

où $[\text{sel}]_0$ correspond à la concentration du sel introduit au départ.

De même, la concentration de l'acide non dissocié sera quasiment égale à la concentration de l'acide mis en solution :

$$[\text{HA}] = [\text{acide}]_0$$

où $[\text{acide}]_0$ correspond à la concentration de l'acide introduit au départ.

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \\ &= \frac{[\text{sel}]_0 [\text{H}^+]}{[\text{acide}]_0} \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{acide}]_0}{[\text{sel}]_0}$$

ou encore

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{sel}]_0}{[\text{acide}]_0}$$

Dans le cas des mélanges tampons préparés à partir d'une base faible et d'un de ses sels (avec un acide fort), une démarche analogue aboutit à l'établissement de la formule suivante :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{base}]_0}{[\text{sel}]_0}$$

Ces deux équations peuvent être combinées de manière à ne retenir que la formule générale suivante :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{espèce déprotonnée}]_0}{[\text{espèce protonnée}]_0}$$

Démonstration 13.1 : la relation existant entre l'énergie libre et le potentiel de réduction

Il s'agit ici de démontrer l'équation suivante :

$$\Delta G^0 = -n\Delta E^0 F \quad (\text{D } 13.1)$$

La quantité de travail (w) qu'une mole de réactifs et produits peuvent exécuter est équivalente à l'énergie libre que l'on peut obtenir du système, ou

$$\Delta G^0 = w$$

Dans le cas d'une réaction qui transfère n moles d'électrons à une différence de potentiel électrochimique ΔE , la quantité de travail que l'on peut obtenir est

$$w = -n\Delta E^0 F$$

où F est la constante de Faraday ($96.485 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). La constante F résulte du calcul de la charge électrique d'une mole d'électrons. Enfin, comme $\Delta G^0 = w$, $\Delta G^0 = -n\Delta E^0 F$.

Démonstration 13.2 : l'équation de Nernst

Cette démonstration débute avec l'équation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2,3RT \log_{10} \frac{[P]^p}{[S]^s} \quad (\text{D } 13.2)$$

pour la réaction $sS \rightleftharpoons pP$. L'équation D 13.1 peut être convertie sous la forme suivante :

$$-\frac{\Delta G}{nF} = \Delta E$$

de sorte qu'en divisant l'équation D 13.2 par $-nF$, on peut passer du ΔG au ΔE , comme suit :

$$\frac{\Delta G}{-nF} = \frac{\Delta G^0}{-nF} + \frac{2,3RT}{-nF} \log_{10} \frac{[P]^p}{[S]^s}$$

qui devient

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \log_{10} \frac{[P]^p}{[S]^s} \quad (\text{D } 13.3)$$

Si on prend en considération la réaction « Oxydant + $ne^- \rightarrow$ Réducteur », l'équation D 13.3 devient :

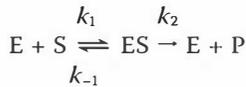
$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \log_{10} \frac{[\text{Réducteur}]}{[\text{Oxydant}]}$$

ce que Nernst a exprimé comme suit :

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log_{10} \frac{[\text{Oxydant}]}{[\text{Réducteur}]}$$

Démonstration 16.1 : l'équation de Michaelis-Menten

Le mécanisme proposé pour expliquer l'action des enzymes est



où E représente l'enzyme, S le substrat, ES le complexe enzyme-substrat et P le produit. Les diverses constantes de vitesse propres aux trois réactions possibles au départ du complexe ES figurent également dans ce schéma. En ce qui concerne la formation du produit P, on peut dire que sa vitesse de formation est donnée par

$$\text{Vitesse de formation du produit P} = k_2[ES]$$

Malheureusement, on ne connaît pas la concentration du complexe enzyme-substrat, de sorte que cette équation est inutilisable. Il faudrait en fait pouvoir remplacer [ES] par quelque autre expression. Le complexe enzyme-substrat est créé par la réaction directe (constante de vitesse k_1) et il est amené à disparaître soit selon la réaction inverse (constante de vitesse k_{-1}), soit en continuant vers la formation du produit P (constante de vitesse k_2). La vitesse nette de production de ES correspond donc à :

$$\text{Vitesse nette de formation de ES} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]$$

Lorsque la réaction va démarrer, il n'y a pas de ES présent. Sa concentration augmente ensuite rapidement dès le début de la réaction. Mais au fur et à mesure que [ES] croît, la vitesse de sa décomposition augmente, que ce soit pour redonner l'enzyme et le substrat, c'est-à-dire revenir à la situation de départ, ou pour fournir le produit voulu et régénérer l'enzyme. À un moment donné, les vitesses de formation et de disparition de ES seront égales. Dès cet instant, la concentration du complexe enzyme-substrat ne variera plus jusqu'à la fin ultime de la réaction. On peut donc raisonnablement considérer que la concentration de ES reste constante durant la majeure partie de la durée de la réaction. C'est ce qu'on appelle **l'hypothèse du régime stationnaire**.

