

6 – Importance des réactions d'oxydoréduction et des transferts d'électrons dans la cellule

| CONNAISSANCES | CAPACITES |
|--|---|
| <p>Certaines réactions chimiques intervenant au cours du métabolisme sont des réactions d'oxydoréduction. Un couple oxydant-réducteur est caractérisé par un potentiel standard E° à 25°C et par un potentiel standard apparent $E^{\circ'}$ à pH = 7,0 et 37°C. Les réactions d'oxydoréduction sont d'autant plus exergoniques que la valeur $\Delta E^{\circ'}$ de la différence de potentiel standard des deux couples réagissant est grande.</p> | <p>Exploiter des ressources documentaires pour</p> <ul style="list-style-type: none"> - identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple redox ; - écrire une demi-équation d'oxydoréduction, en particulier les demi-équations des couples NAD⁺/NADH, FAD/FADH₂ ; - positionner sur une échelle de potentiels redox standards des couples intervenant dans le métabolisme énergétique : O₂/H₂O, cytochromes ox/red, coenzymes ox/red ; - positionner sur une échelle relative de niveau d'oxydation le dioxyde de carbone et des groupes caractéristiques qui interviennent dans les voies métaboliques (alcools, aldéhydes, cétones, acides). |
| <p>Dans la cellule, les réactions d'oxydation des substrats conduisent à la synthèse d'ATP. La réaction endergonique de phosphorylation de l'ADP en ATP nécessite un couplage :</p> <ul style="list-style-type: none"> - soit avec une transformation chimique comportant une oxydoréduction (couplage chimio-chimique) ; - soit avec un transport de protons dans le sens du gradient de concentration transmembranaire (couplage osmo-chimique). | <p>Exploiter des ressources documentaires pour :</p> <ul style="list-style-type: none"> - identifier la nature du couplage énergétique mis en jeu lors d'une synthèse d'ATP ; - schématiser une synthèse d'ATP par couplage osmo-chimique. |

Objectifs :

- ⇒ Définir oxydoréduction
- ⇒ Dans un couple redox, reconnaître l'oxydant et le réducteur.
- ⇒ Ecrire une demi-équation d'oxydoréduction
- ⇒ Définir et calculer la différence de potentiel de deux couples redox
- ⇒ Lier la différence de potentiel des couples à l'enthalpie de la réaction
- ⇒ Positionner sur une échelle de potentiel redox des couples redox.
- ⇒ Positionner sur une échelle de niveau d'oxydation les groupes caractéristiques des molécules. (alcool, aldéhyde, cétone, acide)

Parmi les réactions exergoniques capables de fournir l'énergie nécessaire à la régénération de l'ATP figurent les réactions d'oxydoréduction.

I. Définitions et généralités

Une **réaction d'oxydoréduction** ou **réaction redox** est une réaction chimique au cours de laquelle se produit **un échange d'électrons (e^-)**, souvent accompagné d'un échange de protons (H^+).

L'espèce chimique qui capte les électrons est appelée « oxydant » ; celle qui les cède, « réducteur ».

L'oxydoréduction met donc en jeu deux demi-réactions :

⇒ **L'oxydation, qui est une perte d'électrons :**

Le réducteur perd des électrons e^- , n étant le nombre d'électrons qu'il a perdu. On dira qu'il est **oxydé**.

⇒ La réduction est un gain d'électrons : ces électrons sont pris en charge aussitôt par un autre atome.



L'oxydant gagne des électrons, il est **réduit**. Un atome ne peut céder des électrons que s'il y a un autre atome pour les recevoir.

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction mettant en jeu des couples « **couple oxydant-réducteur** » ou « **couple redox** ».

| | | | |
|---|-----------|---|--|
| Couple redox A_{ox}/A_{red} | A_{ox} | L'oxydant des électrons il est | La réduction est un d'électrons |
| | A_{red} | Le réducteur des électrons il est | L'oxydation est une d'électrons |
| Demi-équation d'oxydoréduction | | | <i>n : nombre d'électrons captés par l'oxydant et cédés par le réducteur</i> |

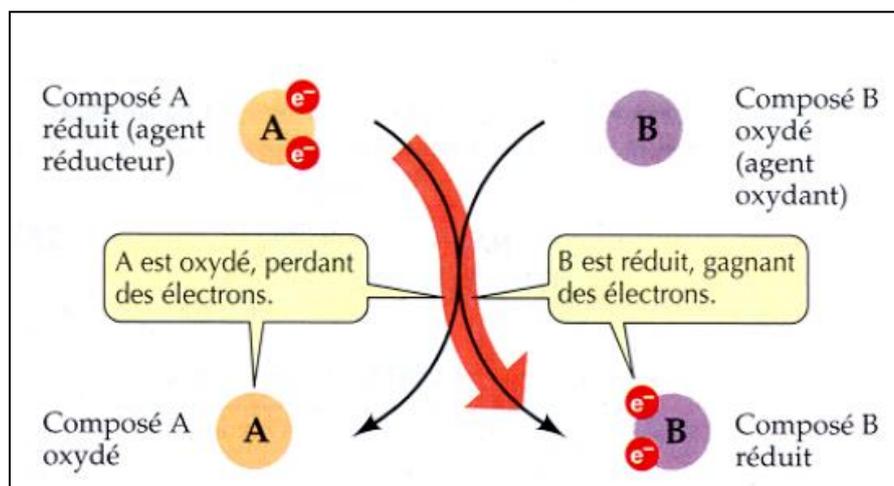
Dans les réactions d'oxydoréduction on parle de perte ou de gains d'électrons, mais cela s'applique aussi à **la perte ou au gain d'atome d'hydrogène**, car les transferts d'atomes d'hydrogène engendrent des transferts d'électrons.

