Les Interactions et l'eau

support CM: Pr H. Becker

courriel: h.becker@unistra.fr

Institut de Physiologie et de Chimie Biologique

Plan

Généralités sur l'importances des liaisons/interactions et leur niveau d'énergie

I. La liaison covalente

- 1. Quels sont les atomes qu'on lie ou avec lesquels on interagit en biochimie?
- 2. Valence de C, H, O, N, P et liaison covalente
- 3. Les liaisons covalentes des molécules biologiques
- 4. Les groupements fonctionnels des molécules biologiques

II. Les interactions non covalentes en biochimie et l'implication de l'eau

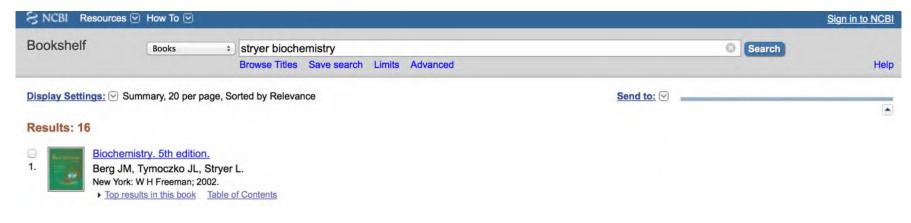
- 1. La force de van der Waals
- 2. Le Rayon de van der Waals (RWD)
- 3. La liaison ionique: une forme d'interaction électrostatique
- 4. L'eau: un dipôle électrique qui forment des liaisons hydrogène
- 5. Liaisons H en biologie: les groupements donneurs & accepteurs impliqués
- 6. Interaction hydrophobes: molécules polaire et de non polaires

III. L'eau & les solutés

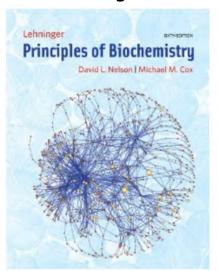
- 1. L'eau liée est essentielle à la fonction des protéine/enzymes
- 2. Les soluté peuvent changer les propriétés de l'H₂O
- 3. La pression osmotique
- 4. Effet de la pression osmotique sur les cellules
- 5. L'ionisation de l'eau et la protolyse de l'eau
- 6. Le produit ionique (K_e) de l'eau et l'échelle de pH
- 7. Échelle de pH et quelques exemples
- 8. Hydrolyse d'un ester par une base
- 9. Hydrolyse d'un phosphodiester par une base

Supports du cours

http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/



Lehninger



Biochimie Générale J-H Weil



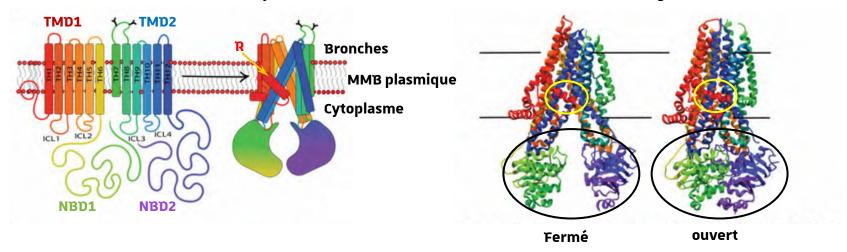
http://www.genome.jp/kegg/ https://www.jove.com/education/biology-list

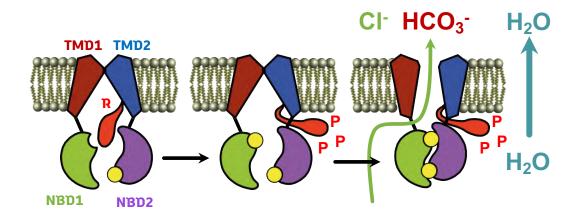
Généralités

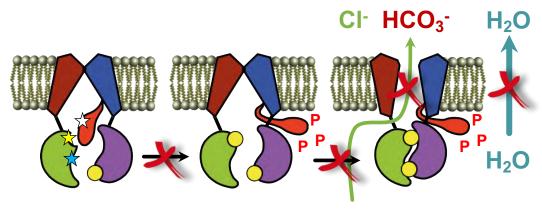
- 1. Différents types de représentations des atomes & molécules
- 2. Noms et nomenclatures
- 3. Types d'interactions (liaisons)
- 4. Niveaux d'organization en biochimie
- 5. Synthèse et lyse de liaisons ... le lien avec H₂O

La mucoviscidose, littéralement "maladie des mucus visqueux", également nommée fibrose kystique du pancréas (ou en anglais cystic fibrosis, CF), est la maladie génétique grave la plus fréquente dans les populations de type caucasienne (population blanche occidentale). On estime qu'une personne sur 25 serait porteuse de cette maladie, soit environ deux millions de porteurs sains. [https://laboratoire-recherche-brest.net/notre-mission-la-mucoviscidose-pxl-47_63.html]

CFTR: Cystic Fibrosis Transmembrane conductance Regulator





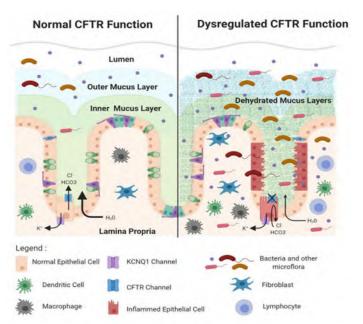


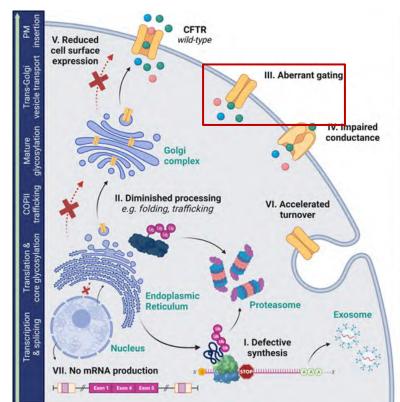
Le canal ne s'ouvre plus si:

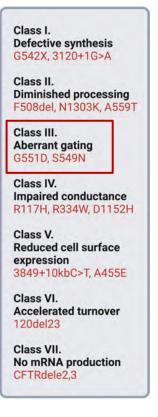
Mutation d'un résidu empêchant la phosphorylation de R

Mutation d'un résidu empêchant la fixation ATP dans NBD1

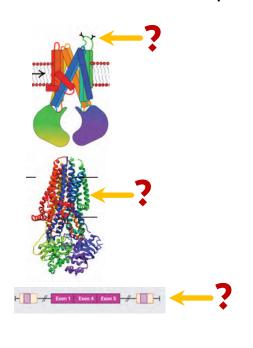
Mutation d'un résidu empêchant interaction NBD1-NBD2

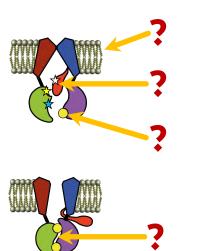




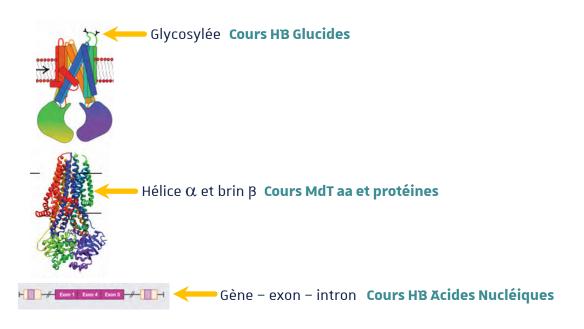


Représentations et nom?