Si on se rallie à cette hypothèse, il s'ensuit alors qu'en régime stationnaire la vitesse nette de formation de ES doit être nulle. Donc,

$$0 = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]$$

Ici, [E] est la concentration de l'enzyme libre. À nouveau, il s'agit d'un paramètre dont nous ignorons la valeur, de sorte que cette équation, comme telle, n'est toujours pas utilisable. Ce que l'on connaît, c'est la concentration totale $[E]_0$ de l'enzyme mis en œuvre, et il se fait que

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

$$\begin{aligned} 0 &= k_1([E]_0 - [ES])[S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \\ &= k_1[E]_0[S] - k_1[ES][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] \end{aligned}$$

Après réarrangement, on obtient

$$\begin{aligned} k_1[E]_0[S] &= k_1[ES][S] + k_{-1}[ES] + k_2[ES] \\ &= (k_1[S] + k_{-1} + k_2) [ES] \end{aligned}$$

Après un nouveau réarrangement, on a :

$$[ES] = \frac{k_1 [E]_0 [S]}{(k_{-1} + k_2 + k_1 [S])}$$

On peut à présent introduire cette expression de $[ES]$ dans l'équation exprimant la vitesse de formation du produit P :

$$\text{Vitesse de formation du produit P} = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]}$$

En divisant le numérateur et le dénominateur par k_1 , on obtient :

$$\begin{aligned} \text{Vitesse de formation du produit P} &= \frac{k_2 [E]_0 [S]}{\left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]\right)} \\ &= \frac{k_2 [E]_0 [S]}{(K_M + [S])} \end{aligned}$$

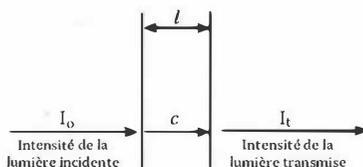
où $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ est représenté par K_M

La vitesse maximale sera atteinte lorsque l'enzyme sera complètement saturée par le substrat. À ce moment, $k_2[E]_0$ aura atteint son maximum, V_{\max} , de sorte que l'équation devient :

$$\text{Vitesse de formation du produit P} = \frac{V_{\max} [S]}{(K_M + [S])}$$

Démonstration 17.1 : la loi de Beer-Lambert

Imaginons une solution contenant une molécule à la concentration c . La solution de ladite molécule, censée absorber un rayonnement lumineux, est placée dans une cellule transparente dont le trajet optique est égal à l .



La lumière qui pénètre dans la cellule a une intensité I_0 , tandis que la lumière qui émerge de la cellule a une intensité I_t , étant entendu qu'une certaine partie de celle-ci a été absorbée par les molécules se trouvant dans la cuvette.

Examinons de plus près l'absorption des photons de lumière par le chromophore (composé coloré) se trouvant en solution. Le nombre de photons absorbés doit être proportionnel au nombre (n) de molécules de chromophores que le trajet lumineux rencontre, multiplié par la probabilité (p) que chaque molécule absorbe un photon. Or, le nombre de photons absorbés est lui-même proportionnel à l'énergie (et donc à

l'intensité de la lumière transmise) et, par ailleurs, pour un composé donné, dans un environnement déterminé, à une longueur d'onde précise, ce nombre sera directement proportionnel à la concentration de la solution. On peut exprimer toutes ces exigences sous la forme de l'équation suivante:

$$dI = -kcdl$$

Ceci peut être réarrangé pour donner

$$\frac{dI}{I} = -kcdl$$

où k est une constante, dI est la variation de l'intensité lumineuse lors d'un trajet optique infinitésimalement petit (dl) au travers de l'échantillon. Le signe négatif indique que l'intensité de la lumière transmise diminue lorsque l'épaisseur traversée augmente. La lumière absorbée pour n'importe quelle épaisseur d'échantillon peut être calculée en intégrant les deux côtés de cette équation:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -kc \int_0^l dl$$

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\epsilon'cl}$$

où ϵ' est une nouvelle constante qui prend en considération la nature de la molécule et du milieu.

En prenant le logarithme népérien des deux membres, il vient

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -\epsilon'cl$$

Après réarrangement,

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = +\epsilon'cl$$

ou encore

$$\log_{10} \frac{I_0}{I_t} = +\epsilon cl$$

où la constante ϵ' se transforme en ϵ , l'absorptivité molaire, pour tenir compte du changement de la base logarithmique.

En remplaçant $\log_{10} \frac{I_0}{I_t}$ par A , on obtient la loi de Beer-Lambert.