Dans une réaction d'oxydoréduction, l'oxydation et la réduction sont couplées : 2 couples redox réagissent ensemble :

Un composé A est pendant qu'un composé B est : A des électrons et B en

En observant le document 1, il y a **2 couples redox** qui réagissent ensemble : A_{ox}/A_{red} avec B_{ox}/B_{red} .

Document 1 : Réaction d'oxydoréduction



Chapitre 1 : Utilisation des voies métaboliques

On peut alors écrire pour chaque molécule A ou B, une **équation d'oxydoréduction**.

Demi-équation d'oxydation :

Demi-équation de réduction :

Equation bilan:

Les électrons libérés par la réaction d'oxydation sont utilisés pour permettre la réaction de réduction. On peut donc écrire une équation bilan.

Activité 1: Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple redox et écrire des demi-équations d'oxydoréduction

Comment écrire la demi-réaction d'un couple redox ? Quelques règles simples à appliquer permettent d'équilibrer les réactions :

Sous sa forme générale, la réaction s'écrit : **$ox + n e^- \rightarrow red$** . Les électrons se situent toujours du côté de l'oxydant.

Règle 1 : conservation de la matière

→ On doit retrouver de chaque côté de l'équilibre le même nombre d'atome.

Règle 2 : maintien de l'électroneutralité

→ On doit avoir le même nombre de charge de chaque côté.

Règle 3 : équilibrer les oxygènes et les hydrogènes

→ Lorsque l'oxydant contient des atomes d'oxygène et que le réducteur n'en contient plus, il faut rajouter des molécules d'eau du côté du réducteur pour équilibrer le nombre d'atomes d'oxygène. Cet ajout de molécules d'eau, entraînant l'ajout d'atomes d'hydrogène, il faudra donc équilibrer du côté de l'oxydant en ajoutant des protons (H^+).

Exercice 1 : Etude de quelques couples redox

- Fe^{3+}/Fe^{2+}

- Cu^{2+}/Cu

- H^+/H_2

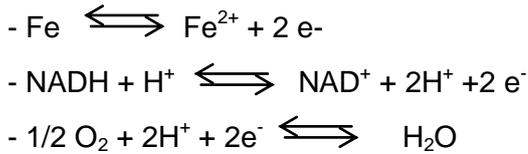
- $CH_3CO-COOH/CH_3CHOH-COOH$ (acidepyruvique/acidelactique)

- MnO_4^-/Mn^{2+}

Questions:

1. Pour chaque couple, écrire la demi-équation d'oxydoréduction en fonction des règles d'équilibre.
2. Identifier dans chaque cas l'oxydant et le réducteur.
3. Déduire les grandes étapes chronologiques à respecter pour équilibrer une équation d'oxydoréduction

Exercice 2 : Demi-réactions d'oxydoréduction de couples redox rencontrés dans les cellules



Question :

- I. Identifier le réducteur et l'oxydant.
- II. Indiquer si c'est une réduction ou une oxydation.

II. Potentiel d'oxydoréduction et règles de transfert des électrons

→ Potentiel d'oxydoréduction d'un couple redox

Chaque couple redox est caractérisé par un **potentiel redox** (d'oxydoréduction) en **volt (V)**.

- **potentiel standard** E^0 (à 25°C, pH = 0, P=1atm, [oxydant] = [réducteur] = 1 mol.L⁻¹)
- **potentiel standard apparent** E^0 dans les conditions cellulaires (pH =7, 37°C)

Plus E^0 est élevé, plus l'**oxydant** du couple est **fort** et plus il**facilement** des électrons.
 Plus E^0 est faible, plus le **réducteur** du couple est **fort** et plus il **facilement** des électrons.

→ Transfert d'électrons entre deux couples redox

La réaction d'oxydoréduction se produit uniquement entre l'**oxydant**d'un couple et le **réducteur**de l'autre couple.

