

RENDEMENTS, COUPLAGES ÉNERGÉTIQUES ET PHOTOCOVERSION

1. Discussion sur les rendements des fermentations

On peut raisonner sur la variation d'enthalpie libre de la réaction comme indiqué dans les documents Ferm2 et Ferm3. Les valeurs donnent 26% et 31 %.

On peut observer que sur les 2870 KJ.mole⁻¹ de la molécule de glucose, seule une partie génère de l'enthalpie libre. Le reste est piégé dans le résidu organique :

Pour l'éthanol : $(2870 - 235) / 2870 \times 100$ soit **92 %**

Pour le lactate : $(2870 - 196) / 2870 \times 100$ soit **93 %**

La fermentation n'exploite donc même pas 10% de l'énergie potentielle du glucose. C'est en quelque sorte un métabolisme "de riche"

On peut aussi calculer le rendement de la dégradation du glucose en raisonnant sur l'énergie produite. Deux ATP sont produits lors de la glycolyse soit $(2 \times 31) / 2870 = 2\%$

Notons que ce calcul est basé sur le ΔG° et non sur le ΔG cellulaire. Il est donc faux.

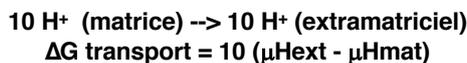
2. Discussion sur les rendements de couplages lors de la respiration

Les électrons se déplacent du couple NADH, H⁺/NAD⁺ (-0,32V) au couple O₂/H₂O (+ 0,82V) donc dans le **sens des potentiels rédox croissant** ce qui libère de l'énergie.

$$\Delta G^\circ = -2 \times 96500 \times (0,82 - (-0,32)) \text{ ce qui représente un } \Delta G^\circ \text{ de } -220 \text{ KJ.mol}^{-1}.$$

Deux mécanismes foncièrement différents permettent de rendre compte du couplage transfert d'électrons le long de la membrane et transport de protons au travers de cette membrane. Le premier est lié à la nature des réactions redox pouvant conduire à la formation ou la disparition de H⁺ : ce sont les **protons réactionnels**. Le deuxième est lié à un vrai transport de H⁺ à travers la membrane : ce sont les **protons transportés**. **10 à 12 H⁺ sont pompés dans l'EIM contre 6 à 8 avec FADH₂ car il y a un shunt du complexe I. Il en résulte un $\Delta\mu\text{H}$**

L'oxydation d'une mole de NADH, H⁺ par l'oxygène moléculaire est accompagnée d'un ΔG° de - 220 KJ. Cette oxydation est couplée au transport d'une dizaine de moles de H⁺ de la matrice vers le milieu extramatriciel. Le pH devient basique dans la matrice. Les protons étant chargés, il en résulte une ddp négative dans la matrice.



Dans les conditions physiologiques, $j = -150 \text{ mV}$ (matrice négative) et le ΔpH est de l'ordre de - 1 unité (alcalin dans la matrice). En conséquence, le travail pour transporter une môle de H⁺ de la matrice vers l'extérieur est égal à:

$$\Delta G = \mu\text{H}_2 - \mu\text{H}_1 = RT \ln \text{H}_2/\text{H}_1 + zFj = 2,3RT (\log\text{H}_2 - \log\text{H}_1) + zFj$$

soit

$$-2,3RT (\text{pH}_2 - \text{pH}_1) + zFj$$

$$\Delta G = -2,3 RT \Delta\text{pH} + Fj = 20,4 \text{ KJ}$$

(valeur calculée déduite de la mesure)

Le travail pour transporter **10 môles de H⁺** est donc **204 KJ**. Le rendement de ce **couplage chimiosmotique (Expérience 2)** par la chaîne et donc :

$$204/220 = 90\%.$$

On peut définir **une force proton motrice notée $\Delta\mu\text{H}$ ou Δp** exprimée en mV (ou Volts) qui est la force capable de générer un courant de protons suite au transfert d'électrons le long de la chaîne mitochondriale.

$$\Delta\text{p} = \varphi - \frac{2,3 RT \Delta\text{pH}}{F} = 250 \text{ à } 250 \text{ mV}$$

Comme $2,3 RT/F \Delta\text{pH}$ est égal à 59 mV à 25°C, l'équation devient : $\Delta\text{p} = \varphi - 59\Delta\text{pH}$

Le gradient de pH (de nature osmotique) est donc à l'origine d'une énergie chimique (l'ATP). On parle donc d'un **couplage osmo-chimique**.

