

Chapitre 8

Les constituants du vivant

Cours

PLAN DU CHAPITRE

- 1 Des constituants minéraux ou organiques
- 2 Propriétés de l'eau, constituant majeur des organismes
- 3 Groupements fonctionnels et propriétés physico-chimiques des molécules organiques

ZOOM

- 1 Liaisons chimiques et biomolécules
- 2 Conséquences des propriétés de la molécule d'eau sur les êtres vivants
- 3 Les groupements fonctionnels

INTRODUCTION

Les êtres vivants sont composés des mêmes éléments chimiques que la matière inerte. Les principaux constituants des êtres vivants sont l'eau, une molécule dite minérale, et des molécules carbonées, dites organiques, qui présentent certaines particularités.

- ➔ Comment distingue-t-on les molécules minérales et organiques ?
- ➔ Quelles sont les propriétés de l'eau et des molécules organiques des êtres vivants ?
- ➔ Quelles sont les conséquences de ces propriétés sur le fonctionnement des êtres vivants ?

1 Des constituants minéraux ou organiques

1.1 Les éléments chimiques importants chez les êtres vivants

La matière qui compose les êtres vivants est constituée d'atomes présents dans l'environnement, mais dans des proportions différentes (tableau 8.1). Les êtres vivants prélèvent donc leur matière dans leur environnement **de façon sélective**.

Tableau 8.1 Quelques caractéristiques de quatre éléments chimiques majeurs chez les êtres vivants.

| Élément | Pourcentage massique moyen chez un être vivant (mammifère) | Pourcentage massique moyen dans la croûte terrestre | Nombre d'électrons de valence | Électronégativité |
|---------------|--|---|-------------------------------|-------------------|
| Carbone (C) | 18 % | 0,02 % | 4 | 2,55 |
| Oxygène (O) | 65 % | 46 % | 6 | 3,44 |
| Hydrogène (H) | 10 % | 0,1 % | 1 | 2,20 |
| Azote (N) | 3 % | 0,02 % | 5 | 3,04 |

Les propriétés chimiques d'un atome sont expliquées par le nuage électronique qui l'entoure, et en particulier par la **couche de valence**, qui est la couche la plus externe. C'est le nombre d'électrons de valence qui est responsable du nombre de liaisons chimiques que peut effectuer un atome avec un autre atome. Il est important de connaître le nombre d'électrons de valence des principaux éléments chimiques du vivant, de façon à en expliquer les propriétés (tableau 8.1). L'**électronégativité** est la capacité d'un atome à attirer vers lui un doublet électronique impliqué dans une liaison covalente. On peut noter que l'oxygène est un des éléments les plus électronégatifs. On verra dans la suite de ce chapitre que l'électronégativité de certains atomes (notamment O et N) a des conséquences sur les propriétés physico-chimiques des molécules.

1.2 Molécules organiques et molécules minérales coexistent chez les êtres vivants

Un assemblage stable d'au moins deux atomes est appelé molécule. La plupart des molécules carbonées qui composent les êtres vivants ont été regroupées sous le terme « **molécules organiques**, » qui signifie historiquement « **molécules des organismes vivants** ». Cependant, comme on va le voir, toutes les molécules carbonées ne sont pas organiques pour autant. Afin de comprendre la notion de molécule organique, il est essentiel de revoir les fondements de l'**oxydo-réduction**.

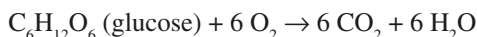
Voir programme de physique-chimie de la classe de première et de BCPST1.

Remarque

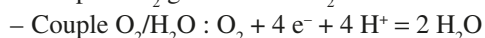
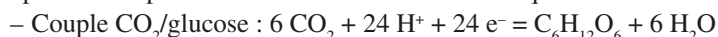
On assimilera les espèces polyatomiques chargées (ions moléculaires) à des molécules.

Un oxydant est une molécule susceptible d'arracher des électrons à un réducteur. Cet échange d'électrons constitue une réaction d'oxydoréduction, et peut être décomposé en deux demi-équations d'oxydoréduction (ou demi-équations redox).

Exemple : la respiration cellulaire est une réaction chimique qui se déroule en plusieurs étapes, et dont le bilan est :



On peut décomposer cette réaction en deux demi-équations :



La respiration cellulaire correspond donc à une **oxydation du glucose en CO₂**, en parallèle d'une **réduction de O₂ en H₂O**.

Voir chapitre 11, § 3.1 et § 4.3a

Attention !

Même si des H⁺ ne participant pas au transfert d'électrons peuvent être impliqués dans les réactions redox, il ne faut pas confondre les réactions **redox (transferts d'électrons)** et les réactions **acido-basiques (transferts de H⁺)**.

Dans cet exemple, le glucose est un réducteur et le CO₂ est un oxydant : le glucose est donc plus réduit que le CO₂. De façon générale, on peut définir une molécule organique par le degré d'oxydation de l'atome de carbone : il s'agit d'une molécule dont le carbone est **réduit**, c'est-à-dire **plus réduit que celui du CO₂**. Pour toute molécule organique, on peut donc écrire une demi-équation d'oxydation transformant cette molécule en CO₂.

En pratique, on peut montrer que **toute molécule possédant au moins une liaison covalente C-H ou C-C est organique**. La plupart des molécules organiques possèdent plusieurs atomes de carbone, qui forment une chaîne carbonée, qui peut être ramifiée ou linéaire. Les molécules organiques sont regroupées en grandes familles, avec notamment les lipides, les glucides, les nucléotides et acides nucléiques, et les acides aminés et protéines.

Voir chapitre 9

Toute molécule **non organique** est dite **minérale**. Toute molécule **non carbonée** est donc **minérale**, mais quelques molécules carbonées sont minérales également, et en particulier le dioxyde de carbone (CO_2) et ses dérivés acido-basiques (hydrogénocarbonate : HCO_3^- , et carbonate : CO_3^{2-}).

On indique dans le **tableau 8.2** quelques exemples de constituants minéraux, ainsi que leurs principaux rôles.

Tableau 8.2 Quelques exemples de fonctions de molécules minérales.

| Molécule/ion | Formule | Exemple de processus utilisant cette molécule/cet ion |
|---------------------------------|--|--|
| eau | H_2O | transport en solution de glucides par la sève des angiospermes, réactif de la photosynthèse, réactif des réactions d'hydrolyse |
| dioxyde de carbone | CO_2 | réactif de la photosynthèse, produit par la respiration cellulaire, réactif des réactions de carboxylation |
| ion hydrogène (= proton) | H^+ | gradient de H^+ à l'origine d'une énergie utilisable dans la mitochondrie et le chloroplaste |
| ion sodium | Na^+ | gradient de Na^+ à l'origine d'une énergie utilisable chez les cellules animales |
| ion chlorure | Cl^- | impliqué dans l'absorption du CO_2 par l'hématie des mammifères et dans l'activité de certaines synapses. |
| ion calcium | Ca^{2+} | impliqué dans l'exocytose, la transduction intracellulaire de messages, la contraction des muscles, entre dans la composition de nombreux solides ioniques (calcite, hydroxyapatite des os et des dents) |
| ion magnésium | Mg^{2+} | impliqué dans la stabilisation de l'ATP et dans la fonction des chlorophylles |
| dioxygène | O_2 | réactif de la respiration cellulaire, où il est utilisé comme oxydant |
| diazote | N_2 | réduit en NH_4^+ par les bactéries symbiotiques <i>Rhizobium</i> qui vivent dans les nodosités racinaires des fabacées |
| ammoniac et ammonium | NH_3 et NH_4^+ | substrat de la glutamine synthase, enzyme permettant l'autotrophie pour l'azote (notamment chez les plantes) |
| nitrate et nitrite | NO_3^- et NO_2^- | nitrite oxydé en nitrate pour en retirer de l'énergie chez la bactérie <i>Nitrobacter</i> |
| phosphate | diverses formes selon le pH : H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} | substrat de l'ATP-synthase, qui forme de l'ATP à partir d'ADP et de phosphate libre, dit inorganique |

On verra dans le chapitre 10 comment certains êtres vivants (les autotrophes) synthétisent leur matière organique à partir de matière minérale.