Index

A

Absorption de la lumière: 272, 275
Absorptivité molaire: 277
Acide acétylsalicylique: 136
Acide ascorbique: 214
Acide *cis*-butènedioïque: 165
Acide citrique: 124, 131
Acide conjugué: 77
Acide de Lewis: 174, 176, 192, 233
Acide éthanoïque (acide acétique): 122
Acide fumarique: 165
Acide lipoïque: 201, 204
Acide maléique: 165
Acide malique: 215
Acide méthanoïque (acide formique): 122
Acide oxaloacétique: 215
Acide pantothénique: 119
Acide phosphatidique: 209
Acide phosphorique: 205
Acide propanoïque (acide propionique): 122
Acide pyrophosphorique: 206
Acide pyruvique: 245
Acide sulfureux: 199
Acide sulfurique: 199, 200
Acide *trans*-butènedioïque: 165
Acides: 75-76
Acides carboxyliques: 122, 175
Acides faibles: 77, 80, 123, 284
Acides forts: 76, 283
Acides gras: 131, 134, 204
Acides gras insaturés: 132-133
Acides nucléiques: 157
Aconitase: 181
Addition électrophile: 180-182
Addition nucléophile: 186
Addition-élimination nucléophile: 186
Adénine: 156, 208
Adénosine diphosphate: 61
Adénosine triphosphate: 119
ADN: 197, 208-210
Agents tensioactifs: 71
Alcane(s): 110, 175

Alcène(s): 114, 175
Alcool coniférylique: 191
Alcool(s): 116, 175
Aldéhyde(s): 120, 175
Aldose(s): 139-140, 142
Aldotétraoses: 168-169
Amine(s): 125, 175
AMP cyclique: 157, 208
Anhydrase carbonique: 264
Anion: 40
Anion intermédiaire: 183
Anomère α : 144
Anomère β : 144
Anthracène: 155
Antioxydants: 214
Arginine: 188
ARN: 197, 207-209
Atomes: 1-2
ATP: 157, 197, 208-210, 241

B

Bandes d'absorption: 274
Base conjuguée: 77
Base de Lewis: 174, 176, 180, 192
Bases: 75-76
Bases faibles: 77, 80, 285
Bases fortes: 76, 284
Benzène: 149-150, 152
Biochimie: 173
Biosynthèse de la lignine: 191
Biosynthèses: 191-192
Biotine: 200
Bleu de bromothymol: 88
Bombe calorimétrique: 243
But-2-ène: 164, 184
Butan-1-ol: 161
Butan-2-ol: 161
Butane: 111, 159
Butanol: 173
Butène: 115
Butyle: 113

C

Cahn, Ingold et Prelog: 167
 Calcium: 230, 236
 Calculs rénaux: 205
 Calorimètre: 243-244
 Calorimétrie: 243
 Carbanion: 184, 193
 Carbocation(s): 183, 193
 Carboxypeptidase: 233-234
 Catalyse: 261
 Catalyse enzymatique: 262
 Catalyseurs: 261
 Cation: 40
 Cellobiose: 146, 147
 Centre électrophile: 174
 Centre nucléophile: 174
 Cétone(s): 120, 175
 Cétose(s): 139-140, 142
 Chaleur d'hydrogénation: 150
 Chimie organique: 107, 173
 Chiral: 165
 Chiralité: 142
 Chlorophylles: 272, 276
 Chondroïtine-sulfate: 200
 Chromophores: 280
 Chymotrypsine: 187, 188
 Cinétique chimique: 53
 Cinétiques des réactions enzymatiques: 263
 Cinnamate: 185
 Cires: 137
Cis-aconitate: 181-182
Cis-but-2-ène: 164
Cis: 164, 184
 Citrate: 181-182
 Coenzyme A: 119, 201
 Collagène: 205
 Colorimétrie: 275
 Combustibles fossiles: 107
 Complexe enzyme-substrat: 262-263, 289
 Complexe(s): 226, 229
 Composés aromatiques: 149
 Composés aromatiques bioactifs: 154
 Composés insaturés: 115
 Composés organiques: 110
 Condensation aldolique: 192-193
 Configuration absolue: 167
 Configuration électronique: 9, 14, 19, 150, 197
 Conjugaison: 153
 Connexité: 163
 Constante d'Avogadro: 3

Constante d'équilibre: 60, 255
 Constante de Michaelis: 263
 Constante de Planck: 271
 Constante de vitesse: 54
 Couche électronique: 9
 Cycle aromatique: 153
 Cycle de Calvin: 193
 Cycle de Krebs: 115, 122, 124, 181-182, 215, 245
 Cycle de l'acide citrique: 115, 119, 215, 245
 Cycle du carbone: 109
 Cycle du soufre: 202
 Cycle porphyrine: 227
 Cyclohexène: 150
 Cystéine: 118, 201
 Cystéine-protéase: 187-189
 Cystine: 118
 Cytosine: 208