Le nombre de protons nécessaires pour produire un ATP n'est pas connu avec certitude mais les auteurs comptent 3H⁺ par ATP formé soit un travail disponible de $(3 \times 20,4)$ **61,2 KJ**.

Dans les conditions physiologiques, la synthèse d'une môle d'ATP est accompagnée d'un $\Delta G = + 45 \text{ KJ}$.

Le rendement du couplage osmo-chimique par l'ATP synthase est de

45/61,2 soit > 70%.

On peut trouver 36 ou 38 ATP selon la navette utilisée pour réoxyder les 2 NADH, H⁺ de la glycolyse :

- Navette malate-oxaloacétate (Cœur + foie), il y a 38 ATP car c'est du NADH, H⁺ qui est formé côté matriciel.
- Navette Glycérol Phosphate/DHAP, alors il y a 36 ATP car c'est du FADH₂ qui est formé côté matriciel.

Calcul du gain d'ATP quand une molécule de glucose est oxydée lors de la glycolyse et de la respiration

Processus réactionnel	Equivalents réduits	Gain d'ATP par oxydation des équivalents réduits
Glycolyse	2 NADH, H ⁺ + H ⁺	4 ou 6 ATP (selon la navette) 2 ATP directs
Décarboxylation oxydative du pyruvate	2 NADH, H ⁺ + H ⁺	6 ATP
Cycle de KREBS (= cycle TCA = cycle de l'acide citrique)	2 NADH, H ⁺ + H ⁺ 2 NADH, H ⁺ + H ⁺ 2 NADH, H ⁺ + H ⁺ 2 FADH ₂	6 ATP 6 ATP 6 ATP 4 ATP 2 ATP directs (à partir du GTP)
BILAN ÉNERGÉTIQUE FINAL		36 ou 38 ATP

Rappel : 1 mole de NAD ---> 3 ATP mais 1 mole de FAD --> 2 ATP

Il y a différents modes de calcul du rendement :

1. En se basant sur l'énergie potentielle du glucose et celle contenue dans l'ATP

$$\text{Rdt} = 30,5 * 38/2870 = 40\% \text{ environ}$$

2. En se basant sur le rendement du couplage chimio-osmotique. Il faut 3 môles de H⁺ soit une enthalpie libre de 61,2 KJ. Dans les conditions physiologiques, la synthèse d'un môle d'ATP s'accompagne d'un $\Delta G = + 45 \text{ KJ}$.

$$\text{Rdt} = 45/61,2 = > 70 \% (73,5 \%)$$

Enfin, si on calcule le bilan énergétique à partir du glucose dans les conditions physiologiques, sachant que la synthèse d'ATP nécessite 45 KJ

$$\text{Bilan} = 36 * 45/2870 = 60\% \text{ environ}$$

On peut comparer ces résultats avec ceux obtenus pour les lipides avec l'exemple de l'acide palmitique, AG à 16 C.

16C --> C/2 soit 8 acétylCoA soit 8 (3 NADH, H⁺ + 1 FADH₂ + 1 ATP)

--> (C/2 - 1) soit 7 NADH, H⁺ + 7 FADH₂

Au total cela représente **31 NADH, H⁺** (24 (8 x 3)+7) + **15 FADH₂** (8+7) + **7 ATP** (8-1)

Comme l'**oxydation phosphorylante** de 1 NADH, H⁺ permet la synthèse de 3 ATP et l'oxydation phosphorylante de 1 FADH₂ permet la synthèse de 2 ATP, le résultat sera de 93 ATP (3 * 31) + 30 ATP (2 * 15) soit **123 ATP**.

Les 8 GTP donneront **8 ATP** par phosphorylation au niveau du substrat ce qui porte le total à **131 (123 + 8) ATP** auquel il faut retrancher **1 ATP** utilisé lors de la formation de la liaison thioester.

Ainsi l'oxydation d'une molécule de palmitate permet la formation nette de **130 ATP** alors que l'oxydation d'une molécule de glucose ne fournit que **36 ou 38 ATP**.

LA PHASE PHOTOCHEMISME DE LA PHOTOSYNTHESE

Les 3 états de la chlorophylle et la photoconversion.