L'étude des potentiels standards apparents permet de prévoir **le sens de chaque demi-réaction selon la règle du « gamma »**

| | |
|--|-------------------------|
| <p>Soit les demi-réactions d'oxydoréduction suivante :</p> <p>Oxydant 1 + ne⁻ \rightleftharpoons Réducteur 1 avec $E^0_{(ox1/red1)}$ Oxydant 2 + ne⁻ \rightleftharpoons Réducteur 2 avec $E^0_{(ox2/red2)}$</p> <p>et $E^0_{(ox1/red1)} > E^0_{(ox2/red2)}$</p> <p>Alors</p> <p>.....</p> <p>.....</p> <p>.....</p> | <p>E^0</p> |
|--|-------------------------|

Différence de potentiel standard apparent d'une réaction d'oxydoréduction :

$\Delta E^0 =$

III. Relation entre ΔE^0 et $\Delta_r G$

Une réaction d'oxydoréduction est caractérisée comme toute réaction chimique par son enthalpie libre standard de réaction (à pH 7 et à 310 K).

$$\Delta_r G^0 = \boxed{}$$

$\Delta_r G^0$: enthalpie libre standard de réaction en

F : constante de Faraday = 96 500 J.V⁻¹.mol⁻¹

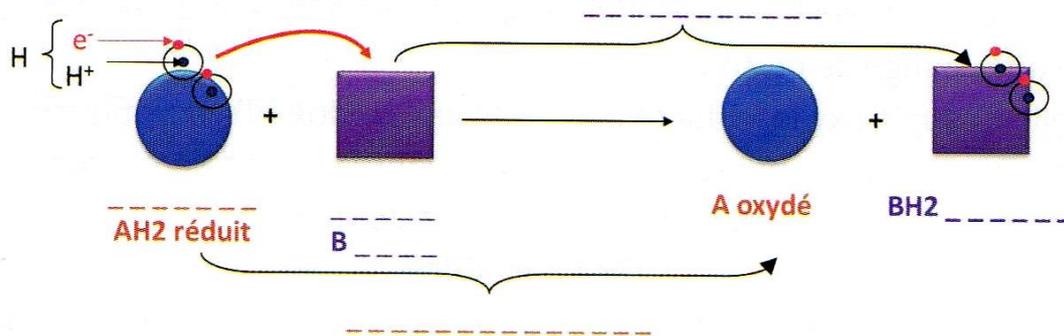
n :

ΔE^0 : différence de potentiel standard apparent (V)

Une réaction d'oxydoréduction est spontanée et présente donc **une $\Delta_r G^0$**

Activité 2 : Réactions d'oxydoréduction et calcul de ΔE^0 et $\Delta_r G^0$

Exercice 1 : schéma d'une réaction d'oxydoréduction

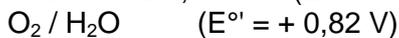


Question :

1. Compléter le schéma à l'aide des termes : réducteur, oxydant, oxydé, réduit, oxydation, réduction.

Exercice 2 : Couples redox

1^{er} cas :



2^{ème} cas :



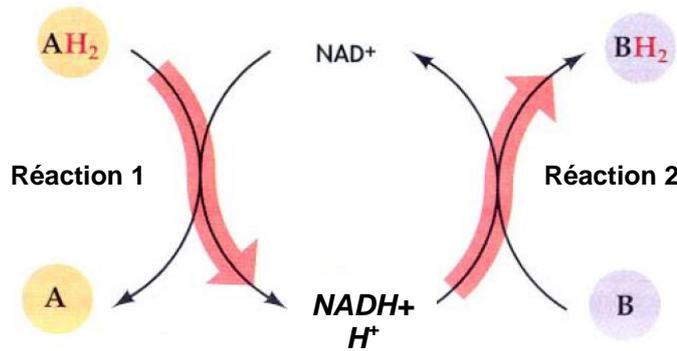
Questions :

Pour chaque couple redox :

1. Ecrire les demi-réactions mises en jeu.
2. Etablir la réaction d'oxydoréduction.
3. Calculer la différence de potentiel standard apparent de la réaction.
4. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction.

Activité 3 : rôle du coenzyme dans l'oxydoréduction

Le **NAD⁺**coenzyme d'oxydoréduction, joue le rôle de **transporteurs d'électrons et de protons**.



Pour chaque réaction, compléter les tableaux ci-dessous :

- Retrouver les couples oxydant/réducteur intervenant dans ces réactions
- Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction de ces couples
- Ecrire la réaction d'oxydoréduction

Réaction 1

| couples oxydant/réducteur | Demi-équations d'oxydoréduction |
|---------------------------|---------------------------------|
| | |
| | |
| Reaction d'oxydoréduction | |

La forme NAD⁺ peut fixer etdonnant ainsi le NADH+H⁺ forme = **c'est une**

Réaction 2

| couples oxydant/réducteur | Demi-équations d'oxydoréduction |
|---------------------------|---------------------------------|
| | |
| | |
| Reaction d'oxydoréduction | |

La forme NADH+H⁺ peut à son tour les 2H⁺ et les 2 e⁻ à un autre couple redox. = **c'est une**

Conclusion :

FormeNAD⁺ = rôle d'accepteur d'électrons et de H⁺.

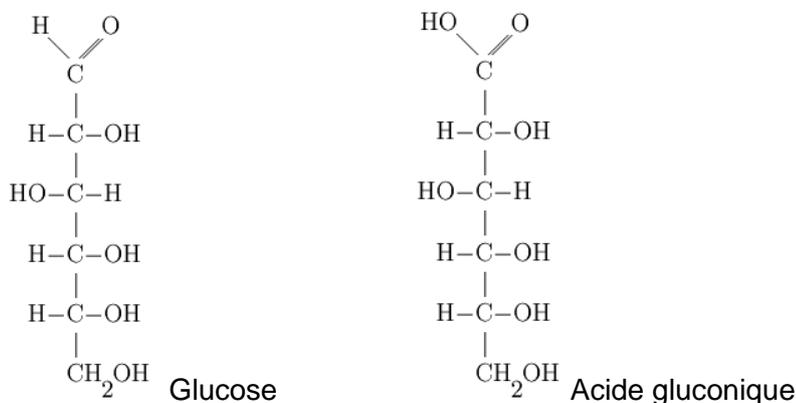
FormeNADH+H⁺ = rôle de donneur de H⁺ et d'électrons.