D

Décarboxylation oxydative: 204
 Délocalisation: 153
 Demi-réactions: 215
 Demi-réactions redox: 217
 Déplétion de la couche d'ozone: 190
 Déshydratation: 118
 Déshydrogénation: 115
 Désintégration β : 7
 Désintégration radioactive: 7
 Désoxyribose: 208
 Deuxième principe de la thermodynamique: 248
 Devenir du rayonnement absorbé: 278
 Diacylglycérol: 138
 Diastéro-isomères: 142, 169
 Diéthylamine: 126
 Diffraction des rayons X: 149
 Diffusion: 71, 102
 Diméthylamine: 126
 Dissipation d'énergie: 279

E

Eau: 65
 Eau à l'état de glace: 65
 Eau à l'état liquide: 66
 EDTA: 228
 Effet hydrophobe: 49
 Effusion: 102
 Électrode à hydrogène: 217
 Électronégativité(s): 8, 42
 Électrons: 1, 4

Électrophile: 174, 177, 194
 Éléments: 1
 Élimination: 183-186
 Élimination *anti*: 183
 Élimination concertée: 183-185
 Énantiomères: 142, 166-167
 Endoprotéase: 188
 Endothermiques: 243
 Énergie: 241
 Énergie d'activation: 258, 260-261
 Énergie de la liaison: 17-18
 Énergie de résonance: 153
 Énergie de stabilisation: 153
 Énergie interne: 242
 Énergie libre: 219, 250
 Énergie libre d'hydrolyse: 210
 Énergie vibrationnelle: 279
 Enthalpie: 242-243
 Enthalpies de formation: 246
 Entropie: 249
 Enzymes: 233
 Équation d'Arrhenius: 259
 Équation de Michaelis-Menten: 263, 289
 Équation de Nernst: 220, 288
 Équations de vitesse: 54
 Équilibre: 59
 Équilibres chimiques: 255
 Érythroïse: 168-169
 Ester(s): 135, 175, 204
 Esters du glycérol: 137
 Esters phosphoriques: 206
 État de transition: 179-180, 182
 Éthanal: 121, 175
 Éthane: 111
 Éthanol: 116
 Éthène: 115
 Éthylamine: 126
 Éthyle: 113
 Exothermiques: 243

F

FAD: 157-158, 190-191
 FADH₂: 157-158, 190-191
 Fer: 235
 Fluorescence: 278, 280
 Flux électronique: 218
 Forces de dipôle à dipôle: 44
 Forces de van der Waals: 47-48
 Forme géométrique: 229
 Forme intégrée de l'équation de vitesse d'ordre deux: 57

Forme intégrée de l'équation de vitesse d'ordre un: 56
 Forme intégrée de l'équation de vitesse d'ordre zéro: 55
 Formes intégrées des équations de vitesse: 54
 Formule de Henderson-Hasselbalch: 85-86, 287
 Formule de structure: 112
 Formule générale: 111
 Formule moléculaire: 112
 Formules des molécules: 23
 Fraction molaire: 100
 Fréquence: 267, 270
 Fructose-1,6-diphosphate: 193
 Fructose-1,6-diphosphate-aldolase: 193
 Fumarate: 181, 191
 Furanne: 155
 Furannose: 144

G

Gaz: 93
 Géométries des molécules: 21
 Gluconéogenèse: 193, 207
 Glucose: 245, 256
 Glucose-oxydase: 262
 Glutathion: 201, 204
 Glycéraldéhyde: 166
 Glycéraldéhyde-3-phosphate: 193
 Glycogène: 180
 Glycogène-phosphorylase: 208
 Glycolyse: 119, 193, 207
 Glycosaminoglycans: 200
 Glycosidase: 179-180
 GMP cyclique: 208
 Gradient de concentration: 71
 Groupe fonctionnel: 115
 Groupe prosthétique: 231, 235
 Groupes alkyle: 110, 112, 175
 Groupes fonctionnels: 173
 Guanine: 208

H

Halogénure d'alkyle: 175
 Hème: 231, 235
 Hémérythrine: 232
 Hémiacétals: 138, 143
 Hémicétals: 138, 143
 Hémocyanine: 232
 Hémoglobine: 50, 232
 Henderson-Hasselbalch: 85-86, 287

Héparine-sulfate: 201
 Histidine: 50, 227, 232
 Hormones: 193
 Hückel: 154
 Hybridation: 33
 Hybrides sp^3 : 34
 Hydratation: 115
 Hydrolyse: 82, 188
 Hydrolyse basique: 186
 Hydrolyse d'un peptide: 186
 Hydrolyse du glycogène: 179
 Hydroxyapatite: 205
 Hypothèse du régime stationnaire: 289