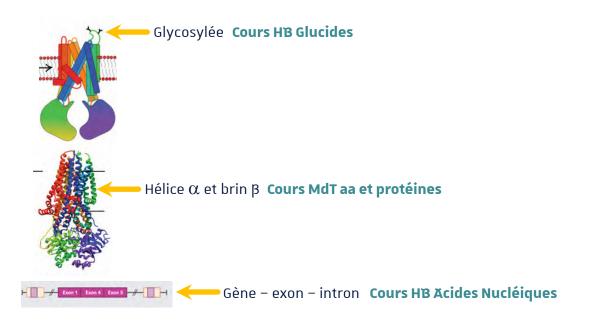
Quand et où en parlera-t-on?

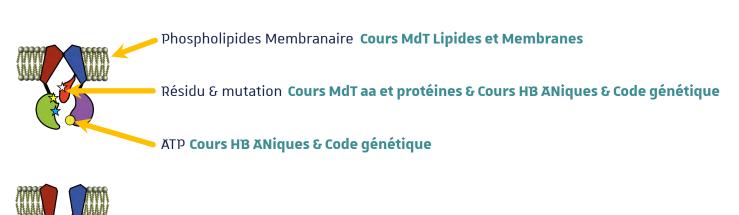




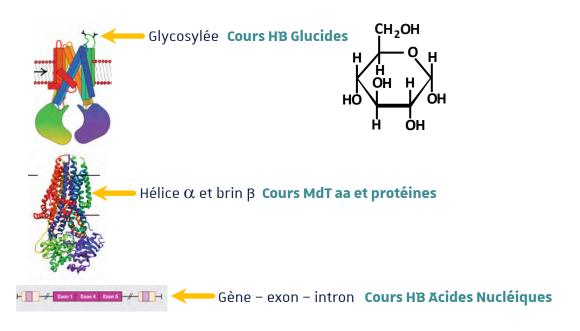


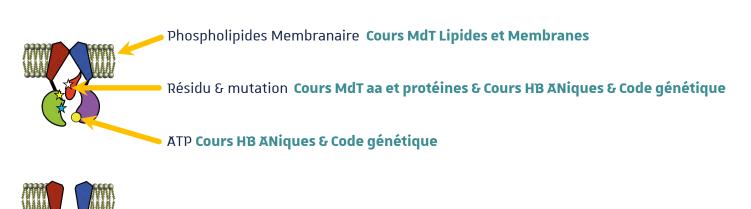
Des exemples ? Vos Connaissances à ce sujet ?



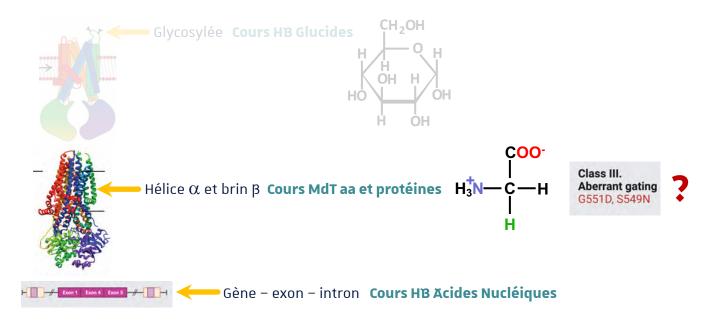


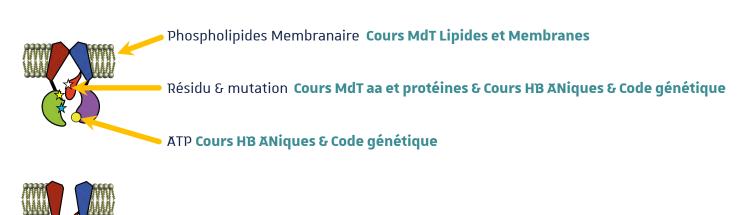
Des exemples ? Vos Connaissances à ce sujet ?



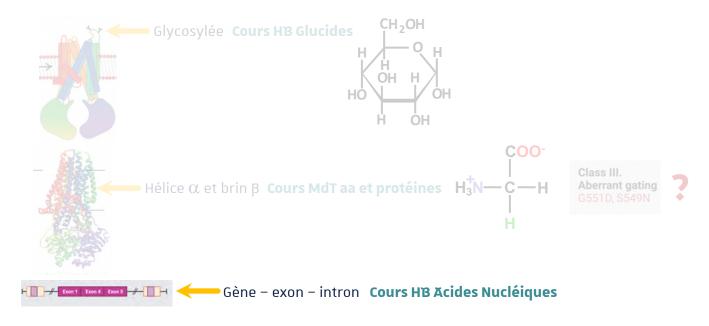


Des exemples ? Vos Connaissances à ce sujet ?





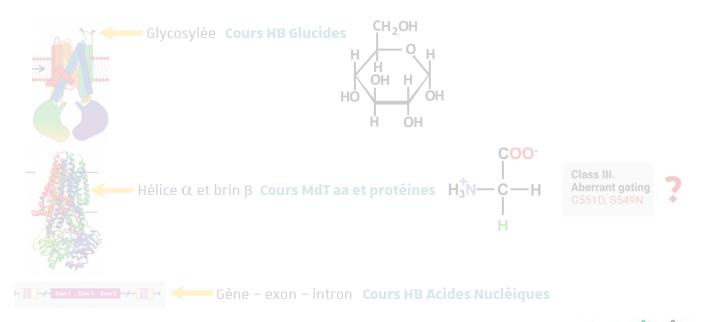
Des exemples ? Vos Connaissances à ce sujet ?







Des exemples ? Vos Connaissances à ce sujet ?