1.3 Liaisons chimiques et biomolécules

a) Les liaisons covalentes : des liaisons fortes à l'origine des molécules

La grande énergie des liaisons covalentes en fait des liaisons souvent très stables. Elles sont à la base de la construction des **molécules**, qui sont des entités constituées d'au moins deux atomes liés entre eux par des liaisons covalentes.

Dans une liaison covalente, une partie des électrons de la couche de valence de chaque atome est mise en commun entre les deux atomes. Dans le cas où les deux atomes liés ont une électro-négativité très différente, la liaison est dite polarisée (ex. : C–O, O–H).

b) Les liaisons faibles : des interactions labiles inter- et intramoléculeaires

Les **liaisons faibles** sont des liaisons dont l'énergie de liaison est inférieure à celle des liaisons covalentes. Leur rupture ne nécessite généralement pas l'intervention d'une enzyme. Il en existe plusieurs types :

- **Les liaisons hydrogène**

Une **liaison hydrogène** est une liaison faible entre un hydrogène (dit donneur) affecté d'une charge partielle positive, notée δ^+ , et un doublet non liant (dit accepteur) porté par un atome électronégatif.

- **Les liaisons ioniques et les interactions ion-dipôle**

Une **liaison ionique** est une liaison électrostatique entre deux atomes de charge nette opposée. Les liaisons ions-dipôles sont des interactions apparentées aux liaisons ioniques, qui lient des ions et des atomes possédant une charge partielle en raison d'une liaison covalente polarisée.

- **Les liaisons de van der Waals et l'effet hydrophobe**

Les **liaisons de van der Waals** sont les liaisons faibles ayant l'énergie de liaison la plus faible. Elles peuvent concerner tout type de groupements chimiques et de molécules, mais ont une importance particulière lorsqu'elles sont les seules interactions faibles existantes. C'est en particulier le cas entre molécules très hydrophobes, qui ont tendance pour cette raison à se regrouper et qui semblent exclues de la phase aqueuse. Cet effet est appelé **effet hydrophobe**.

Le [tableau 8.3](#) donne les valeurs moyennes de distances et d'énergies de liaison des principaux types de liaisons chimiques qui sont vus dans ce chapitre.

Tableau 8.3 Énergie de liaison moyenne des principales liaisons chimiques.

| Type de liaison | Distance de liaison | Énergie de liaison moyenne |
|--------------------------|---------------------|----------------------------|
| liaison covalente double | 130 pm | 600 kJ.mol ⁻¹ |
| liaison covalente simple | 150 pm | 350 kJ.mol ⁻¹ |
| liaison ionique | 200 pm | 100 kJ.mol ⁻¹ |
| liaison hydrogène | 250 pm | 15 kJ.mol ⁻¹ |
| liaison de van der Waals | 400 nm | 2 kJ.mol ⁻¹ |
| interaction hydrophobe | - | 10 kJ.mol ⁻¹ |

Les valeurs données correspondent à des valeurs moyennes, qui peuvent largement varier selon les atomes impliqués dans lesdites liaisons.

2 Propriétés de l'eau, constituant majeur des organismes

Chez la majeure partie des êtres vivants, l'eau est la molécule la plus abondante. Elle compte la plupart du temps pour plus de 50 % de la masse de l'organisme.

2.1 L'eau, une molécule polaire

L'eau est une petite molécule constituée de seulement trois atomes, liés entre eux par des liaisons covalentes. Cependant, la configuration électronique de l'oxygène, qui comporte 6 électrons de valence ([tableau 8.1](#)), et donc 2 doublets non liants, lui donne une structure coudée ([figure 8.1](#)), avec un angle de 104° entre les deux liaisons covalentes O–H. De plus, comme on l'a déjà vu, la liaison O–H est polarisée, et l'oxygène porte une charge partielle δ^- et des doublets non

liants, tandis que les hydrogènes portent une charge partielle δ^+ . Cette polarisation est propice à l'établissement de liaisons hydrogène, qui forment un réseau reliant l'ensemble des molécules d'eau d'un mélange.

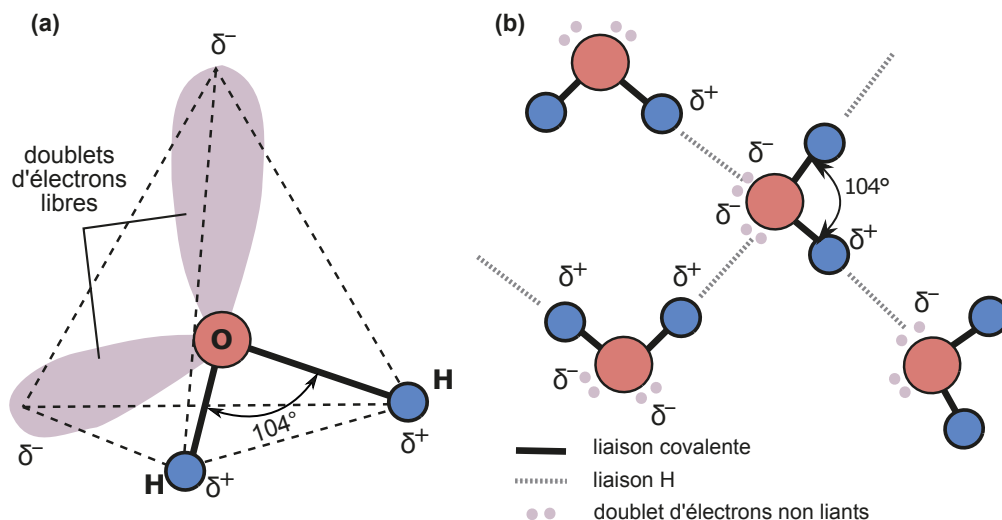
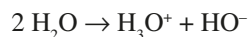


Figure 8.1 Architecture de la molécule d'eau (a) et liaisons H entre molécules (b).

2.2 L'eau : relation structure-fonction

a) Polarité de l'eau et sa réactivité

Par sa grande électronégativité, l'oxygène de l'eau peut attirer vers lui les deux électrons mis en jeu dans une liaison O–H et rompre cette liaison, libérant un proton H^+ et un anion hydroxyde HO^- ; il peut également capter un ion H^+ supplémentaire, formant un ion hydronium H_3O^+ . L'eau se comporte donc à la fois comme un acide et comme une base : c'est un ampholyte. L'eau peut donc subir une **autoprotolyse** :



Le **pH** (potentiel hydrogène) est défini comme $-\log_{10}([H_3O^+])$. En raison de l'autoprotolyse de l'eau, ce pH est de 7 pour l'eau pure, dite neutre, et est encadré en solution aqueuse par les valeurs 0 (concentration en H_3O^+ maximale) et 14 (concentration en H_3O^+ minimale).

L'eau peut réagir avec les molécules (organiques notamment) ayant une activité acido-basique, comme par exemple les acides carboxyliques et les amines (voir § 8.3b).

L'eau est également le réactif des réactions d'**hydratation** et d'**hydrolyse**. Une hydratation est une addition d'une molécule d'eau sur une molécule, comme par exemple un alcène. Une hydrolyse est la rupture d'une liaison par intervention de la molécule d'eau et qui scinde la molécule en deux (figure 8.2).