I

Image spéculaire: 166
 Indane: 155
 Indicateurs: 88
 Indice d'iode: 182
 Indole: 155
 Insuline: 119
 Intermédiaire tétraédrique: 186, 189
 Inversion de configuration: 179
 Ionisation de l'eau: 75
 Ions hydrogène: 75
 Isocitrate: 181-182
 Isomère: 158
 Isomère de chaîne: 159
 Isomère de position: 160
 Isomères *cis* et *trans*: 164
 Isomères cycliques: 162
 Isomères géométriques: 164-165
 Isomères optiques: 166
 Isomérisation de chaîne: 158-159
 Isomérisation de groupe fonctionnel: 158, 160
 Isomérisation de position: 158
 Isomérisation de structure: 158
 Isomérisation géométrique: 164
 Isomérisation optique: 165-166
 Isomérisation: 149, 158
 Isotopes: 5, 7

K

K_a : 77-78
 K_b : 77-78
 Kekulé: 153
 Kératine-sulfate: 201
 Kératine: 119

L

Liaison covalente: 42
 Liaison hydrogène: 45-46
 Liaison ionique: 40
 Liaison phosphoanhydride: 206
 Liaison pi (π): 30
 Liaison sigma (σ): 29
 Liaisons coordinatives: 49-50
 Liaisons covalentes: 17, 19, 27, 39
 Liaisons glycosidiques: 145
 Liaisons hydrogènes: 39
 Liaisons ioniques: 39
 Liaisons peptidiques: 123
 Ligand(s): 49, 226-227
 Ligands bidentés: 228
 Lignine: 194
 Lipides stéroïdiens: 193
 Loi de Beer-Lambert: 275-277, 290-291
 Loi de Boyle et Mariotte: 96
 Loi de Charles: 96
 Loi de Dalton: 100
 Loi de Gay-Lussac: 96
 Loi de Graham: 102
 Loi de Hess: 244, 246
 Loi générale des gaz parfaits: 96
 Longueur d'onde: 267, 268
 Longueur de la liaison: 17-18
 Lycopène: 273-274
 Lysine: 188

M

Magnésium: 230
 Malate: 181
 Maltose: 146-147
 Manganisme: 237
 Manomètre: 94
 Masse atomique relative: 3
 Masse atomique: 3
 Masses molaires: 68
 Mécanisme concerté: 185
 Mécanismes d'élimination: 183
 Mécanismes réactionnels: 173, 177
 Mélanges tampons: 84-85, 206, 287
 Membranes semi-perméables: 72
 Mercure: 237-238
 Mesure de l'énergie: 242
 Mesure des pressions: 94
 Métabolisme énergétique: 209
 Métaux: 233
 Métaux alcalino-terreux: 230
 Métaux alcalins: 230

Métaux de transition : 231
 Métaux en biologie : 225
 Méthanal : 121
 Méthane : 111
 Méthanol : 116
 Méthionine : 201
 Méthylamine : 126
 Méthyle : 113
 Méthylorange : 88
 Méthylpropane : 159
 Milieu extérieur : 249
 Molarité : 69
 Mole : 67
 Molécule d'eau : 65
 Molécule d'oxygène : 32
 Monostéarate de glycérol : 137
 Myoglobine : 227, 232

N

NAD : 157
 NAD⁺ : 157
 NADH : 157, 277
 Naphtalène : 155
 Neutrons : 4
 Nombre d'avogadro : 67
 Nombre d'oxydation : 23
 Nombre de masse : 5
 Nombres d'oxydation : 19
 Nomenclature Δ : 132, 134
 Nomenclature *Z,E* : 165
 Notation oméga, ω : 132
 Noyau : 4
 Nucléophile : 174, 177
 Numéro atomique : 4, 5

O

Oligoéléments : 3, 225
 Ondes lumineuses : 267
 Orbitale moléculaire antiliante : 28
 Orbitale moléculaire liante : 28
 Orbitale moléculaire π : 31
 Orbitale moléculaire σ : 29
 Orbitale *p* : 12
 Orbitale *s* : 12
 Orbitales : 4
 Orbitales atomiques : 11, 13, 151
 Orbitales *d* : 12
 Orbitales hybrides : 151
 Orbitales moléculaires hybrides : 33
 Orbitales moléculaires : 27
 Ordre global de la réaction : 54
 Ordres de réaction : 54

Oses : 139
 Osmose : 71
 Oxydation : 214
 Ozone : 189

P

Paire libre d'électrons : 35
 Paires électroniques : 176
 Papaïne : 188-189
 Particule β : 7
 Particules α : 8
 Particules subatomiques : 4, 5
 Pentane : 111, 160
 Peptidase : 186
 pH : 79-81, 83, 283-287
 Phénolphtaléine : 88
 Phénylalanine : 185
 Phénylalanine-ammoniac-lyase : 185
 Phosphates : 205
 Phosphatidyléthanolamine : 209
 Phospholipides : 208-209
 Phosphore : 197-198
 Photons : 271
 Polarisation(s) : 43, 47-48
 Polyphosphates : 205-206
 Potassium : 230, 236
 Potentiel de membrane : 235
 Potentiels standard de réduction : 204, 217-219, 235
 Premier principe de la thermodynamique : 241
 Pression partielle : 100
 Pression : 93
 Principe d'exclusion de Pauli : 12
 Processus redox : 214
 Produit racémique : 179
 Projection de Haworth : 144
 Projections de Fischer : 138, 141-142
 Propan-1-ol : 160, 162
 Propan-2-ol : 160, 162
 Propanal : 121, 160
 Propane-1,2-diol : 168
 Propane : 111
 Propanol : 116
 Propanone : 121, 160
 Propène : 115, 175
 Propylamine : 126
 Propyle : 113
 Protons : 4
 Purines : 156
 Pyrannose : 144
 Pyridine : 154
 Pyrophosphate de diméthylallyle : 194