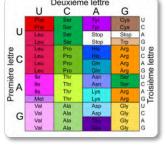


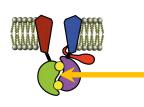


Résidu & mutation Cours MdT aa et protéines & Cours HB ANiques & Code génétique

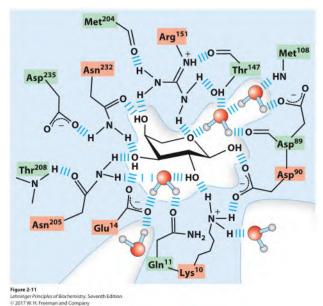
ATP Cours HB ANiques & Code génétique 👵

				H ₂ N
ıe	0-P-0	O-P-(0 	OHOH N

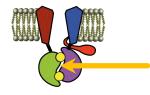




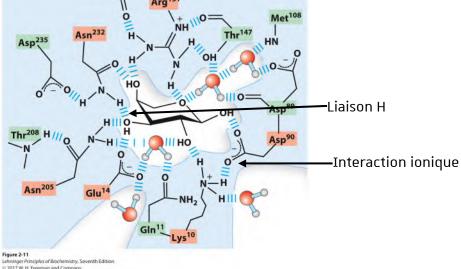
Des exemples ? Vos Connaissances à ce sujet ?



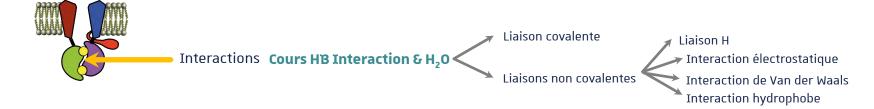
L-arabinose-binding protein of the bacterium E. coli



Des exemples ? Vos Connaissances à ce sujet ?



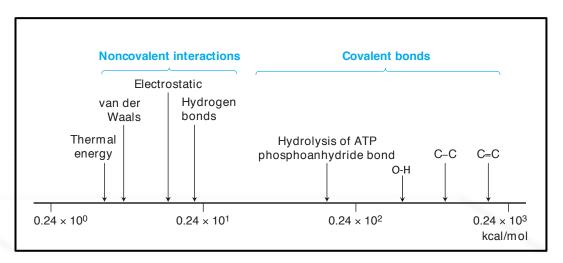
L-arabinose-binding protein of the bacterium *E. coli*



L'énergie des différentes liaisons dans les biomolécules

L'énergie individuelle des liaisons non covalentes est relativement faible en comparaison des liaisons covalentes.

Néanmoins, les interactions non covalentes, jouent un rôle **fondamental** dans la structure et la fonction des biomolécules.



modifié de Mol Cell Biol, 5th ed.

énergies relatives (liaisons covalentes / non covalentes)

I. La liaison covalente

1. Quels sont les atomes qu'on lie ou avec lesquels on interagit en biochimie?

- C, H, O, N, P, représentent 99% de la masse des cellules.
- les **ions métalliques** (K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺) jouent un role important dans le métabolisme et les reactions chimiques effectuées par des enzymes.

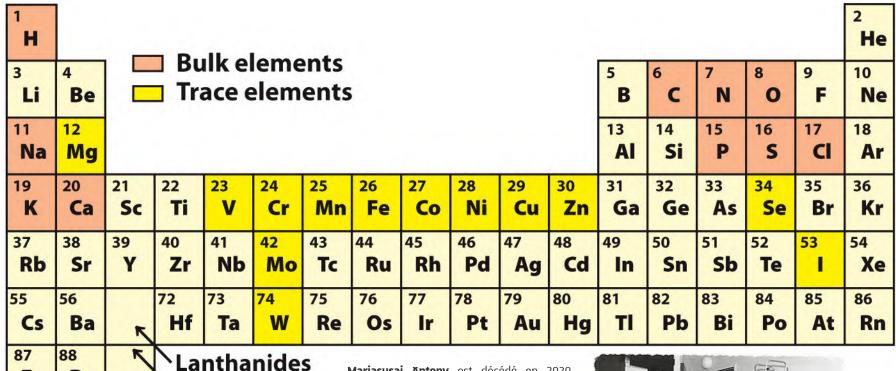


Figure 1-14
Lehninger Principles of Biochemistry, Seventh Edition

© 2017 W. H. Freeman and Company

Actinides

Ra

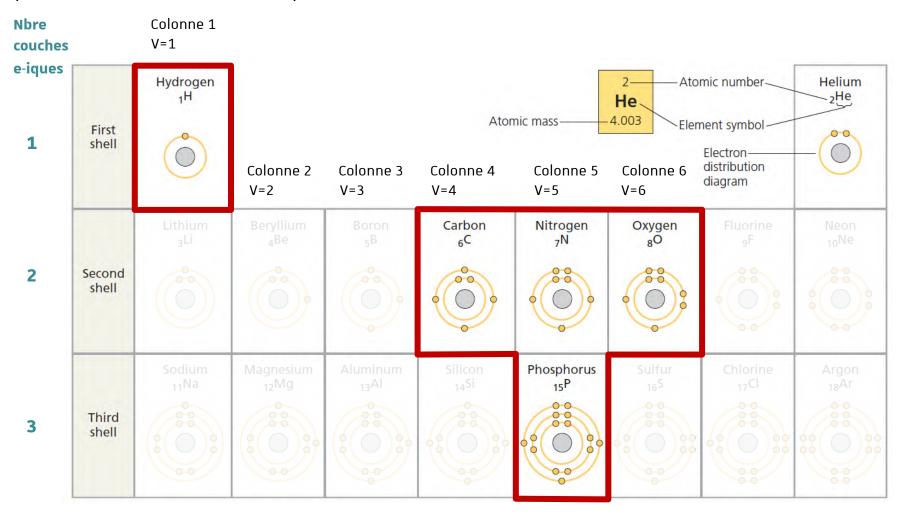
Fr

Mariasusai Antony est décédé en 2020, quelques jours après avoir achevé son tableau des isotopes à 90 ans. L'œuvre d'une vie pour ce chercheur de l'Institut national de physique nucléaire et de physique des particules de Strasbourg (IN2P3) qui a également travaillé à un nouveau tableau de Mendeleïev publié en 2019.

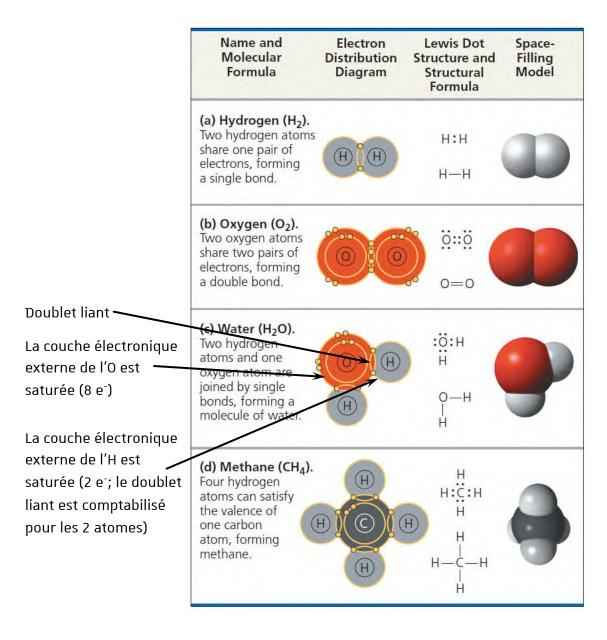


2. Valence de C, H, O, N, P et liaison covalente

Une liaison **covalente** se forme quand 2 atomes **mettent en commun** une ou plusieurs **paires d'électrons** de valence (doublet liant). Pour savoir combien de liaisons covalentes un atome peut former avec un autre atome, il suffi de connaître la **valence** de l'atome = nombre d'electons que l'atome doit perdre ou gagner pour avoir une couche électronique externe saturée (cad 8 = octet si Z>6)



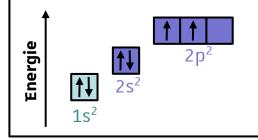
Valence de C, H, O, N, P et liaison covalente



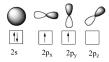
2.1. Pourquoi valence C = 4 et fait 4 liaisons covalentes ?