.....

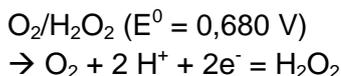
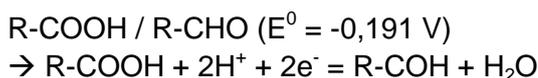
Activité 4 : L'oxydation des molécules organiques carbonées

Exemple : étude de l'oxydation du glucose en présence d'oxygène

Le glucose, principal substrat carboné des cellules, subit différentes dégradations dans les cellules. On étudie l'exemple de l'oxydation du glucose en acide gluconique en présence d'oxygène:



Couples redox impliqués et demi-équations :

**Questions :**

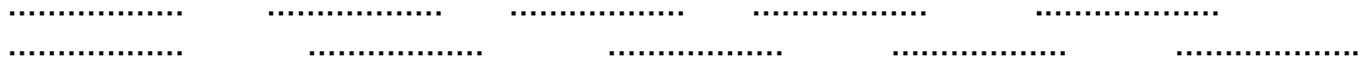
1. Identifier l'oxydant et le réducteur du couple acide gluconique/glucose.
2. A l'aide de la règle du gamma, prévoir le sens de fonctionnement de la réaction globale et écrire l'équation bilan.
3. Compléter les textes ci-dessous.
4. Identifier et reclasser les molécules ci-dessous et les placer de l'état le plus oxydé au plus réduit.

L'acide gluconique est formé suite à l'incorporation d'un atome sur la fonction en Carbone 1 : la fonction aldéhyde CHO du glucose a été transformée en fonction acide carboxylique COOH. Vu le sens d'échange des électrons, l'acide gluconique est un par rapport au glucose. L'acide gluconique présente donc un degré d'oxydation à celui du glucose.

Plus un carbone (et la fonction éventuelle qu'il comporte) subit des déshydrogénations et/ou d'ajouts d'atomes d'O, plus celui-ci devient

D'une façon générale il est donc possible de classer de façon relative les molécules organiques en fonction de leur **degré d'oxydation**.

| | |
|---|---------------------------------------|
| $\text{CH}_3-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$ | • Alcane (éthane) |
| CH_3-CH_3 | • Dioxyde de carbone |
| $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ | • Aldéhyde (acétaldéhyde) |
| $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$ | • Alcool (éthanol) |
| $\text{CH}_3-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$ | • Acide carboxylique (acide acétique) |



RECAPITULATIF

Selon le type de réaction, il existe 3 types de transferts d'électrons :

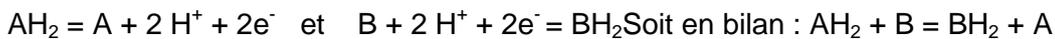
- **Le transfert direct d'électrons** entre deux couples redox : voir « **activité 1 et 2** »

Exemple : Le couple redox Cu^{2+}/Cu peut transférer deux électrons au couple Zn^{2+}/Zn :



⇒ Ce type de réaction d'oxydoréduction est fréquemment rencontré dans les **réactions de chimie classique, rarement dans les systèmes biologiques.**

- **Le transfert d'électrons associé à un transfert d'hydrogène (déshydrogénation)** : Voir « **activité 3** »



⇒ **Ce type de réaction est très fréquent dans les cellules.** Certaines enzymes cellulaires (déshydrogénase) catalysent ce genre de réaction de déshydrogénation. Lors de la réaction d'oxydation, les 2H^+ et les 2e^- sont cédés à un **coenzyme d'oxydoréduction.**

Un exemple de coenzyme : le **NAD⁺**. L'enzyme catalyse l'oxydation de AH_2 en A ($\text{AH}_2 = \text{A} + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^-$). Le **NAD⁺** (forme oxydée) accepte les 2H^+ et les 2e^- pour passer sous forme réduite **NADH+H⁺**.

- **Le transfert d'électrons associé à l'incorporation d'un oxygène** : Voir « **activité 4** »

⇒ **Ce type de réaction est très fréquent dans les cellules** : les nutriments issus de l'alimentation sont des molécules carbonées qui subissent de nombreuses étapes successives d'oxydation.

Conclusion

- Une réaction d'oxydoréduction est un entre 2 molécules.
A chaque couple redox est associé un potentiel d'oxydoréduction E' (plus il est élevé, plus des électrons).