Pyrophosphates: 205
 Pyrophosphates allyliques: 193
 Pyrrole: 154

Q

Quanta: 270

R

Radical libre: 177, 190
 Rayons γ : 8
 Réaction électrophile: 177
 Réaction nucléophile: 177
 Réactions chimiques: 53
 Réactions d'ordre deux: 56
 Réactions d'ordre un: 56
 Réactions d'ordre zéro: 55
 Réactions d'oxydation: 213
 Réactions de pseudo-ordre un: 58
 Réactions de réduction: 213
 Réactions radicalaires: 177, 189
 Réactions réversibles: 59
 Recouvrement latéral: 152-153
 Réduction: 214
 Règle de Hund: 14
 Règle de l'octet: 14
 Résonance: 204
 Respiration aérobie: 251
 Respiration anaérobie: 246
 Riboflavine: 158, 190
 Ribonucléase: 119
 Ribose: 207
 Rouge d'alizarine: 88
 Rouge de crésol: 88
 Rouge de méthyle: 88

S

S-Adénosyl-méthionine: 201
 Saccharose: 145-147
 Saponification: 186
 Saturnisme: 238
 Sels: 82, 285-286
 Série D: 167
 Série homologue: 111
 Série L: 167
 Sérine-protéase: 187-188
 Site actif: 262
 Sites réactionnels: 173, 175
 Sodium: 230, 236
 Solubilité des gaz: 101
 Soluté: 66

Solution(s): 66
 Solutions colloïdales: 70
 Solvant: 66
 Solvatation: 46
 Sorbitol: 145
 Soufre: 197-199
 Spectre électromagnétique: 267, 272
 Spectres d'absorption: 272
 Spectrophotomètre: 277
 Spectrophotomètre UV-visible: 278
 Spin: 12
 Stabilisation par résonance: 136, 205
 Stéréo-isomères: 142
 Stéréo-isomérisation: 163
 Structure des atomes: 4
 Structure électronique: 9
 Substitution électrophile: 193
 Substitution nucléophile bimoléculaire: 178-179
 Substitution nucléophile unimoléculaire: 179
 Substrat: 262
 Succinate-déshydrogénase: 191
 Succinate: 191
 Sucrosité: 145
 Sulfanilamide: 202
 Sulfate(s): 199-200, 202
 Sulfite(s): 199, 202
 Surfactants: 71
 Symbole: 1
Syn et *anti*: 164
 Synthèse des acides gras: 185
 Système: 249
 Système *R,S*: 167

T

Tableau périodique: 8
 Tampon: 205
 Tautomère: 163
 Tautomérie: 163
 Tautomérie céto-aldéhydrique: 163
 Tautomérie céto-énolique: 163
 Terpènes: 193
 Test de Bénédicte: 146
 Test de Fehling: 146
 Théorie acido-basique de Lewis: 174
 Théorie de la liaison de valence: 18
 Théorie des orbitales moléculaires: 29
 Théorie quantique: 270
 Thiamine: 202
 Thioester(s): 187-189, 203-204
 Thioguanine: 202
 Thiol(s): 118, 203

Thréose: 168-169
Thymine: 208
Titrages: 88
Tocophérol: 214
Toxicité des métaux: 236
Traceur: 7
Trans-but-2-ène: 164
Trans: 164, 184
Transmutation: 7
Transpeptidase: 186
Transporteurs d'oxygène: 231
Transporteurs de charges: 234
Triacylglycérol(s): 137-138
Triglycérides: 137
Triméthylamine: 126
Tryptophane: 156
Tyrosine: 156

U

Unités d'énergie: 242
Uracile: 208

V

Valence: 23-24, 197
Vitamine B₅: 119
Vitamine B₁₂: 233
Vitamine C: 214
Vitamine E: 214
Vitesses de réactions: 53, 259
Voie shikimique: 184