Modèle de Schrödinger: $_6\text{C: }1\text{s}^2\ 2\text{s}^2\ 2\text{p}^2$ Dans son état fondamental



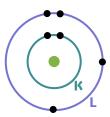
Dans son état fondamental



2.1. Pourquoi valence C = 4 et fait 4 liaisons covalentes?

Modèle de Bohr: 6C: (K) (L)

e- de coeur e- de valence 6C: (K)² (L)⁴



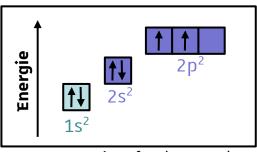
Modèle de Schrödinger: ₆C: 1s² 2s² 2p²

Dans son état fondamental

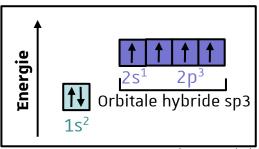
Les e- d'une couche énergétique ont toujours tendance à remplir le maximum de cases quantiques

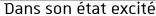
Modèle de Schrödinger: ₆C: 1s² 2s¹ 2p³

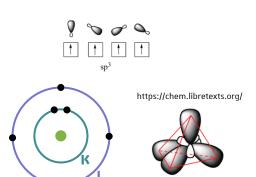
Dans son état excité



Dans son état fondamental







2.1. Pourquoi valence C = 4 et fait 4 liaisons covalentes?

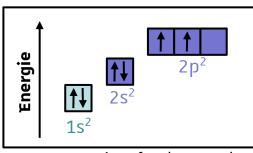
e- de coeur e- de valence 6C: (K)² (L)⁴

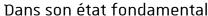
Modèle de Schrödinger: $_6\text{C: }1\text{s}^2\ 2\text{s}^2\ 2\text{p}^2$ Dans son état fondamental

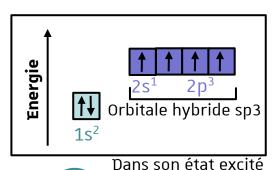
Les e- d'une couche énergétique ont toujours tendance à remplir le maximum de cases quantiques