Réaction spontanée quand :

$$\Delta E^0 = E^0_{(\text{ox1})} - E^0_{(\text{ox2})} \quad E^0_{(\text{ox1})} > E^0_{(\text{ox2})}$$

et donc que $\Delta G^0 = - n F \Delta E^0$

- Dans les réactions cellulaires (biochimiques), pour une molécule réduite qui passe sous forme oxydée, d'électrons peut s'accompagner :

- de protons H^+
- d'un d'atomes d'O :

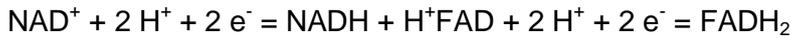
- Lors des réactions de catabolisme, les nutriments comme le glucose deviennent de plus en plus oxydés et perdent donc des H^+ et des e^- qui sont pris en charge par des coenzymes.

→ les différents niveaux d'oxydation du carbone



Chapitre 1 : Utilisation des voies métaboliques

→ Coenzymes transporteurs d'électrons dans la cellule les plus courants : le NAD^+ , mais également le FAD (flavine adénine dinucléotide).



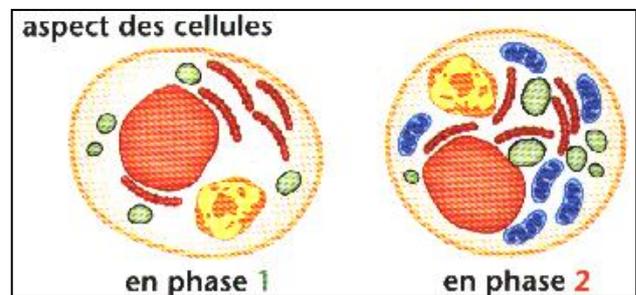
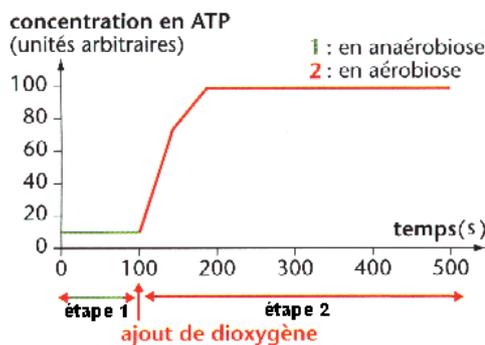
Activité 5 : la chaîne respiratoire = un regroupement de transporteurs d'électrons

Document 1 : Rôle du dioxygène dans la production d'énergie

Des cellules animales sont placées dans un milieu de culture contenant du glucose.

On dose la quantité d'ATP produite (énergie) par ces cellules et on observe les cellules au microscope

- étape 1 : dans un milieu dépourvu de dioxygène : en anaérobiose
- étape 2 : dans un milieu contenant du dioxygène : en aérobiose.



Questions :

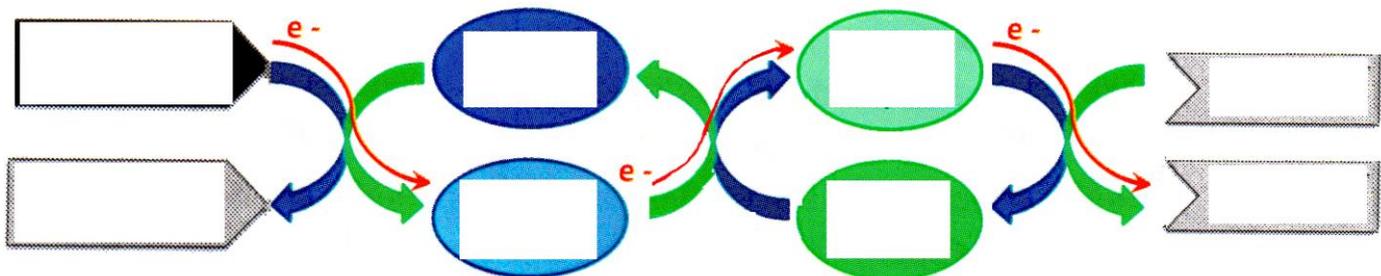
1. Comparer la quantité d'ATP produite dans les 2 étapes
2. Quel est l'effet de l'ajout du dioxygène sur l'aspect des cellules ?
3. Conclure sur les éléments nécessaires à la production d'énergie dans la cellule animale.

Document 2 : présentation de la chaîne respiratoire mitochondriale

Des coenzymes réduits NADH, H^+ et FADH_2 sont formés lors de l'oxydation du glucose en CO_2 dans la cellule.

Au niveau de la mitochondrie, des réactions d'oxydoréductions successives vont permettre le transport des électrons du NADH, H^+ ou du FADH_2 jusqu'à l'accepteur final : le dioxygène par l'intermédiaire de transporteurs protéiques (couples oxydant /réducteur).

Chaîne de transport d'électrons



4. Compléter le schéma représentant une chaîne de transport d'électrons entre le couple $\text{NAD}^+/\text{NADH}, \text{H}^+$ et le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ en ajoutant comme intermédiaire deux couples redox : $\text{A}_{\text{ox}}/\text{A}_{\text{red}}$ et $\text{B}_{\text{ox}}/\text{B}_{\text{red}}$.

Document 3 : potentiel redox standard de composés de la chaîne respiratoire

Le transfert des électrons du NADH à l'O₂ s'effectue par une succession de couples redox constituant une chaîne.