Z

Zinc: 233, 236
Zones de virage: 88

Table des matières

Préface	V
1 Éléments, atomes et électrons	1
1.1 Introduction	1
1.2 Matière et éléments	1
1.3 Les atomes	2
1.4 La structure des atomes	4
1.5 Les isotopes	7
1.6 Le tableau périodique des éléments	8
1.7 La structure électronique des atomes	9
Résumé	16
Ouvrages de référence	16
Questions d'auto-évaluation	16
2 Formation de molécules par établissement de liaisons covalentes	17
2.1 Introduction	17
2.2 Interactions entre atomes	17
2.3 Les liaisons covalentes résultent de la mise en commun d'électrons de la couche de valence	18
2.4 Formules des composés	23
2.5 La formation de liaisons covalentes par combinaison d'orbitales atomiques	27
2.6 La liaison sigma, conséquence d'un recouvrement simple	29
2.7 La liaison pi, conséquence d'un recouvrement double	30
2.8 Molécules contenant à la fois des liaisons σ et des liaisons π	31
2.9 Existence d'orbitales moléculaires hybrides	33
Résumé	36
Questions d'auto-évaluation	36
3 Forces intra- et intermoléculaires	39
3.1 Introduction	39
3.2 Les liaisons ioniques	39
3.3 Liaisons covalentes polaires	42
3.4 Les forces de dipôle à dipôle	44
3.5 La liaison hydrogène	45
3.6 Les forces de van der Waals	47
3.7 L'effet hydrophobe	49
3.8 Liaisons coordinatives	49
Résumé	51
Questions d'auto-évaluation	51

4	Les réactions chimiques	53
4.1	Introduction	53
4.2	Notions de cinétique chimique	53
4.3	Les paramètres qui conditionnent les vitesses des réactions	53
4.4	Les équations de vitesse	54
4.5	Formes intégrées des équations de vitesse	54
4.6	Les réactions d'ordre zéro	55
4.7	Forme intégrée de l'équation de vitesse d'ordre zéro	55
4.8	Les réactions d'ordre un	56
4.9	Forme intégrée de l'équation de vitesse d'ordre un	56
4.10	Les réactions d'ordre deux	56
4.11	Formes intégrées des équations de vitesse d'ordre deux	57
4.12	Réactions de pseudo-ordre un	58
4.13	Réactions réversibles	59
4.14	La notion d'équilibre	59
	Résumé	62
	Ouvrages de référence	63
	Questions d'auto-évaluation	63
5	L'eau	65
5.1	Introduction	65
5.2	La molécule d'eau	65
5.3	L'eau à l'état de glace	65
5.4	L'eau à l'état liquide	66
5.5	Les solutions	66
5.6	La notion de mole	67
5.7	Comment calculer les masses molaires	68
5.8	La molarité	69
5.9	Solutions colloïdales	70
5.10	Diffusion et osmose	71
	Résumé	72
	Ouvrage de référence	73
	Questions d'auto-évaluation	73
6	Acides, bases et mélanges tampons	75
6.1	Introduction	75
6.2	L'ionisation de l'eau	75
6.3	Les ions hydrogène	75
6.4	Acides et bases	76
6.5	Acides forts et bases fortes	76
6.6	Acides faibles et bases faibles	77
6.7	La notion de K_a et K_b	77
6.8	Relation entre K_a et K_b	78
6.9	L'utilisation de pH, pOH, pK_{eau} , pK_a et pK_b	79
6.10	Les solutions d'acides faibles et de bases faibles	80
6.11	Les sels et le phénomène d'hydrolyse	82
6.12	Les mélanges tampons	84
6.13	Le calcul du pH des mélanges tampons	85
6.14	Les indicateurs	88
6.15	Titrages	88

Résumé	90
Ouvrages de référence	90
Questions d'auto-évaluation	90
7 Les gaz	93
7.1 Introduction	93
7.2 La notion de pression	93
7.3 Mesure des pressions	94
7.4 Loi générale des gaz parfaits	96
7.5 La notion de pression partielle	100
7.6 La solubilité des gaz	101
7.7 La diffusion et l'effusion des gaz	102
Résumé	104
Ouvrages de référence	104
Questions d'auto-évaluation	104
8 Composés carbonés aliphatiques	107
8.1 Introduction	107
8.2 Molécules simples à base de carbone	107
8.3 Les composés organiques	110
8.4 Les alcanes et les groupes alkyle	110
8.5 Les alcènes	114
8.6 Les alcools	116
8.7 Les thiols	118
8.8 Les aldéhydes et les cétones	120
8.9 Les acides carboxyliques	122
8.10 Les amines	125
Résumé	128
Ouvrages de référence	128
Questions d'auto-évaluation	128
9 Lipides, glucides et connexions entre des groupes réactionnels	131
9.1 Introduction	131
9.2 Les acides gras	131
9.3 Les esters	135
9.4 Les esters du glycérol	137
9.5 Hémiacétals et hémicétals	138
9.6 Les oses	139
9.7 La chiralité dans les molécules d'oses	142
9.8 Les oses à chaîne droite se cyclisent spontanément	143
9.9 Les hydroxyles des oses peuvent être chimiquement modifiés	145
9.10 Des oses peuvent s'unir l'un à l'autre grâce à des liaisons glycosidiques	145
Résumé	147
Ouvrages de référence	148
Questions d'auto-évaluation	148