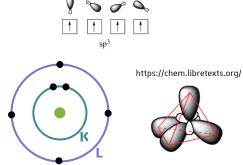
Modèle de Schrödinger: ₆C: 1S² 2S¹ 2p³

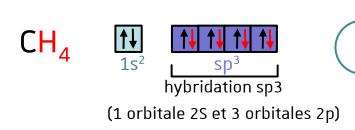
Dans son état excité

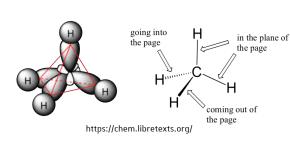




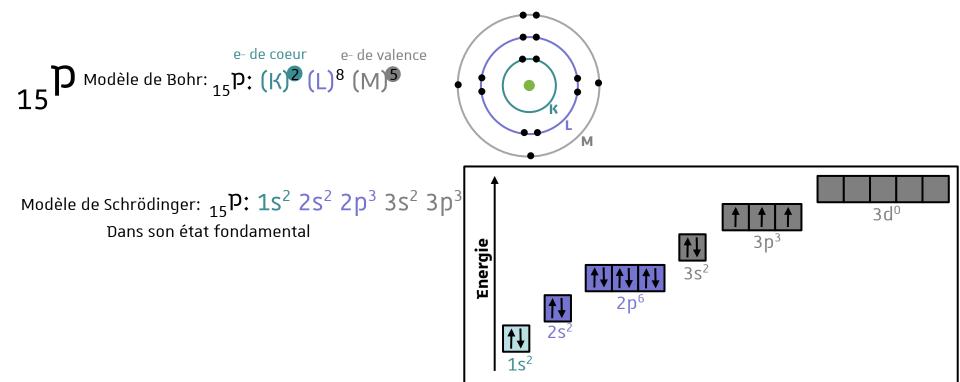




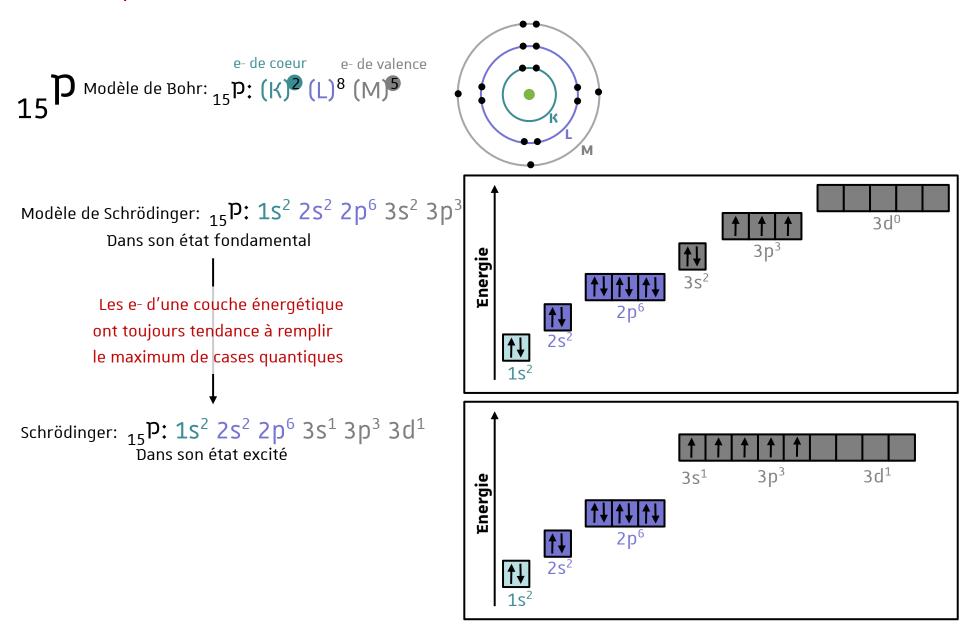




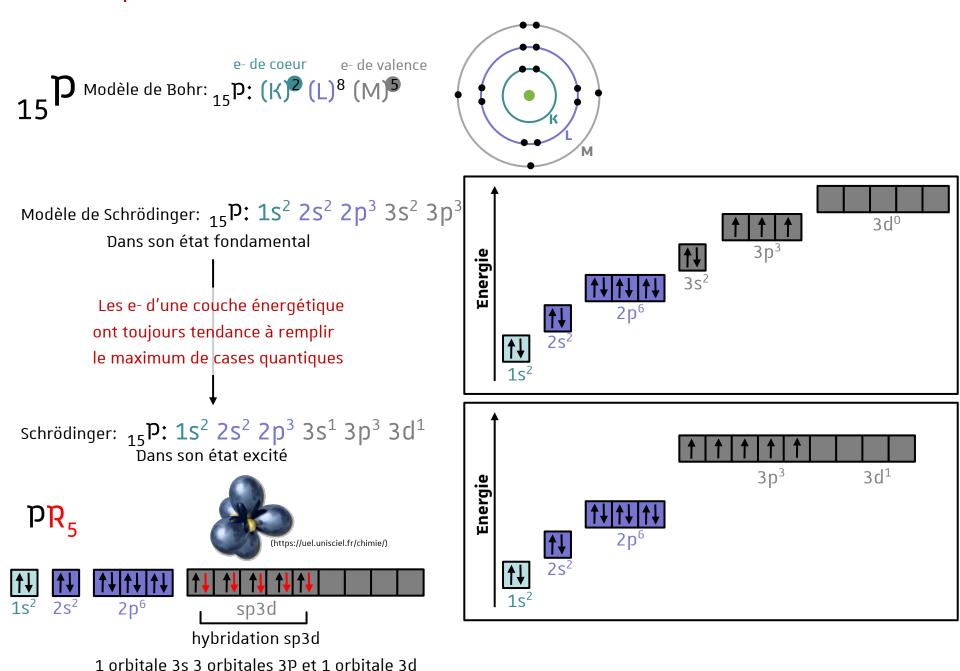
2.2. Pourquoi valence P=5 mais et fait 5 liaisons covalentes?



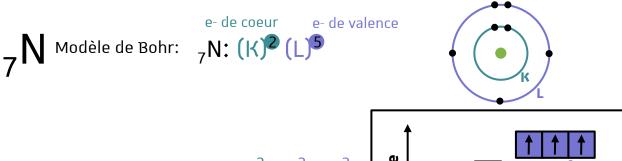
2.2. Pourquoi valence P=5 mais et fait 5 liaisons covalentes?



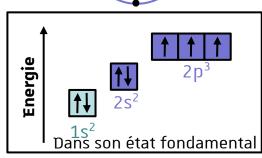
2.2. Pourquoi valence P=5 mais et fait 5 liaisons covalentes?



2.3. Pourquoi valence N=5 mais N fait 3 liaisons covalentes?

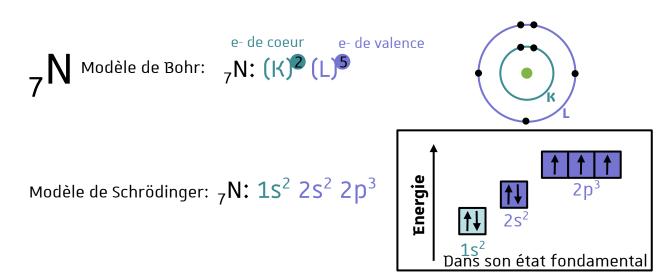


Modèle de Schrödinger: $_7N$: $1s^2 2s^2 2p^3$



La couche 2 est trop petite pour contenir une sous-couche 2d et c'est pourquoi l'N ne peut pas faire 5 liaisons covalentes.

2.3. Pourquoi valence N=5 mais N fait 3 liaisons covalentes?



 NH_3

1s²

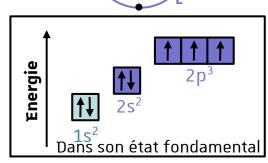
La couche 2 est trop petite pour contenir une sous-couche 2d et c'est pourquoi l'N ne peut pas faire 5 liaisons covalentes.

Dans NH₃ on a quand même 4 orbitales avec 1 orbitale occupée par le doublet d'e-libres hybridation sp3 https://chem.libretexts.org/ (1 orbitale 2s et 3 orbitale 2p)

2.3. Pourquoi valence N=5 mais N fait 3 liaisons covalentes?



Modèle de Schrödinger: $_7N$: $1s^2 2s^2 2p^3$



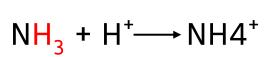
La couche 2 est trop petite pour contenir une sous-couche 2d et c'est pourquoi l'N ne peut pas faire 5 liaisons covalentes.

Dans NH₃ on a quand même 4 orbitales avec 1 orbitale occupée par le doublet d'e- libres

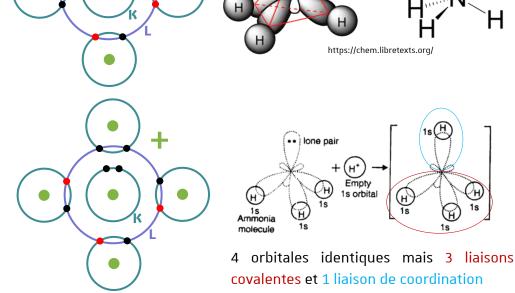
 NH_3

1s² sp³ hybridation sp3

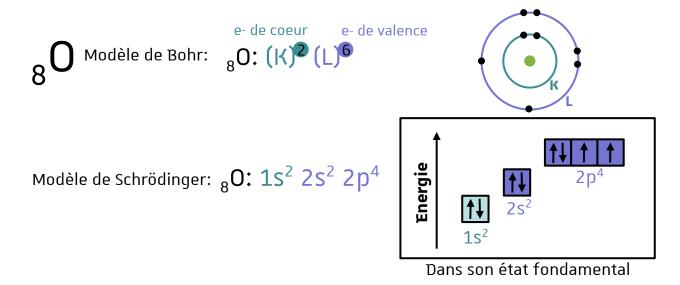
(1 orbitale 2s et 3 orbitale 2p)