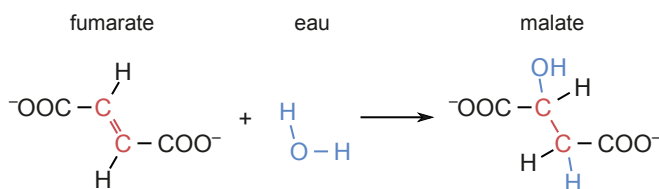


Figure 8.2 (a) Hydratation du fumarate en malate : l'eau est un réactif.

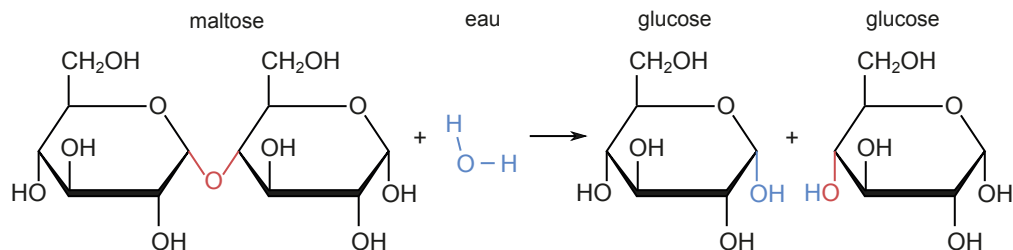


Figure 8.2 (b) Hydrolyse du maltose en deux glucoses : l'eau est un réactif.

b) Polarité de l'eau et rôle de solvant

Plaçons un cristal de sel de 1 g dans 1 L d'eau liquide à 20 °C. Ce cristal est un solide ionique constitué des ions Na^+ et Cl^- . Une légère agitation permet de constater qu'en quelques minutes, le cristal disparaît et que l'eau prend un goût salé. Les ions se sont donc désolidarisés et ont été solubilisés par l'eau. Cette même expérience peut également être réalisée avec des espèces non chargées, comme le saccharose (sucre de table).

Comme on l'a vu précédemment, la polarité de la molécule d'eau la rend susceptible de réaliser des liaisons faibles avec d'autres molécules :

- des liaisons hydrogène avec d'autres dipôles ;
- des liaisons ion-dipôle avec des cations ou des anions.

Les molécules susceptibles de faire des liaisons faibles avec l'eau sont dites **hydrophiles**. Dans le mélange eau-sel, les ions Na^+ et Cl^- établissent des liaisons ion-dipôle avec l'eau, et sont donc indirectement liés à l'ensemble du réseau de molécules d'eau. Les ions et l'eau constituent alors une seule et unique phase : les ions sont **solvatés**, ou **mis en solution**.

L'eau est donc un solvant polaire, dans lequel les molécules organiques polaires ou chargées sont solubles. Cette solubilisation aqueuse est extrêmement importante, dans la mesure où l'eau est le principal composant des êtres vivants. Elle permet, entre autres, le transport de nombreux composés dans le sang et les sèves, et le prélèvement de matière dans l'environnement aqueux des cellules.

Les gaz peuvent également être solubilisés par l'eau. Le dioxygène et le diazote sont apolaires, et interagissent en conséquence relativement peu avec l'eau. Ils sont très peu solubles. En revanche, le dioxyde de carbone peut réagir avec l'eau pour former des espèces chargées, comme l'ion HCO_3^- , ce qui augmente considérablement sa solubilité (tableau 8.4).

Tableau 8.4 Solubilité maximale de trois gaz, du glucose et du sel de table à température de 20 °C pour une pression de 10^5 Pa.

| Espèce chimique | Solubilité aqueuse saturante |
|---|------------------------------|
| dioxygène (O_2) | 1,3 mmol.L ⁻¹ |
| diazote (N_2) | 0,66 mmol.L ⁻¹ |
| dioxyde de carbone (CO_2) | 36 mmol.L ⁻¹ |
| glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) | 5 000 mmol.L ⁻¹ |
| sel de table (NaCl) | 12 000 mmol.L ⁻¹ |

c) Liaisons H et tension superficielle

Un verre rempli à ras bord montre que la surface n'est pas parfaitement horizontale, et surplombe légèrement le bord du récipient. Les lois de la physique nous apprennent que la somme des forces qui s'appliquent sur un corps qui n'a aucun mouvement est nulle. Dans notre cas, les molécules d'eau de la surface bombée devraient tomber du verre, car elles sont attirées par la

ZOOM 1

Liaisons chimiques et biomolécules

Voir chapitre 3, § 3.1 et 3.3

gravité. Si elles restent à l'équilibre, c'est qu'il existe une autre force qui les attire vers l'intérieur du récipient. Cette force est la **tension superficielle**.

Son explication physique est à rechercher dans la structure du réseau de molécules d'eau (figure 8.3). Les molécules d'eau sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène. Les molécules éloignées de la surface réalisent des liaisons H avec leurs voisines indifféremment dans toutes les directions de l'espace, et les forces se compensent donc. En revanche, les molécules qui se trouvent à l'interface eau/air ne peuvent pas faire de liaisons avec l'air, mais en font avec les autres molécules d'eau du mélange ; elles subissent donc une attraction vers l'intérieur du récipient, qui s'oppose à la gravité.

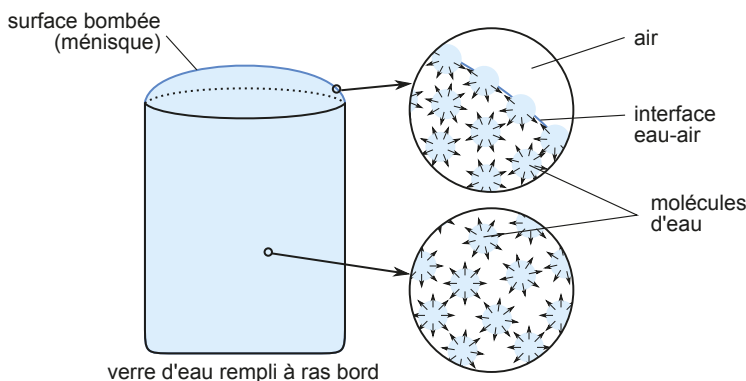


Figure 8.3 Explication de la tension superficielle de l'eau.

Les petites flèches désignent les directions et sens des forces attractives exercées par les liaisons H sur chaque molécule d'eau.

d) L'eau liquide : un corps incompressible

L'eau est liquide à température ambiante, et comme tout liquide, elle est très **incompressible**. L'incompressibilité isotherme χ_T (« khi T ») est égale à :

$$\frac{-1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}_T$$

(avec V le volume, P la pression et T la température). Elle quantifie la variation de volume d'un corps, à température constante, lorsqu'on fait varier sa pression.

Pour l'eau liquide, on a $\chi_T = 4,4 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$.

Application : cela signifie qu'une augmentation de pression $\Delta P = 10^5 \text{ Pa}$ (l'équivalent de la pression atmosphérique moyenne) sur un volume d'eau liquide $V = 1 \text{ L}$ se traduit par une variation de volume $\Delta V = V \times \chi_T \times \Delta P = 44 \text{ }\mu\text{L}$ (variation de 0,0044 % seulement).

L'incompressibilité de l'eau a pour conséquence l'excellente transmission des ondes de pression, et donc des sons, dans les milieux aqueux (la vitesse du son dans l'eau est de $1\,500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, contre seulement $340 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans l'air).

e) L'eau : un liquide à forte capacité thermique

La **capacité thermique massique** (notée c) désigne l'énergie à fournir à un kg d'un corps pour élever d'un degré Celsius (ou d'un kelvin) sa température. Parmi les substances usuelles, l'eau a une des capacités thermiques massiques les plus élevées (tableau 8.5). Elle est expliquée, encore une fois, par les liaisons H entre molécules d'eau : la température est liée à l'agitation moléculaire, et les nombreuses liaisons H entre molécules d'eau font qu'une part importante de l'énergie reçue par l'eau lors d'un chauffage est utilisée pour rompre les liaisons H et non pour augmenter l'agitation moléculaire.