Donnée 1 : principaux couples oxydant/réducteur de la chaîne respiratoire

| Composé (forme oxydée) | Complexe I | Complexe IV | Cytochrome e C | Coenzyme Q | Complexe III |
|--------------------------------|------------|-------------|----------------|------------|--------------|
| E° (V) en condition cellulaire | - 0,270 | 0,39 | 0,24 | 0,045 | 0,215 |

Donnée 2 : NAD⁺ / NADH + H⁺ (E°= - 0,32 V)
 ½ O₂ / H₂O (E°= + 0,82V)

5. A partir des valeurs de E° données dans le tableau du document 3, indiquer l'ordre dans lequel les transporteurs interviennent entre NADH, H⁺ et O₂ dans la chaîne respiratoire. Pour cela, classer les différentes molécules dans le sens de transmission spontanée des électrons.

Document 4 : localisation de la chaîne respiratoire mitochondriale

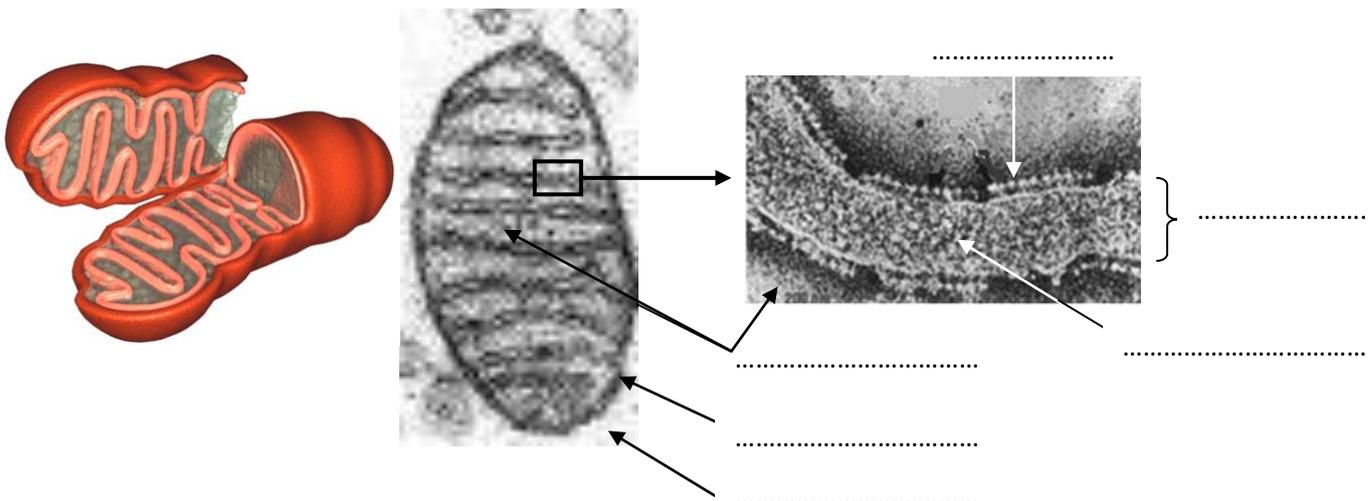
Donnée 1 :

Les mitochondries sont des organites présents dans toutes les cellules eucaryotes. Elles sont constituées d'une double membrane : la membrane externe sépare l'espace intermembranaire du cytoplasme et la membrane interne le sépare de la matrice. La membrane interne forme à l'intérieur de la matrice des invaginations appelées « crêtes mitochondriales ». Sur ces crêtes, on peut observer des petites structures arrondies appelées « sphère pédonculées ».

Donnée 2:

Les mitochondries de cellules de foie contiennent beaucoup moins de crêtes mitochondriales que les cellules musculaires. Ces dernières consomment beaucoup plus de dioxygène que les cellules hépatiques.

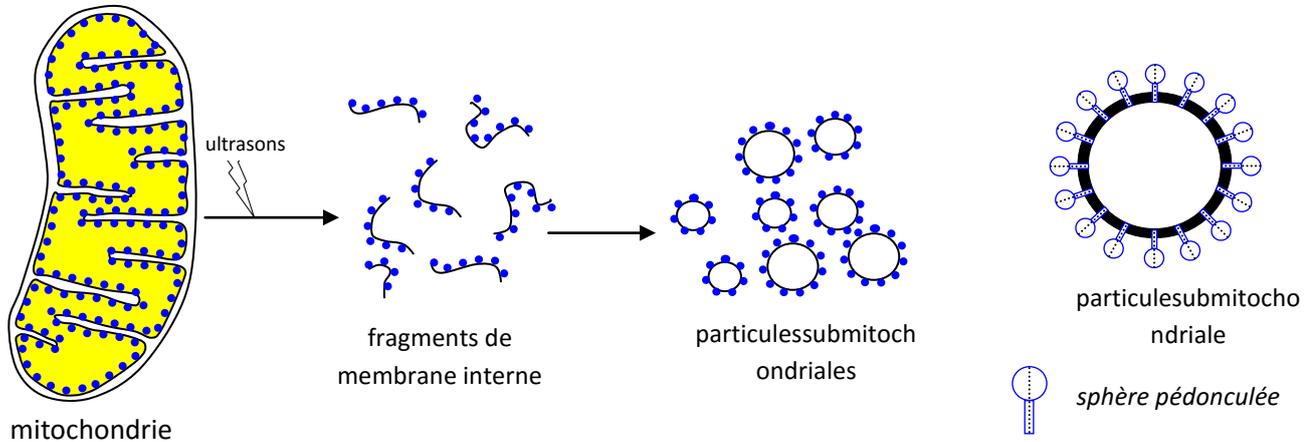
Mitochondrie : représentation schématique et observation au microscope électronique



6. A l'aide de la donnée 1, légendier la mitochondrie.
 7. A partir de l'analyse de la donnée 2, localiser la chaîne respiratoire au niveau de la mitochondrie.