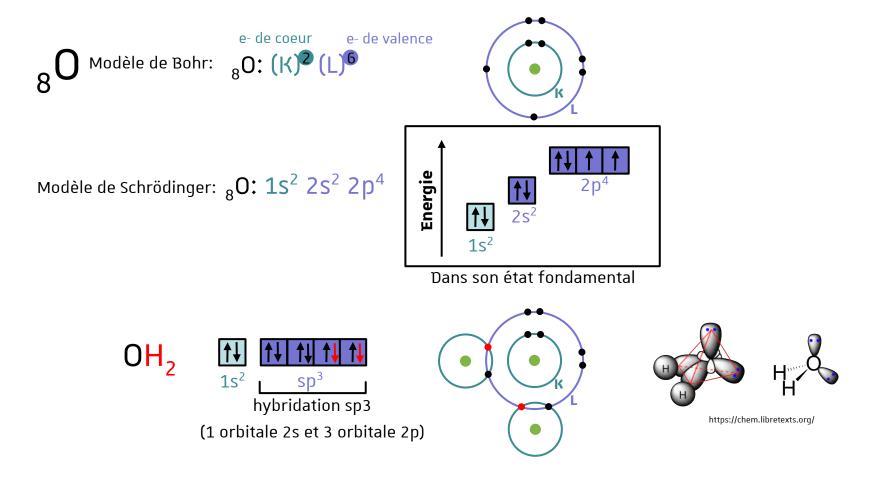
L'ammoniaque est une espèce riche en e- (nucléophile) à cause de sa paire d'e- non liant et peut donner cette paire à un atome électrophile comme par exemple un proton H⁺.



2.4. Pourquoi valence 0=6 mais 0 fait 2 liaisons covalentes?



2.4. Pourquoi valence 0=6 mais 0 fait 2 liaisons covalentes?



3. Les liaisons covalentes des molécules biologiques

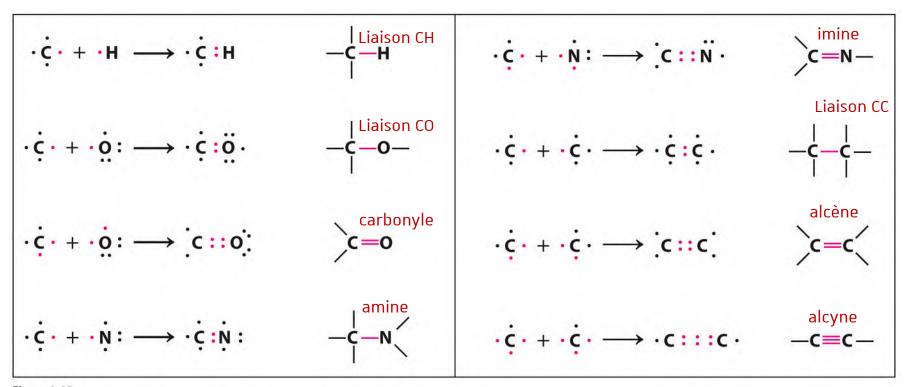


Figure 1-15
Lehninger Principles of Biochemistry, Seventh Edition
© 2017 W. H. Freeman and Company

4. Les groupements fonctionnels des molécules biologiques

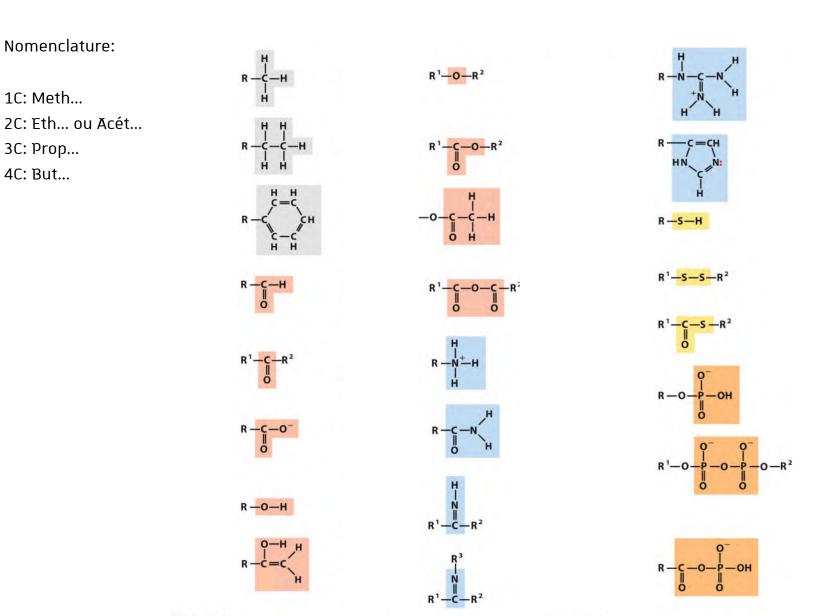


Figure 1-17
Lehninger Principles of Biochemistry, Seventh Edition
© 2017 W. H. Freeman and Company

4. Les groupements fonctionnels des molécules biologiques

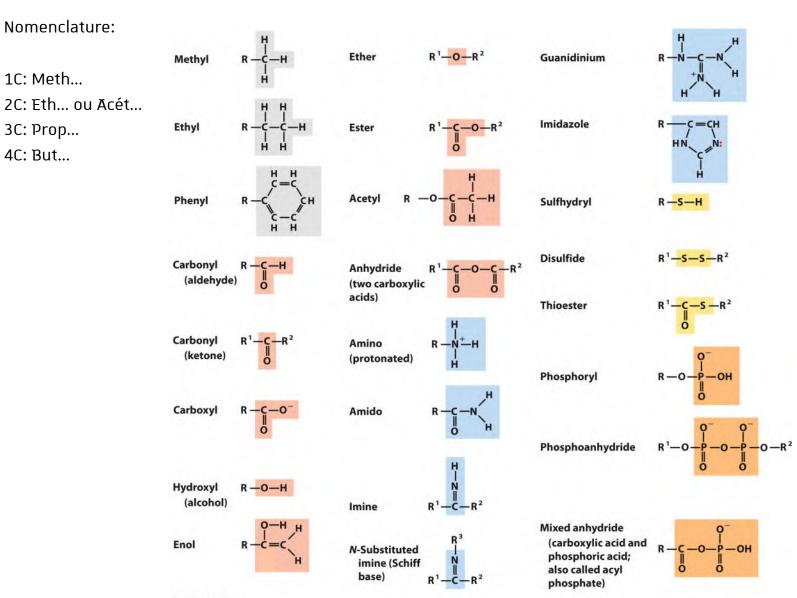
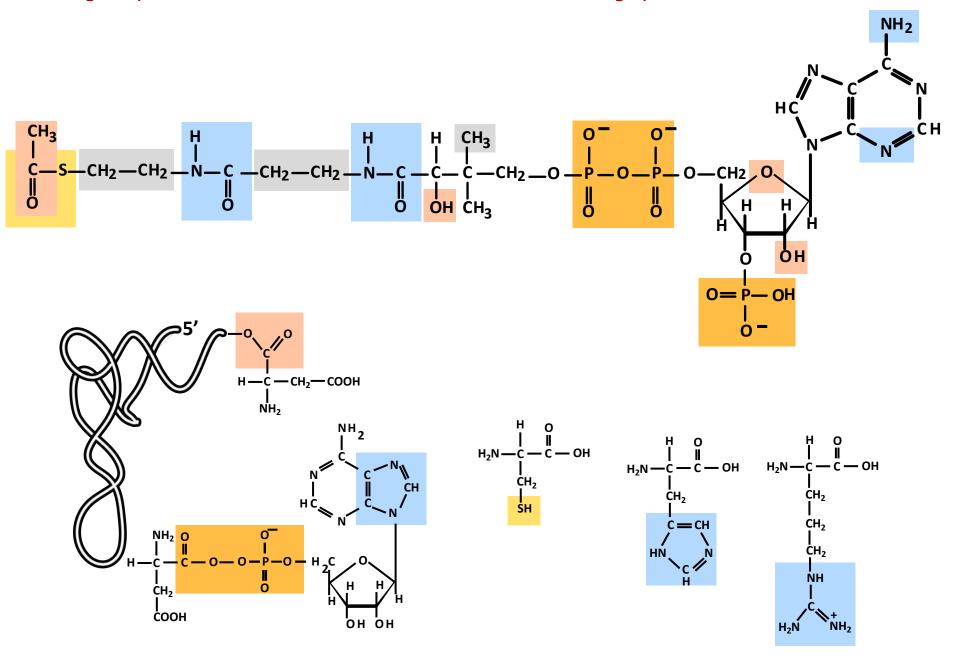


