

## SVT – Devoir n° 6 – éléments de correction

## Réactions d'oxydo-réduction et couplages énergétiques

Vous montrerez le rôle central des réactions d'oxydo-réduction dans les transferts d'énergie au sein de la cellule chlorophyllienne.

Vous appuierez votre exposé sur des exemples précis.

**Conseils généraux :**

- « Accroche » à bien adapter au sujet : pour être efficace, se placer ici d'emblée à l'échelle cellulaire et dans le cadre du métabolisme énergétique.
- Bien définir les termes du sujet, notamment « couplage énergétique » (*ne pas confondre réactions d'oxydation ou de réduction – là on prend en compte un couple rédox – et réaction d'oxydo-réduction – là il s'agit d'un couplage entre une oxydation et une réduction, deux couples rédox interviennent*).
- Bien prendre le temps de s'interroger sur les limites du sujet : ce n'est pas parce que le sujet mentionne « cellule chlorophyllienne » qu'il faut nécessairement se limiter à la photosynthèse. Ce n'est pas parce qu'il s'agit de métabolisme énergétique qu'il faut dérouler tout le cours correspondant, notamment le fonctionnement des ATP synthases. Il s'agit de sélectionner judicieusement les notions utiles.
- Penser à adapter les illustrations, schémas du cours, pour mieux servir le sujet à traiter. Les détails inutiles sont chronophages, ne vous rapportent pas de points, voire noient l'essentiel qu'il convient de faire ressortir.
- Articuler les différentes parties du développement par des bilans intermédiaires et des transitions
- Avoir bien en tête le libellé du sujet pour rédiger la conclusion : elle doit récapituler les éléments de réponse à la question posée en synthétisant l'essentiel. Éviter les ouvertures « plaquées » sans lien logique évident avec ce qui précède.
- Attention à la rigueur du vocabulaire : on ne « crée » pas d'énergie (1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique !), on la convertit, mais on peut dire que l'on produit une forme d'énergie à partir d'une autre.
- Se relire à la fin de chaque paragraphe pour corriger les grosses fautes d'orthographe et les lapsus.

**Le plan proposé ci-dessous présente une démarche centrée sur les couplages, qui permet de répondre au sujet. D'autres démarches sont possibles (voir en fin de corrigé).**

**Introduction**

La **cellule**, unité constitutive du vivant, réalise en permanence de nombreux travaux : chimiques, mécaniques... qui nécessitent un financement énergétique. Ce financement énergétique peut être réalisé en associant une réaction nécessitant de l'énergie, dite endergonique, et une réaction libérant de l'énergie, dite exergonique : il s'agit d'un **couplage énergétique**, qui permet de **transférer de l'énergie** de la 1<sup>ère</sup> à la seconde réaction. Parmi les réactions chimiques mises en jeu dans les couplages énergétiques de la cellule, se trouvent les **réactions d'oxydo-réduction**, qui mettent en jeu des transferts d'électrons entre deux couples rédox.

On peut alors se demander en quoi les réactions d'oxydo-réduction représentent une forme d'énergie, et comment cette forme d'énergie peut être produite et utilisée dans la cellule.

Nous appuierons notre démonstration sur l'exemple de la **cellule chlorophyllienne**, cellule eucaryote végétale pourvue d'organites énergétiques, mitochondries et chloroplastes, et assurant l'autotrophie du végétal grâce à la photosynthèse. Dans un premier temps nous étudierons les couplages qui ont lieu entre réactions redox pour montrer comment ils permettent des transferts d'énergie. Nous verrons ensuite comment l'énergie lumineuse peut être à l'origine d'un pouvoir réducteur. Nous verrons enfin un dernier type de couplage mettant en jeu des réactions redox et à l'origine d'une autre forme d'énergie, l'énergie de gradient.

**I. Des couplages entre réactions d'oxydo-réduction permettent des transferts d'énergie****1. Approche thermodynamique des réactions d'oxydation et de réduction**

Définition oxydation, réduction / caractère exergonique ou endergonique

Notion de couple rédox et potentiel rédox (signification)

Molécule organiques réduite = forme d'énergie chimique potentielle

Comment cette énergie peut-elle être « récupérée » ?