Activité 6 : la phosphorylation oxydative : chaîne respiratoire et ATP**Document 1 : Expériences sur des particules submitochondriales**

La fragmentation des mitochondries par les ultrasons conduit à la formation spontanée de vésicules à partir de fragments retournés de membranes internes. Ces vésicules présentent à leur surface des sphères pédonculées.



Ces particules sont ensuite placées dans différents milieux contenant de l' O_2 , des composés réduits RH_2 , de l'ADP et du P_i (phosphate inorganique).

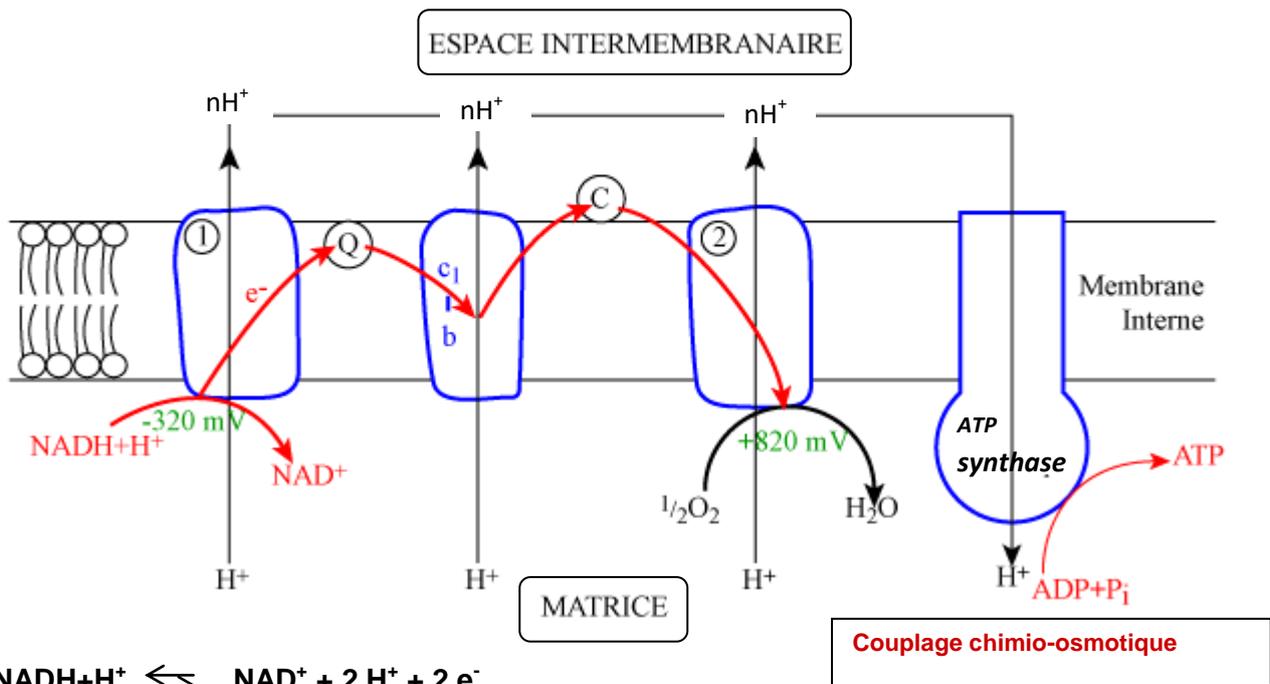
| | Conditions | Observations |
|---|--|---|
| 1 | Particules submitochondriales | Synthèse d'ATP et réoxydation des RH_2 en R |
| 2 | Particules submitochondriales sans les sphères pédonculées | Pas de synthèse d'ATP mais réoxydation des RH_2 en R |
| 3 | Absence de composés RH_2 | Pas de synthèse d'ATP |
| 4 | Absence d' O_2 | Pas de synthèse d'ATP et pas de réoxydation des RH_2 en R |

Document 2 : Expérience sur des mitochondries entières

Pendant que les mitochondries consomment de l' O_2 et produisent de l'ATP, des mesures de pH ont permis de montrer que le pH extra-mitochondrial est inférieur de 1,4 unité pH au pH de l'intérieur de la mitochondrie.

Questions**Document 1**

1. Interpréter chacune des expériences. Conclure quant au lien entre O_2 , structures sphériques, ADP et composés RH_2 .
2. A l'aide de la réponse précédente, justifier que les « sphères » correspondent à l'ATP synthase catalysant la synthèse de l'ATP.
3. A partir des expériences précédentes et à l'aide du document ci-dessous, compléter le texte expliquant le mécanisme de régénération de l'ATP dans les mitochondries.