ZOOM 2

Conséquences des propriétés de la molécule d'eau sur les êtres vivants

Tableau 8.5 Capacité thermique massique de l'eau, de l'éthanol (molécule organique polaire) et du cyclohexane (molécule organique apolaire).

| Espèce chimique | Capacité thermique massique (J.K ⁻¹ .kg ⁻¹) |
|-----------------|--|
| eau | 4 185 |
| éthanol | 2 460 (58 %) |
| cyclohexane | 1 860 (44 %) |

Les pourcentages représentent le rapport à la valeur de référence (l'eau). L'eau a une capacité thermique considérablement plus élevée que l'éthanol et le cyclohexane. Ces résultats sont généralisables à de nombreuses autres substances.

3 Groupements fonctionnels et propriétés physico-chimiques des molécules organiques

3.1 Les principales fonctions organiques

Une **fonction organique**, aussi appelée **groupement fonctionnel**, désigne un groupe d'atomes porté par le squelette carboné d'une molécule organique, et qui lui confère des propriétés physiques et chimiques (réactivité, solubilité, etc.).

ZOOM 3

Les groupements fonctionnels

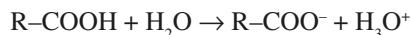
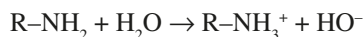
Certaines fonctions organiques doivent être reconnues, et leurs propriétés connues : alkyle, hydroxyle, sulfhydryle (thiol), carbonyle (aldéhyde et cétone), carboxyle, amine, ester, thioester, phosphoryle et énol.

3.2 Des fonctions influent sur la réactivité des molécules organiques

La réactivité est la capacité d'une molécule à subir une **réaction chimique**, c'est-à-dire la rupture et la formation de liaisons covalentes. Elle ne doit pas être confondue avec la capacité d'**interaction** d'une molécule, qui est sa capacité à établir des liaisons faibles avec d'autres molécules.

a) Réactivité acido-basique

Les groupements carboxyle et amine confèrent aux molécules qui les portent une **réactivité acido-basique** : ces molécules peuvent gagner (amines) ou perdre (ac. carboxyliques) des protons H⁺, et les échanger avec l'eau.



La **figure 8.4** présente le diagramme de prédominance d'un acide carboxylique (l'acide pyruvique, ou pyruvate lorsqu'il est sous forme anionique, un composé au cœur du métabolisme) et d'une amine (l'éthanolamine, un composant de certains lipides membranaires).

La réaction acido-basique de chacune de ces deux molécules avec l'eau a un avancement qui est prévu par la constante d'acidité K_A de chaque couple ; le pK_A est égal à -log(K_A). Selon que le pH est supérieur ou inférieur au pK_A, l'espèce sera dans sa forme basique ou acide, et sera donc chargée ou non. Les deux exemples choisis (pyruvate et éthanolamine) sont tout à fait généralisables, et on pourra retenir que :

- les pK_A des acides carboxyliques sont en général compris entre 2 et 5 ;
- les pK_A des amines sont en général compris entre 8 et 11.

Les groupements phosphoryles possèdent également une activité acido-basique, et la forme majoritaire à pH neutre est doublement chargée (R-O-PO₃²⁻).

Voir chapitre 9,
§ 3.1

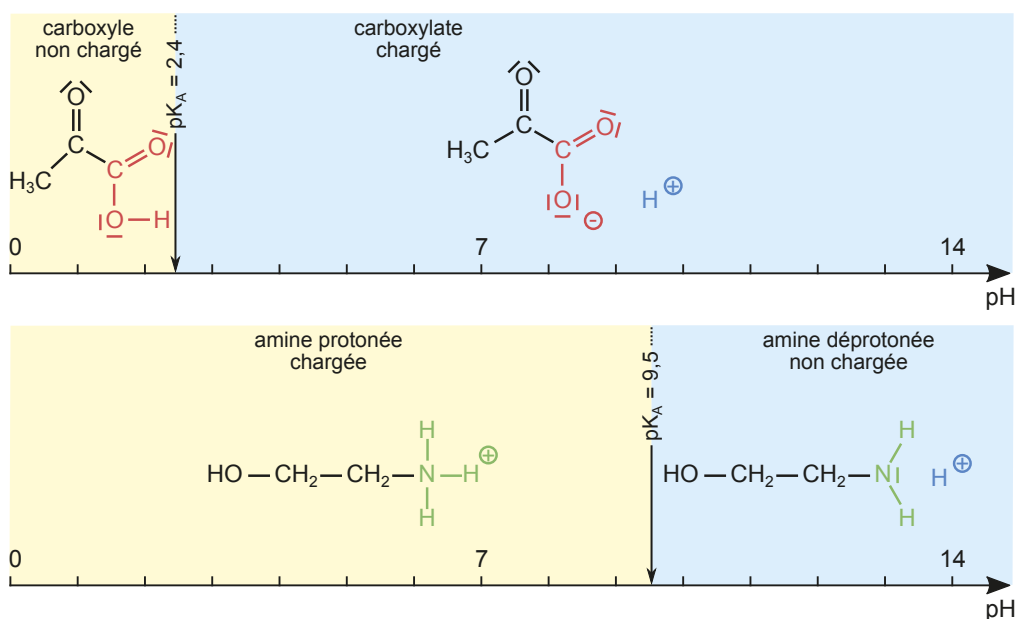


Figure 8.4 Diagramme de prédominance d'un acide carboxylique (le pyruvate), et d'une amine (l'éthanolamine).

À pH physiologique (pH 7), les acides carboxyliques sont sous leur forme carboxylate (chargée négativement) et les amines sous leur forme protonée (chargée positivement).

b) Équilibres céto-énoliques

Les énols sont des composés très peu stables, et se transforment spontanément en cétones par échange intramoléculaire d'un ion H^+ (tautomérie). La transformation énol \rightleftharpoons cétone est appelée **équilibre céto-énolique** (figure 8.5), et cet équilibre peut être plus ou moins déplacé vers la gauche selon les situations.

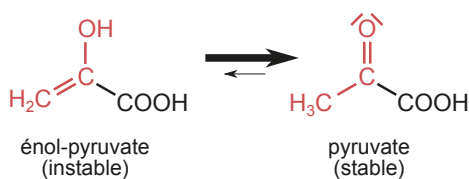


Figure 8.5. L'équilibre céto-énolique est très déplacé vers la forme cétone en raison de sa stabilité.

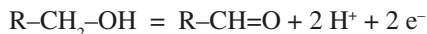
c) Estérifications, et réactions proches

Une **estérification**, *stricto sensu*, est une réaction entre un groupement carboxyle et un groupement hydroxyle, qui libère une molécule d'eau et forme une fonction ester (figure 8.6). Quelques réactions peuvent être rapprochées des estérifications :

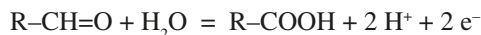
- La thioestérification, qui fait intervenir un acide carboxylique et un groupement sulfhydryle ($-\text{SH}$), de réactivité proche de celle d'un hydroxyle (figure 8.6).
- La phosphorylation, qui fait intervenir un acide phosphorique (au lieu d'un acide carboxylique) et un groupement $-\text{OH}$, qui peut être celui d'un hydroxyle ou d'un carboxyle. Beaucoup de phosphorylations sont en réalité des transphosphorylations (transfert d'un phosphate

e) Réactivité redox des fonctions organiques

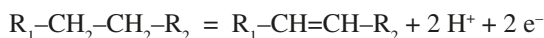
Un alcool primaire R-OH peut être oxydé en carbonyle selon la demi-équation :



De même, un aldéhyde peut être oxydé en acide carboxylique selon la demi-équation :



Enfin, un alcane peut être oxydé en alcène selon la demi-équation :



L'ensemble de ces fonctions a donc une grande importance dans les processus oxydants (respiration par exemple) ou réducteurs (photosynthèse et chimiosynthèse par exemple).