Figure 1-17
Lehninger Principles of Biochemistry, Seventh Edition
© 2017 W. H. Freeman and Company

4. Les groupements fonctionnels des molécules biologiques



4. Les groupements fonctionnels des molécules biologiques amine NH₂ N. Alcène **Acétyle** HC amide amide Méthyle CH₃ Н CH₂ Н Ether **Imine** Ethyle OH CH3 Hydroxyle **Thioester** Phosphoanhydride 0= P- OH Aminoacyl-ARNt ester Phosphoryle -c — cн₂— соон Cystéine NH₂ Histidine **Arginine Imidazole** $H_2N - C -$ Anhydride mixte CH₂ CH₂ CH₂ Acyl-Phosphate CH₂ C = CHNH₂ O sulfhydrile ĊH₂ NH ĊH₂ **Imidazole** соон Aminoacyl-AMP

Guanidium

II. Les interactions non covalentes en biochimie et l'implication de l'eau

1. La force de van der Waals

La force de van der Waals ou liaison de van der Waals est une force à courte portée due a la fluctuation des nuages d'électrons entourant le noyau de 2 atomes ou molécules non chargées.

Les forces de van der Waals sont des forces électrostatiques causées par un moment dipolaire fluctuant temporairement résultant d'un bref déplacement d'électrons orbitaux d'un côté d'un atome ou d'une molécule, ce qui crée un déplacement similaire dans les atomes ou molécules adjacents. Les forces de Van der Waals sont des interactions non spécifiques qui peuvent se former entre n'importe quel type de molécules, quelle que soit leur structure chimique.

(https://www.aquaportail.com/dictionnaire/definition/10287/force-de-van-der-waals)

1^{ère} étape: répulsion ^{2ème} étape: attraction

Les atomes se polarisent et s'attirent

Energy of repulsion

(-)

Total energy of interaction.

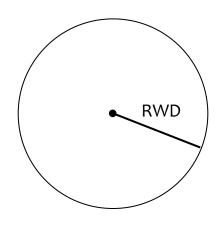
Distance of minimum energy, r_0 = Distance de contact VdW

Distance of closest approach, r_v Distance between centers of particles, r

van der Waals

Le rayon de Van Der Waals (RWD) correspond a la distance minimale d'approche de 2 atomes

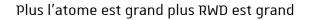
2. Le Rayon de van der Waals (RWD)

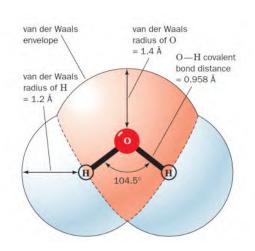


RWD : C'est le rayon occupé par un atome sans liaisons

Chaque élément à un RWD caractéristique

Elément	rayon de van der Waals (Å)	rayon covalent pour une liaison simple (Å)
Н	1,1	0,3
0	1,5	0,66
N	1,5	0,70
С	1,7	0,77
S	1,8	1,04
Р	1,9	1,10
I	2,1	1,33
	1	Le rayon covalent est < à RWD

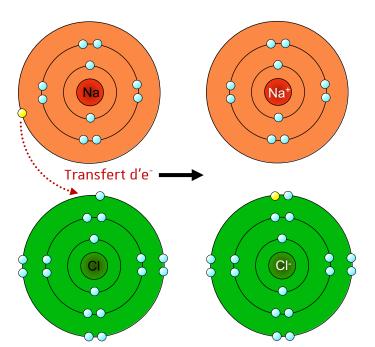




Modèle de van der Waals de H₂0

3. La liaison ionique: une forme d'interaction électrostatique

Une liaison ionique est une attraction électrostatique qui unit des ions de charges opposées dans les composés ioniques ou dans les phénomènes de surface, typiquement de sphère externe. En qualité de liaison électrovalente, elle est souvent associée à une liaison covalente. Les types d'éléments formant des liaisons ioniques sont les métaux et les non-métaux.



La liaison ionique est le transfert complet d'électrons de valence entre les atomes qui génère deux ions de charge opposée.

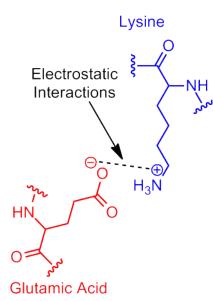
Dans les liaisons ioniques, le métal perd des électrons pour devenir un cation, tandis que le non-métal accepte ces électrons pour devenir un anion.

Lorsque les deux ions se combinent *via* une liaison ionique, ils forment des composés ioniques.

L'électronégativité = force avec laquelle l'atome attire ou retient les électrons.

Les liaisons ioniques se forment lorsqu'il y a une **différence d'électronégativité élevée entre les atomes** qui se traduit par une attraction électrostatique entre les électrons d'un atome et les noyaux de l'autre atome.

Après transfert, **configuration électronique de gaz inerte** stable = sphères les plus externes (valence) des atomes sont complètes (ici octet).