- Les deux H⁺ et les deux électrons provenant du coenzyme sont transférés de couples redox en couple redox jusqu'à être pris en charge par
- Au fur et à mesure du transfert des électrons, des H⁺ sont expulsés grâce aux complexes, dans l'espace intermembranaire : cela crée un de protons de part et d'autre de la membrane interne mitochondriale (entre l'espace intermembranaire et la matrice).
- Le des H⁺ dans la matrice mitochondriale est une réaction exergonique qui permet la phosphorylation de l'ADP en ATP grâce à l'ATP synthase : ce couplage est appelé

RECAPITULATIF COURS

La synthèse d'ATP est couplée au transfert des électrons cédés par les coenzymes réduits NADH, H⁺ et FADH₂ jusqu'à l'oxygène grâce au

① Chaîne respiratoire et transfert d'électrons

➤ La chaîne respiratoire :

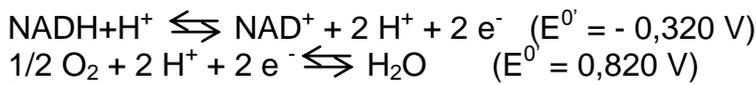
- Localisation dans la membrane interne de la mitochondrie
- Ensemble de couples redox où les électrons vont transiter

➤ Oxydation de coenzymes réduits NADH+H⁺ et FADH₂

- Le transfert des électrons cédés par les **coenzymes réduits**, NADH+H⁺ et FADH₂ se fait via des couples redox successifs jusqu'à l'**oxygène** accepteur final d'électrons

⇒ **Création d'un gradient de protons dans l'espace situé entre les 2 membranes**

- Réaction d'oxydoréduction très



$$\Delta G^{\circ} \text{ réaction} = - n \cdot F \cdot \Delta E^{\circ} \text{ réaction}$$

$$= - (2 \cdot 96500 \cdot 1,14)$$

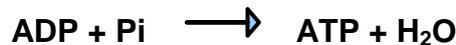
$$= - 220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

→ Δ_rG^{o'}

② Synthèse d'ATP

➤ Couplage osmo-chimique :

- Phosphorylation de l'ADP en ATP



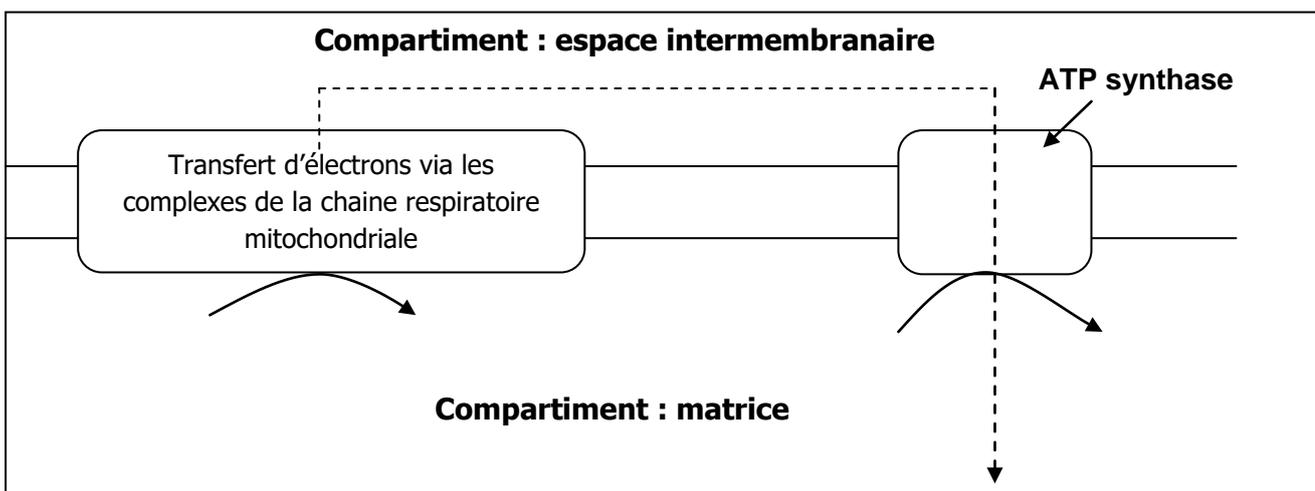
$$\Delta_r G^{\circ} > 0 \quad (+ 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

→ réaction

- Energie liée au gradient de protons : diffusion des protons dans le sens du gradient de concentration (vers la matrice).

➤ L'ATP synthase : enzyme qui catalyse la synthèse de l'ATP à partir d'ADP et de Pi en utilisant l'énergie contenue dans le gradient de protons.

La synthèse de l'ATP correspond à la phosphorylation de l'ADP. Cette synthèse nécessite l'oxydation de composés réduits : on parle de phosphorylation oxydative.
La synthèse de l'ATP est couplée à l'énergie liée au gradient de protons : on parle de couplage osmo-chimique (par l'ATP synthase).



La réoxydation d'une molécule de coenzyme réduit permet la production de :

-molécules d'ATP pour une molécule de **NADH**
-molécules d'ATP pour une molécule de **FADH₂**.