**2. Les coenzymes d'oxydo-réduction, intermédiaires dans l'oxydation de divers substrats organiques**

Couples rédox de type réducteur fort / oxydant faible : NAD<sup>+</sup>/NADH, H<sup>+</sup> NADP<sup>+</sup>/NADPH, H<sup>+</sup> et FAD/FADH<sub>2</sub>

Couplage entre une oxydation et une réduction (= réaction d'oxydo-réduction) : l'une finance l'autre

Nécessité d'un agent de couplage = une enzyme

Sens du trajet des électrons :  $\Delta G = - n F \Delta E$

Les échanges d'électrons s'accompagnent de transfert d'énergie d'un couple redox à l'autre

Ex de valeur de  $E^{\circ}$  d'une CoE : intermédiaire entre les  $E^{\circ}$  de divers couples rencontrés dans la cellule => rôle de navette énergétique, acteur des couplages énergétiques

Dans quelles étapes du métabolisme énergétique les CoE d'oxydo-réduction remplissent-ils ce rôle de navette ?

### 3. Réduction de CoE et création de pouvoir réducteur

Un ex précis (oxydation du glycéraldéhyde 3 - P et réduction du  $NAD^+$  lors de la glycolyse...) (schéma ; inutile de détailler les autres étapes de la glycolyse)

Couplage permettant un transfert d'énergie : le pouvoir réducteur du CoE réduit est une forme d'énergie

Diverses réactions du catabolisme permettent de créer du pouvoir réducteur (décarboxylation oxydative du pyruvate, décarboxylations oxydatives et oxydations dans le cycle de Krebs,  $\beta$  oxydation des acides gras ; les mentionner mais inutile de les détailler, un seul exemple précisément argumenté suffit)

Dans tous les cas : couplage chimio-chimique mettant en jeu un agent de couplage = enzyme

Pouvoir réducteur  $\leftarrow$  fonctionnement acyclique de la chaîne photosynthétique (ne pas la détailler ici, argumenter à partir de l'équation bilan de la photosynthèse : réduction du  $CO_2 \rightarrow$  glucides)

Comment le pouvoir réducteur produit par le fonctionnement de la chaîne photosynthétique permet-il la réduction du  $CO_2$  ?

### 4. Utilisation du pouvoir réducteur pour réduire du C minéral (autre ex possible : N qui sera vu à la fin du chapitre I - C3b)

Couplage oxydation NADPH,  $H^+$  et réduction APG lors du cycle de Calvin (cibler sur cette réaction du cycle de Calvin, inutile de détailler les autres étapes)

C réduit dans PGald = énergie chimique potentielle : le couplage (chimio-chimique) a permis un transfert d'énergie

Bilan : importance fondamentale des CoE qui permettent la réalisation de réactions endergoniques (réductions). Importance de la compartimentation pour favoriser la rencontre des acteurs des couplages.

Transition : lors de la photosynthèse, la MO est produite, elle n'est pas mise en jeu pour fournir les électrons : comment la réduction des CoE en fin de chaîne peut-elle être financée ?

## II. Un couplage photochimique à l'origine de pouvoir réducteur

### 1. L'énergie lumineuse permet un trajet non spontané d'électrons

Équation bilan de la photosynthèse / expérience Ruben et Kamen ou Hill :  $H_2O$  est oxydée en  $O_2$

Confrontation des  $E^{\circ}$  du couple  $H_2O/O_2$  et de l'accepteur final ( $NADP^+$ ) : trajet des électrons non spontané

Schéma simplifié en Z de la chaîne photosynthétique (avec échelle des  $E^{\circ}$ )

Comment l'énergie lumineuse peut-elle financer les deux « sauts » énergétiques du trajet des électrons ?

### 2. L'énergie lumineuse permet l'oxydation de pigments chlorophylliens

Nature des pigments chlorophylliens, propriétés d'absorption de la lumière (doubles liaisons conjuguées)

Agencement en photosystèmes et transmission de l'excitation par résonance dans l'antenne collectrice (schéma)

Excitation du dimère de chlorophylle a du centre réactionnel, qui peut alors céder des électrons (schéma)

Le transfert d'énergie correspond ici à un couplage photochimique qui est donc une conversion d'énergie

Agent de couplage = photosystèmes

Comment les molécules de chlorophylle pourront-elles être réduites à nouveau ?

### 3. La réduction des pigments chlorophylliens

$H_2O$  donneur initial d'électrons pour la chaîne photosynthétique (lien avec  $E^{\circ}$  du couple  $O_2/H_2O$ )

La chlorophylle oxydée reçoit les électrons issus de l'oxydation de l'eau : les pigments sont à nouveau réduits

Bilan : dans la cellule chlorophyllienne, le pouvoir réducteur peut être produit à partir d'énergie lumineuse, pour cela il faut une membrane : celle des thylacoïdes contenant des pigments photosensibles.

Transition : Tous les travaux cellulaires ne peuvent pas être directement financés par le pouvoir réducteur. La forme privilégiée d'énergie dans la cellule est l'ATP (énergie chimique) : quel lien y-a-t-il entre pouvoir réducteur et production d'ATP ?