3.3 Des fonctions influencent la solubilité aqueuse

Les **molécules hydrophiles** sont des molécules capables d'interagir fortement avec l'eau, par des liaisons ion-dipôle si elles sont chargées, ou par des liaisons hydrogène si elles ne le sont pas. Les groupements amine et carboxyle forment en solution aqueuse des carboxylates chargés négativement ou des amines protonées chargées positivement (figure 8.4), qui sont donc très hydrophiles et sont donc très solubles. De même, les molécules portant des groupements fonctionnels avec des liaisons polarisées (N-H, C-O, O-H) sont capables de liaisons H avec l'eau. Elles sont donc très hydrophiles et confèrent à ces molécules une grande solubilité.

Les **molécules hydrophobes** sont des molécules incapables d'interagir avec l'eau. Les molécules comportant de nombreuses fonctions alkyles, de par la très faible polarisation des liaisons C-H, sont très hydrophobes, et donc non solubles dans l'eau.

3.4 Des fonctions permettent la polymérisation

On appelle **condensation** une réaction chimique consistant en la formation d'une liaison covalente entre deux molécules, associée à la libération d'une molécule d'eau. L'estérification et la thioestérification (figure 8.6) sont des exemples de condensation. Si une molécule possède au moins deux sites de condensation, elle peut potentiellement initier une **polymérisation**, c'est-à-dire la formation d'une **macromolécule** constituée d'un enchaînement d'unités élémentaires (les **monomères**) liés entre eux par des liaisons covalentes.

Un **site de polymérisation** comprend au moins un groupement -OH (hydroxyle, carboxyle ou phosphoryle) et un groupement possédant un H δ^+ (H porté par un azote ou un oxygène). Chez les êtres vivants, trois cas de condensations multiples à l'origine de polymérisations doivent être connus :

- condensation de deux groupements hydroxyles entre oses, à l'origine de la liaison osidique (fonction éther), formant des polymères glucidiques ou polysides ;
- condensation d'un groupement phosphoryle et d'un groupement hydroxyle entre nucléotides, à l'origine de la liaison phosphodiester, formant les acides ribonucléique (ARN) et désoxyribonucléique (ADN) ;
- condensation d'un groupement carboxyle et d'un groupement amine entre acides α -aminés, à l'origine de la liaison peptidique (fonction amide), formant les protéines.

Le poids moléculaire est une grandeur qui quantifie la masse d'une molécule. Elle se mesure en daltons (Da), défini tel qu'une mole de molécules de n daltons a une masse de n grammes. En d'autres termes, la valeur du poids moléculaire en Da est égal à la valeur de la masse molaire en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exemple : le glucose a une masse molaire de $180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et donc un glucose a un poids moléculaire de 180 Da.

Voir chapitre 10,
§ 2.1c et chapitre 11,
§ 3.1

ZOOM 1

Liaisons chimiques
et biomolécules

Voir chapitre 9,
§ 2.2

Voir chapitre 9,
§ 3.2

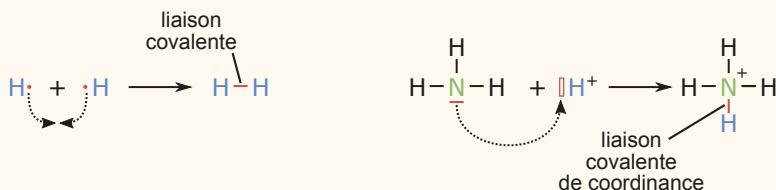
Voir chapitre 9,
§ 4.2

ZOOM 1

Liaisons chimiques et biomolécules

Diversité et propriétés des liaisons covalentes

Les électrons mis en commun par les deux atomes impliqués dans une liaison covalente peuvent provenir des deux atomes, ou d'un seul des deux atomes. Dans le second cas, on parlera de liaison covalente de coordination.

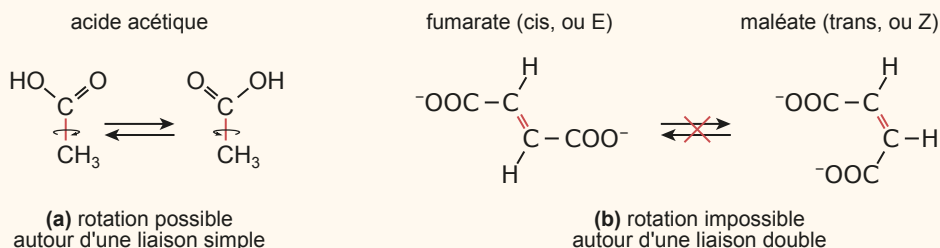


Formation d'une liaison covalente et d'une liaison de coordination.

À gauche : deux atomes d'hydrogène radicalaires mettent chacun en commun leur unique électron pour former une liaison covalente. À droite, l'ammoniac NH_3 apporte les deux électrons - via le doublet non liant de l'azote - pour former la liaison de coordination avec l'ion hydrogène H^+ portant une lacune électronique (acide de Lewis).

Lorsque seuls deux électrons composent la liaison covalente, on parlera de liaison covalente simple. Lorsque quatre électrons sont mis en jeu, on parlera de liaison covalente double. Les liaisons sont d'autant plus courtes et énergétiques (tableau 8.3) qu'elles sont multiples.

Les propriétés électroniques de la liaison simple ont pour conséquence la possible rotation autour de l'axe constitué par la liaison. Cette rotation est impossible autour d'une liaison double.



Liaisons covalentes et rotation.

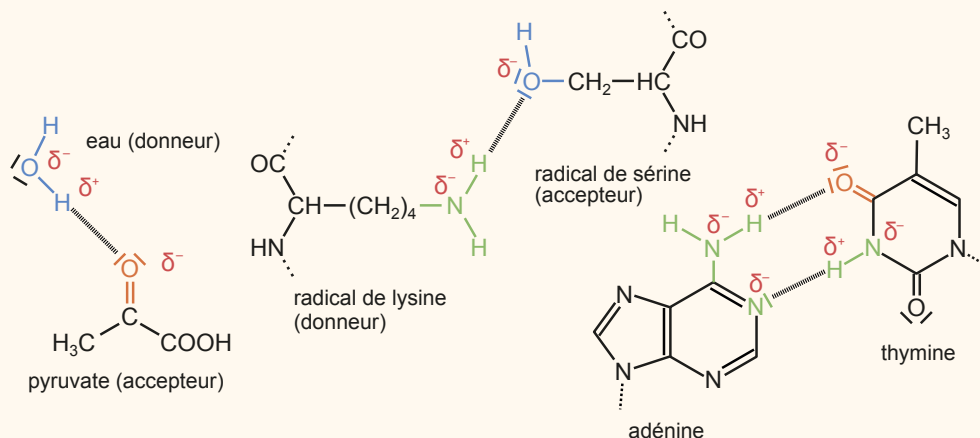
(a) Deux modes de représentation équivalents de la molécule d'acide acétique, selon la rotation autour de la liaison simple C-C ; (b) l'absence de rotation autour de la double liaison C=C fait que le fumarate est une molécule différente du maléate.

Liaisons hydrogène et électronégativité

Comme on l'a déjà vu, lorsque les deux atomes impliqués dans une liaison covalente ont une électronégativité très différente, la liaison covalente formée est **polarisée**. À la lecture du tableau 8.1 :

- On constate que la différence d'électronégativité entre C et H est faible (0,35). La liaison C-H est donc peu polarisée.
- On constate que les différences d'électronégativité entre N et H d'une part, et O et H d'autre part, sont importantes (0,84 et 1,24 respectivement). Les liaisons N-H et O-H sont donc très polarisées.