10 Composés carbonés aromatiques et isomérie	149
10.1 Introduction	149
10.2 Le benzène	149
10.3 Composés aromatiques bioactifs	154
10.4 L'isomérie	158
10.5 Isomérie de structure	158
10.6 Isomérie de chaîne, de position et de groupe fonctionnel	159
10.7 La tautomérie	163
10.8 Stéréo-isomérie	163
10.9 Isomérie géométrique	164
10.10 Isomérie optique	165
Résumé	169
Ouvrage de référence	170
Questions d'auto-évaluation	170
11 Les mécanismes réactionnels en chimie organique (et en biochimie)	173
11.1 Introduction	173
11.2 Sites réactionnels et groupes fonctionnels	173
11.3 Conventions utilisées pour décrire les mécanismes réactionnels	177
11.4 La substitution nucléophile bimoléculaire	178
11.5 Addition électrophile sur une double liaison non polarisée	180
11.6 Formation d'une double liaison carbone-carbone par élimination	183
11.7 Addition nucléophile sur une double liaison carbonyle, polaire, suivie d'élimination	186
11.8 Les réactions radicalaires	189
11.9 La formation de liaisons carbone-carbone lors des biosynthèses	192
Résumé	194
Ouvrages de référence	195
Questions d'auto-évaluation	195
12 Le soufre et le phosphore	197
12.1 Introduction	197
12.2 La configuration électronique (et la valence) du phosphore et du soufre	197
12.3 Le soufre	199
12.4 Le groupe thiol et les thioesters	203
12.5 Phosphates, pyrophosphates et polyphosphates	205
12.6 Les esters phosphoriques	206
12.7 Le rôle des esters phosphoriques et de l'ATP dans le métabolisme énergétique des cellules	209
Résumé	211
Ouvrages de référence	212
Questions d'auto-évaluation	212

13 Réactions d'oxydation et de réduction	213
13.1 Introduction	213
13.2 Toute oxydation est toujours couplée à une réduction	213
13.3 Les modifications chimiques se produisant lors des processus redox	214
13.4 Décomposition des réactions redox en demi-réactions	215
13.5 La standardisation des demi-réactions redox	217
13.6 Prédiction du sens du flux électronique	218
13.7 Énergie libre et potentiels standard de réduction	219
13.8 Réactions redox et conditions non standard	220
Résumé	222
Ouvrages de référence	222
Questions d'auto-évaluation	222
14 Le rôle des métaux en biologie	225
14.1 Introduction	225
14.2 Propriétés générales des métaux en biologie	225
14.3 Propriétés caractéristiques des métaux alcalins	230
14.4 Les métaux alcalino-terreux	230
14.5 Les métaux de transition	231
14.6 Le rôle des métaux en tant que transporteurs d'oxygène	231
14.7 L'intérêt catalytique de la présence de métaux dans les enzymes	233
14.8 Le rôle des ions métalliques en tant que transporteurs de charges	234
14.9 La toxicité des métaux	236
Résumé	238
Ouvrages de référence	239
Questions d'auto-évaluation	239
15 Énergie	241
15.1 Introduction	241
15.1 Le premier principe de la thermodynamique	241
15.3 Les unités d'énergie	242
15.4 Mesure de l'énergie	242
15.5 L'énergie interne, U , et l'enthalpie, H	242
15.6 La calorimétrie	243
15.7 La loi de Hess	244
15.8 Enthalpies de formation	246
15.9 Le deuxième principe de la thermodynamique	248
15.10 L'énergie libre	250
15.11 Les diverses interactions de ΔH avec $T\Delta S$	250
Résumé	252
Ouvrage de référence	252
Questions d'auto-évaluation	252
16 Les équilibres chimiques	255
16.1 Introduction	255
16.2 Relation entre le ΔG et la constante d'équilibre	255
16.3 L'énergie d'activation	258

16.4	L'effet de la température sur la vitesse des réactions chimiques	259
16.5	L'équation d'Arrhenius	259
16.6	La catalyse	261
16.7	La catalyse enzymatique	262
16.8	Aspects cinétiques des réactions enzymatiques	263
16.9	L'estimation de V_{\max} et de K_M	263
	Résumé	265
	Ouvrages de référence	266
	Questions d'auto-évaluation	266
17	Les ondes lumineuses	267
17.1	Introduction	267
17.2	La lumière fait partie du spectre électromagnétique	267
17.3	Longueur d'onde et fréquence	267
17.4	La théorie quantique de la lumière	270
17.5	L'absorption de la lumière	272
17.6	La relation existant entre l'absorption lumineuse et la concentration	275
17.7	Le spectrophotomètre	277
17.8	Le devenir du rayonnement absorbé	278
	Résumé	280
	Ouvrages de référence	281
	Questions d'auto-évaluation	281
	Appendice	283
	Index	293