## III. Un couplage chimio-osmotique mettant en jeu des oxydo-réductions à l'origine de la synthèse d'ATP

### 1. Les réactions d'oxydo-réductions peuvent financer une translocation de protons : ex de la chaîne respiratoire (ou ex de la chaîne photosynthétique - ne détailler qu'un seul exemple)

Des CoE réduits sont réoxydés grâce à la chaîne respiratoire : schéma simplifié (localisation)

Le transfert d'électrons s'accompagne d'une  $\Delta G^{\circ}$  quantifiable ( $\Delta G^{\circ} = - n F \Delta E^{\circ} = - 2 \times 96\,500 \times 1,14 = - 220$  kJ/mol)

Il peut financer la translocation de protons :  $\Delta G^{\circ}_{1-2} = 2,3 RT [pH_1 - pH_2] + z F \Delta V (= - 19,5$  kJ/mol de protons)

## 2. Mécanismes de couplage entre réactions d'oxydo-réduction et la translocation de protons

Dans la mitochondrie : cycle Q mettant en jeu Q et b-c1 (dans le chloroplaste, idem avec PQ et b6f – ne détailler qu'un seul exemple) (schéma)

Également pompage H<sup>+</sup> par les complexes I et IV, financé par l'oxydation de ces complexes, et consommation de H<sup>+</sup> de la matrice par la réduction, en fin de chaîne de ½ O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O

(dans le chloroplaste, la seule translocation concerne PQ et b6f, les autres contributions au gradient étant l'oxydation de l'eau dans le lumen et la réduction du NADP<sup>+</sup> dans le stroma)

Couplage chimio-osmotique permettant un transfert d'énergie : pouvoir réducteur → pouvoir osmotique

Ce transfert s'accompagne ici aussi d'une conversion d'énergie

Les agents de couplage sont les complexes I, III et IV de la chaîne respiratoire

Bilan : le pouvoir réducteur peut être converti en gradient protonique (= énergie osmotique). Le gradient protonique ainsi créé sera dissipé par les ATP synthases qui coupleront cette dissipation à la synthèse d'ATP (à ne pas détailler, ce n'est pas le sujet). Pour cela aussi il faut une membrane : la membrane interne de la mitochondrie possédant une perméabilité sélective.

### Conclusion :

**Les réactions d'oxydo-réductions sont au cœur du métabolisme**, anabolisme comme catabolisme. Elles mettent en jeu un **nombre limité de coenzymes d'oxydo-réduction**.

Leur couplage avec d'autres réactions permet des **transferts d'énergie**, puisque **les oxydations sont exergoniques** alors que **les réductions sont endergoniques**.

Chaque couplage met en jeu un **agent de couplage = enzyme**.

Certains couplages s'accompagnent de **conversions énergétiques**.

Les couplages métaboliques représentent une « **stratégie métabolique** » de la cellule. Ils sont **permis par les structures cellulaires** (compartiments, membranes à perméabilité sélective).

Cependant, toute l'énergie ne peut pas être transférée sous une forme utilisable par la cellule : toute réaction du métabolisme s'accompagne d'une **perte d'énergie sous forme de chaleur**.

Ces transferts d'énergie sont étroitement **couplés aux transferts de matière** au sein de la cellule, entre la cellule et son environnement : la cellule est un **système thermodynamique ouvert**.

*La notion de système thermodynamique ouvert pouvait aussi être le point de départ de l'introduction.*

Remarque : un schéma bilan était bienvenu pour ce sujet, mais il faut l'adapter au sujet en adaptant les schémas du cours.

### Autres plans possibles, :

- Par localisation :

- I. Dans différents compartiments de la cellule : cytosol, matrice mitochondriale, stroma chloroplastique : des couplages entre réactions d'oxydo-réduction
- II. Dans la membrane interne mitochondriale, des réactions d'oxydo-réduction financent l'établissement d'un gradient protonique
- III. Dans la membrane des thylakoïdes du chloroplaste, la lumière à l'origine d'un pouvoir réducteur (et d'un gradient protonique)

- Centré sur les couplages impliquant des coenzymes rédox :

- I. Des couplages impliquant des CoE redox à l'état réduit : l'utilisation de « pouvoir réducteur »

Exemples à exploiter : chaîne respiratoire, cycle de Calvin, *réduction des nitrates...*

- II. Des couplages à l'origine de CoE réduits : la production de « pouvoir réducteur »

Couplages chimio-chimiques (avec nb exemples possibles, parmi lesquels choisir) et photochimiques.