Pour cette raison, l'oxygène et l'azote impliqués dans une liaison O–H ou N–H sont affectés d'une charge partielle, notée δ^- , et l'hydrogène est affecté d'une charge partielle positive notée δ^+ . Cet hydrogène δ^+ est susceptible d'interagir avec des doublets **non liants** portés par d'autres atomes, formant ainsi une liaison hydrogène (liaison faible entre un hydrogène δ^+ et un doublet non liant porté par un atome électronégatif). Les liaisons hydrogène (ou liaisons H) ont une énergie de liaison moyenne de l'ordre de $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (tableau 8.3) soit un à deux ordres de grandeur en dessous d'une liaison covalente.



Voir chapitre 9,
§ 4.2a

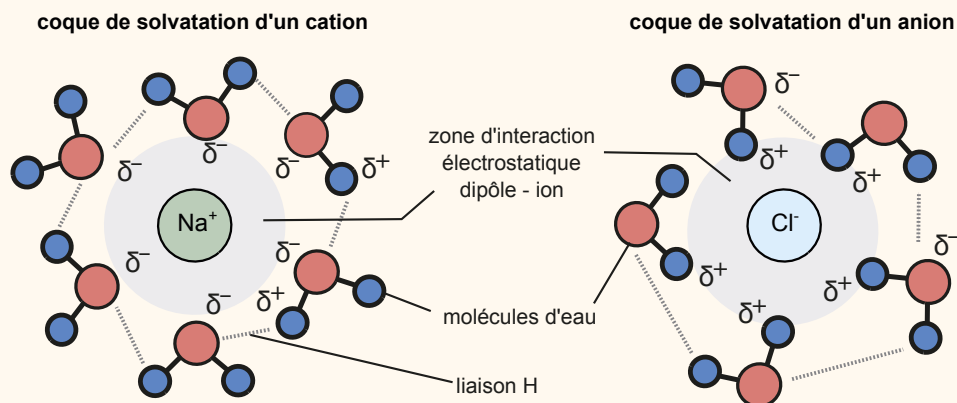
Voir chapitre 9,
§ 3.2

Trois exemples de liaisons hydrogènes impliquant des biomolécules.

Gauche : liaison H entre une molécule d'eau et un pyruvate, permettant de solubiliser cette molécule (voir § 2.2.b). Milieu : liaison H entre les radicaux de deux acides α -aminés (lysine et sérine) au sein d'une protéine. Droite : deux liaisons H entre les substituants de l'adénine et de la thymine, liant les deux brins d'une molécule d'ADN.

Interactions électrostatiques et solubilisation des ions

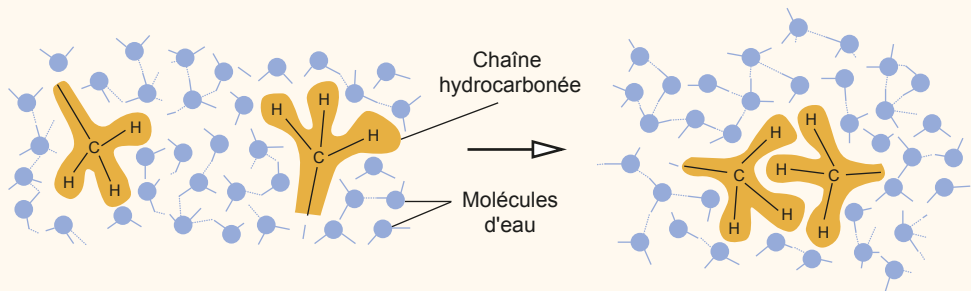
Les charges portées par les molécules et ions, lorsqu'elles sont opposées, peuvent donner lieu à une interaction électrostatique (liaison ionique et liaisons ion-dipôle). L'eau est une molécule polarisée : les hydrogènes portent une charge partielle δ^+ , et l'oxygène une charge partielle δ^- . Les ions (minéraux ou organiques) peuvent donc se lier à l'eau par des liaisons ions-dipôles, formant une **coque de solvation**, expliquant leur solubilité.



Gauche : interaction ion-dipôle entre un cation Na^+ et les oxygènes δ^- de l'eau. Droite : interaction ion-dipôle entre un anion Cl^- et les hydrogènes δ^+ de l'eau.

Les liaisons de van der Waals

Les **liaisons de van der Waals** agissent sur tout type d'atome, indépendamment de son électronégativité ou de la polarité des liaisons covalentes. Cependant, leur très faible énergie (de l'ordre de $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) les rend particulièrement importantes dans les cas d'atomes ou de groupements n'ayant pas d'autres interactions (liaisons ioniques ou liaisons H notamment). Considérons un mélange huile-eau, qui est donc constitué d'un milieu aqueux contenant des molécules d'huile incapables de réaliser des liaisons ioniques ou des liaisons H avec l'eau. Les fortes interactions des molécules d'eau entre elles (liaisons H) excluent de fait les molécules d'huile. En revanche, les molécules d'huile peuvent effectuer des liaisons de van der Waals entre elles. On constate qu'elles se regroupent et semblent rejetées de la phase aqueuse. Cet effet est appelé **effet hydrophobe**, ou **interaction hydrophobe**. S'il peut être expliqué grâce à la notion de liaison de van der Waals au second ordre, il ne faut pas oublier qu'il est au premier ordre expliqué par les fortes interactions des molécules d'eau entre elles.



L'effet hydrophobe contraint les chaînes hydrocarbonées à se regrouper.

Gauche : l'encombrement des radicaux ne comportant pas de groupements susceptibles d'interagir avec l'eau entraîne la rupture d'un grand nombre de liaisons H potentielles entre les molécules d'eau : c'est un état instable.

Droite : le nombre de liaisons H potentielles rompues entre les molécules d'eau est minimisé : c'est un état plus stable.

ZOOM 2

Conséquences des propriétés de la molécule d'eau sur les êtres vivants

L'eau liquide : une phase condensée

La densité d'une substance est égale au rapport de sa masse volumique par celle de l'eau. Par définition, la densité de l'eau est donc de 1. Comme l'eau est le principal constituant des êtres vivants, la densité moyenne des êtres vivants est proche de celle de l'eau. En milieu aquatique, le poids de l'organisme est donc généralement compensé à peu près par la poussée d'Archimède. On dit pour cette raison que le milieu aqueux est porteur. Cette propriété permet un certain nombre d'adaptations, comme par exemple l'existence de branchies externalisées chez de nombreux organismes.

La densité de l'eau liquide est bien plus élevée que celle de l'air ($d_{\text{air}} = 0,0013$). Le milieu aérien est donc peu porteur, contrainte importante pour les organismes qui y vivent, et qui ont développé au cours de l'évolution des adaptations, comme le squelette (interne chez les tétrapodes, externe chez les arthropodes) ou des systèmes respiratoires internalisés (poumons chez les tétrapodes, trachées chez les insectes).

L'incompressibilité de l'eau permet la transmission efficace des ondes de pression. De nombreux animaux exploitent cette propriété, et ont une grande sensibilité aux variations de pression de l'eau, comme les téléostéens (avec leur ligne latérale) ou les cétacés (communication intraspécifique complexe à grande distance, ainsi que détection de la nourriture par sonar).

Voir chapitre 3, § 1.3a

Voir TP2, figure TP2.1

L'eau : un tampon thermique

La grande capacité thermique massique de l'eau fait que l'énergie nécessaire pour réchauffer ou refroidir un certain volume d'eau est considérable. On dit que l'eau constitue un **tampon thermique**. Cela rend les organismes relativement peu sensibles aux variations de température du milieu, et rend donc le maintien de la température interne relativement aisé chez les homéothermes (mammifères et oiseaux). À l'échelle des écosystèmes, les biotopes aquatiques, en particulier quand ils sont de grande dimension (mers et océans), sont très peu sensibles aux variations de températures entre hiver et été. Cette faible fluctuation des milieux aquatiques par rapport aux milieux aériens a conditionné l'évolution des espèces qui y vivent.

Tension superficielle et cohésion des molécules d'eau

Dans la chambre sous-stomatique des feuilles des végétaux, l'eau imprègne les parois des cellules, constituées de cellulose, très hydrophile. Elle forme des **ménisques** dans les lacunes entre les cellules, dont la courbure est à l'origine d'une force de succion, qui dépend de la **tension superficielle**. Elle est donnée par la loi de Jurin : $\psi_m = 2 \frac{\gamma}{r}$ où ψ_m est la pression (aussi appelé potentiel hydrique matriciel), r le rayon de courbure et γ la tension superficielle. Cette « pression » négative aspire l'eau vers le haut, et les liaisons H entre molécules d'eau permettent d'assurer une grande cohésion à la colonne d'eau continue qui emplit les vaisseaux du xylème depuis les racines vers les feuilles.

La « pression » négative induite par les pellicules d'eau dans les cavités internes des organismes peut avoir pour conséquence leur **collapsus**, c'est-à-dire leur fermeture par écrasement spontané. Ce risque existe dans le cas du poumon alvéolé des mammifères. Les pneumocytes II sont des cellules sécrétrices qui produisent un mucus riche en phosphatidylcholine, un composé amphiphile – qui a un pôle hydrophile et un pôle hydrophobe – qui diminue la tension superficielle de l'eau pelliculaire de la surface des alvéoles. Ce mucus – appelé **surfactant** – diminue considérablement le risque de collapsus. Il est produit en fin de gestation, et son absence chez les bébés grands prématurés doit être compensée, sans quoi le nourrisson risque une détresse respiratoire aiguë, parfois mortelle.


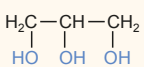
Voir chapitre 4,
§ 2.2b

Voir chapitre 3, § 1.3b

ZOOM 3

Les groupements fonctionnels

Le tableau suivant liste les principaux groupements fonctionnels rencontrés dans les molécules organiques, ainsi que quelques exemples de molécules courantes comportant ces fonctions.

| Nom de la fonction | Nom de la molécule | Formule générique | Exemple |
|--------------------|--------------------|------------------------|---|
| alkyle | - | $R-[CH_2]_n-CH_2-CH_3$ | acide laurique (acide gras) :  |
| hydroxyle | alcool | $R-OH$ | glycérol (polyol) :  |

| Nom de la fonction | Nom de la molécule | Formule générique | Exemple |
|-------------------------------|--------------------|--------------------------|--|
| sulfhydryle | thiol | $R-SH$ | cystéine (acide α aminé) : |
| carbonyle | aldéhyde | $R-C(=O)H$ | glycéraldéhyde (ose) : |
| | cétone | $R_1-C(=O)R_2$ | dihydroxyacétone (ose) : |
| carboxyle* | acide carboxylique | $R-C(=O)OH$ | pyruvate : |
| amine* | amine | $R-NH_2$ R_1-NH-R_2 | alanine (acide α aminé) : |
| ester, thioester, phosphoryle | ester | $R_1-C(=O)OR_2$ | triglycéride (lipide) : |
| | thioester | $R_1-C(=O)SR_2$ | acétyl-Coenzyme A : |
| | phospho- | $R-O-P(=O)(OH)_2$ | glycéraldéhyde-3-phosphate (ose phosphorylé) : |
| énol | énol | $R_1-C(OH)=CH-R_2$ | énolpyruvate (isomère du pyruvate) : |

* Les fonctions carboxyle et amine confèrent une réactivité acido-basique aux molécules qui les portent, et la forme majoritaire protonée ou non dépend du pH (voir [figure 8.4](#)). En biochimie, on a souvent coutume de nommer les acides carboxyliques par le nom de la base conjuguée carboxylate, majoritaire à pH 7. Le *pyruvate* présenté dans le tableau est en toute rigueur un *acide pyruvique*.

Réviser

Résumé

Les êtres vivants et la matière inerte sont composés d'éléments chimiques identiques, mais répartis de façon différente. Les êtres vivants sont constitués de matière minérale (eau, ions minéraux...) et de matière organique. La matière organique constitue un ensemble extrêmement divers de molécules carbonées réduites. Des liaisons covalentes (fortes) lient entre eux les différents atomes d'une molécule. Des liaisons faibles (liaisons hydrogène, liaisons ioniques, liaisons de van der Waals) permettent des interactions de plus faible énergie entre les atomes de molécules différentes ou au sein de la même molécule.

L'eau est le composé le plus abondant des êtres vivants. Sa polarité permet la formation d'un réseau de liaisons hydrogène entre molécules d'eau, ce qui explique un certain nombre de propriétés physiques (cohésion, capacité thermique élevée) importantes chez les êtres vivants. Elle induit également une réactivité de la molécule d'eau et des liaisons faibles avec les molécules organiques, à l'origine de son rôle de solvant.

Les molécules organiques possèdent des groupements fonctionnels divers, qui permettent d'expliquer leur réactivité et leur solubilité dans l'eau. Certains groupements permettent une polymérisation, qui est à l'origine de quelques-unes des molécules les plus importantes chez les êtres vivants (les polymères glucidiques, les protéines et les acides nucléiques). La réactivité des molécules organiques est résumée dans le [tableau 8.6](#).

Tableau 8.6 Réactivité des molécules organiques et groupements fonctionnels.

| Réaction | Groupements fonctionnels impliqués | | |
|--------------------------------|---|--|--|
| acido-basique | ac. carboxylique ($2 < pK_A < 5$) | amine ($8 < pK_A < 11$) | phosphoryle |
| oxydo-réduction | ac. carboxylique ⇌ aldéhyde | aldéhyde ⇌ alcool | cétone ⇌ alcool |
| | alcène ⇌ alcane | 2 thiol ⇌ $R_1-S-S-R_2$ (pont disulfure) | |
| condensation-hydrolyse | alcool + alcool ⇌ éther + eau (cf. polymères glucidiques) | ac. carboxylique + amine ⇌ amide + eau (cf. protéines) | phosphate + alcool ⇌ phosphoryle + eau (cf. acides nucléiques) |
| | thiol + ac. carboxylique ⇌ thioester + eau | alcool + ac. carboxylique ⇌ ester + eau | |
| équilibre céto-énolique | cétone ⇌ énol | | |
| hémiacétalisation | alcool + aldéhyde/cétone ⇌ hémiacétal (Voir cyclisation des oses, chapitre 9). | | |

S'entraîner

QCM de connaissances

- 1 Classez les atomes de l'électronégativité la plus grande à la plus faible :
 - a. Oxygène → azote → carbone → hydrogène.
 - b. Oxygène → carbone → azote → hydrogène.
 - c. Oxygène → hydrogène → carbone → azote.
 - d. Oxygène → carbone → hydrogène → azote.
- 2 Il est impossible de mélanger de l'eau et de l'huile. Pourquoi ?
 - a. Parce que les molécules d'eau sont différentes des molécules d'huile.
 - b. Parce que les molécules d'huile font des liaisons H entre elles, et que les molécules d'eau font des liaisons H entre elles, mais qu'il ne peut pas y avoir de liaisons H entre huile et eau.
 - c. Parce que les molécules d'eau sont fortement liées entre elles par des liaisons H, ce qui empêche de fait les interactions eau/huile, ce qui a pour conséquence que les molécules d'huile se regroupent en faisant entre elles des liaisons de van der Waals.
 - d. Parce qu'il y a une répulsion (notamment électrostatique) entre l'eau et l'huile.
- 3 L'eau :
 - a. Est un acide.
 - b. Est une base.
 - c. Peut réagir avec des acides.
 - d. Peut réagir avec des bases.
- 4 $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{COOH} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$.
 - a. Cette demi-équation est une demi-équation redox car elle échange des H^+ .
 - b. Cette demi-équation est une réduction car elle échange des électrons et des H^+ .
 - c. Cette demi-équation est une hydratation car elle consomme de l'eau.
 - d. Cette demi-équation est une réaction acido-basique car elle produit un acide carboxylique.
 - e. Cette demi-équation est une oxydation car elle libère des électrons.
- 5 La dernière réaction de la glycolyse est la suivante :

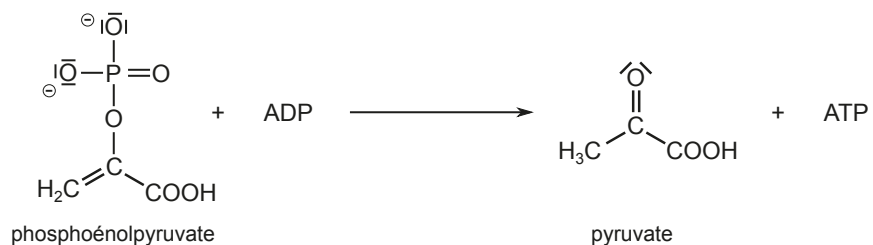


Figure 8.8 La dernière réaction de la glycolyse

- a. Cette réaction fait intervenir un équilibre céto-énolique.
- b. Cette réaction fait intervenir une hydrolyse, car la liaison entre le phosphate et le reste de la molécule a été hydrolysée.

- c. Cette réaction est une réaction acido-basique, car elle met en jeu un acide carboxylique.
- d. Cette réaction est une oxydation, car elle fait apparaître une cétone, qui est un groupement oxydé.
- e. Cette réaction est une oxydation, car le phosphate hydrolysé est chargé négativement, donc riche en électrons.

QCM à partir de documents

- 1 L'aspirine est un anti-inflammatoire non stéroïdien. On donne sa formule dans la [figure 8.9](#). On place de l'aspirine dans un tube contenant un volume égal d'eau et d'octanol, un composé très hydrophobe. On définit $\log P_{ow} = \log \frac{[\text{aspirine}]_{\text{octane}}}{[\text{aspirine}]_{\text{eau}}}$. On donne dans le [tableau 8.7](#) les valeurs de $\log P_{ow}$ pour trois valeurs de pH.

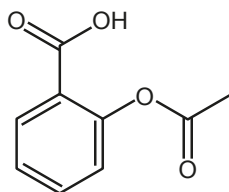


Figure 8.9 Formule développée de l'aspirine.

Tableau 8.7 Valeurs de $\log P_{ow}$ pour l'aspirine pour trois valeurs de pH.

| pH | $\log P_{ow}$ |
|-----|---------------|
| 1,2 | 0,255 |
| 7,0 | 0,061 |
| 7,4 | -0,125 |

Quelle(s) est (sont) la (les) affirmation(s) correcte(s) ?

- a. L'aspirine est d'autant plus soluble dans l'eau que le pH augmente.
 - b. Les résultats sont expliqués par la présence de certains groupements hydrophobes sur la molécule.
 - c. L'aspirine est un acide, dont la charge varie avec le pH, ce qui explique les variations de solubilité aqueuse.
 - d. La fonction carbonyle est chargée négativement à pH haut, ce qui explique la forte solubilité de l'aspirine à ce pH.
- 2 Le pastis est une boisson alcoolisée. Initialement transparent, il se trouble fortement lorsqu'on y verse de l'eau. Le pastis est constitué d'un mélange d'eau, d'éthanol, et d'anéthol, qui donne le goût anisé. L'anéthol est un composé liquide à température ambiante. On donne ici sa formule développée ([figure 8.10](#)). On donne également la solubilité de l'anéthol dans un mélange eau+éthanol en proportions variables ([tableau 8.8](#)).

Tableau 8.8 Solubilité de l'anéthol dans un mélange eau+éthanol.

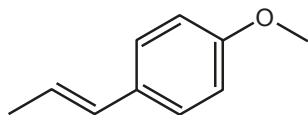


Figure 8.10 Formule de l'anéthol.

| Proportion éthanol/eau | solubilité |
|------------------------|-------------------|
| 20/80 | $3 \cdot 10^{-4}$ |
| 30/70 | $1 \cdot 10^{-3}$ |
| 40/60 | $3 \cdot 10^{-3}$ |
| 50/50 | $1 \cdot 10^{-2}$ |
| 60/40 | $3 \cdot 10^{-2}$ |
| 70/30 | $1 \cdot 10^{-1}$ |

La solubilité est sans unité : elle désigne le rapport du volume maximal d'anéthol qui peut être dissout dans un volume donné de solvant.

Quelle(s) est (sont) la (les) affirmation(s) correcte(s) ?

- a. La baisse de la solubilité de l'anéthol avec la proportion d'eau dans le mélange provoque sa précipitation.
 - b. L'anéthol a une solubilité élevée quand la proportion d'éthanol du mélange est élevée, car il peut faire des liaisons hydrogène avec l'éthanol.
 - c. L'anéthol hydrophile, à cause de la présence d'un oxygène dans sa formule, et il interagit donc fortement avec l'eau par des liaisons H, et c'est cette interaction qui provoque le trouble lorsqu'on verse de l'eau dans le pastis.
 - d. Quand on verse de l'eau dans le pastis, la baisse de solubilité de l'anéthol provoque la formation de gouttelettes qui troublent le mélange.
 - e. L'anéthol est une molécule plutôt hydrophobe.
- 3** Les algues rouges possèdent des pigments photosynthétiques qu'on propose d'étudier ici. Ils ont été séparés par chromatographie en couche mince, qui consiste en une migration des pigments entraînés par un solvant – appelé éluant. Les molécules migrent d'autant plus vite qu'elles ont une forte affinité pour l'éluant.

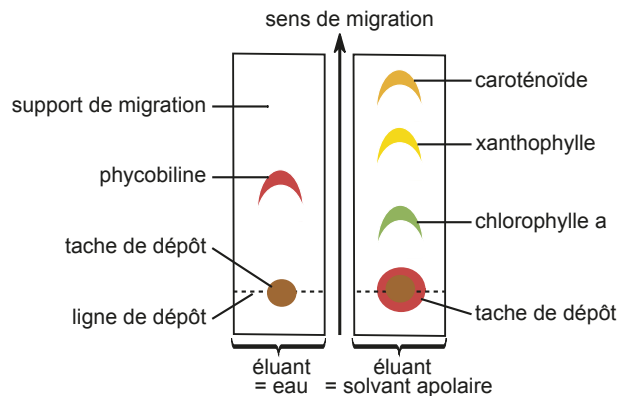


Figure 8.11 Schématisation du résultat d'une électrophorèse de pigments d'algue rouge avec deux éluants différents : l'eau (gauche) ou un solvant apolaire (droite).

- a. L'eau détruit les caroténoïdes, les xanthophylles et la chlorophylle a.
- b. Les caroténoïdes migrent beaucoup en solvant apolaire ; ils sont donc repoussés par le solvant, et sont donc très hydrophiles.
- c. En éluant apolaire, les molécules qui migrent le plus loin sont les plus hydrophobes.
- d. La phycobiline possède sans doute de nombreux groupements alkyle.

Question de synthèse courte

La solubilité aqueuse des molécules organiques