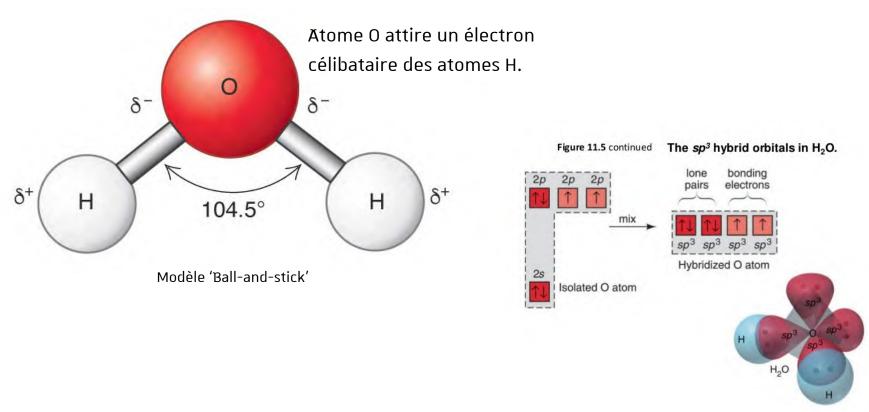
By Chem540f09grp6 - Own work, Public Domain

4. L'eau: un dipôle électrique qui forment des liaisons hydrogène

Electronégativité

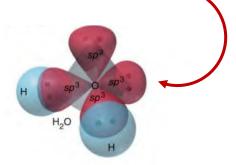
Certains atomes sont plus électronégatifs que d'autres.

Dans une **liaison covalente**, ils vont avoir tendance à attirer des électrons. Il y aura donc création d'une charge partielle négative (δ -) et positive (δ +), soit **un dipôle**.



4. L'eau: un dipôle électrique qui forment des liaisons hydrogène

Quand un H lie par covalence à un atome fortement électronégatif (O, N) est proche d'un atome électronégatif qui porte un doublet d'électrons non liants



Attraction électrostatique entre l'atome 0 (δ -) d'une molécule d'eau et un atome H (δ +) d'une autre molécule créant une liaison appelée

liaison hydrogène (H-bond)

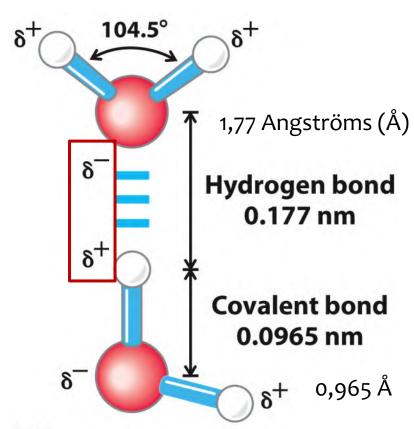
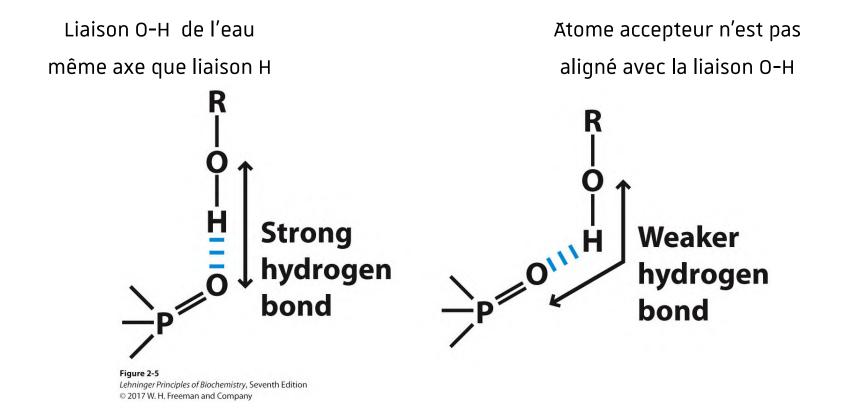


Figure 2-1b

Lehninger Principles of Biochemistry, Seventh Edition

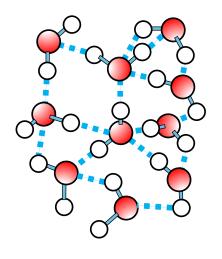
© 2017 W. H. Freeman and Company

4.1. Liaisons hydrogène entre deux molécules d'H₂O: 2 orientations & 2 forces



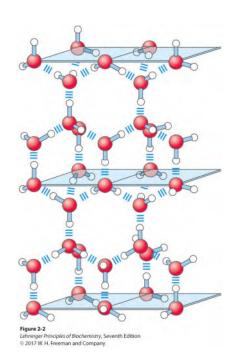
La force des liaisons H est plus importante lorsque les atomes impliques sont alignes

4.2. Liaisons hydrogènes de l'eau liquide ou solide



Réseau fluctuant (car très dynamique), avec 3 à 4 liaisons H en moyenne par molécule d'eau.

	distance	½ vie	
glace:	1.77 Å	$20.0 \times 10^{-12} \text{ s}$	
liquide:	1.9 Å	$1.0 \times 10^{-12} \text{ s}$	
vapeur:	2.05 Å	0.1 × 10 ⁻¹² s	



Chaque molécule d'eau est liée par des liaisons H avec les 4 molécules d'eau les plus proches dans un réseau ordonné (cristallin)

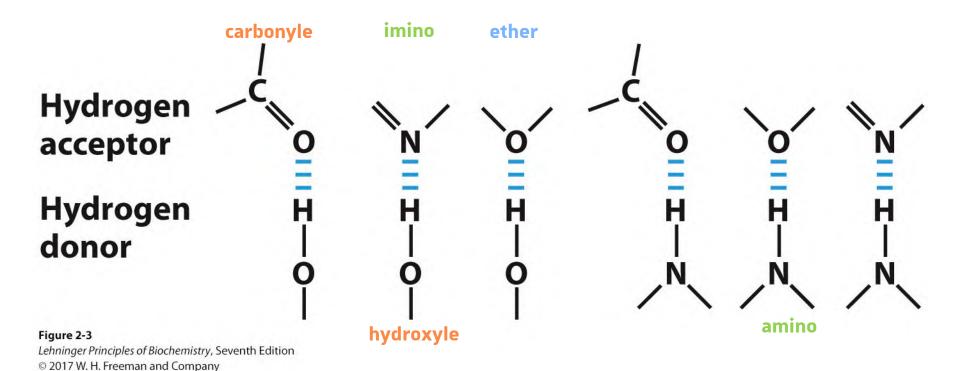
4.3. Liaisons hydrogènes: à quoi ça sert ?

- source des propriétés uniques de l'eau
- structure et fonction des protéines
- structure et fonction de l'ADN et de l'ARN
- structure et fonction des polysaccharides
- liaison enzyme substrat
- liaison protéine ligand
- appariement ARNm et ARNt: décodage codons

"I believe that as the methods of structural chemistry are further applied to physiological problems, it will be found that the significance of the hydrogen bond for physiology is greater than that of any other single structural feature."

Linus Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 1939 (Prix Nobel de Chimie 1954)

5. Liaisons H en biologie: les groupements donneurs & accepteurs impliqués



Accepteur: O d'un carbonyle ou d'un ether ou N d'un imino

donneur: H d'un hydroxyle ou N d'un amino

5.1. Liaisons H en biologie: quelques exemples

Between the hydroxyl group of an alcohol and water

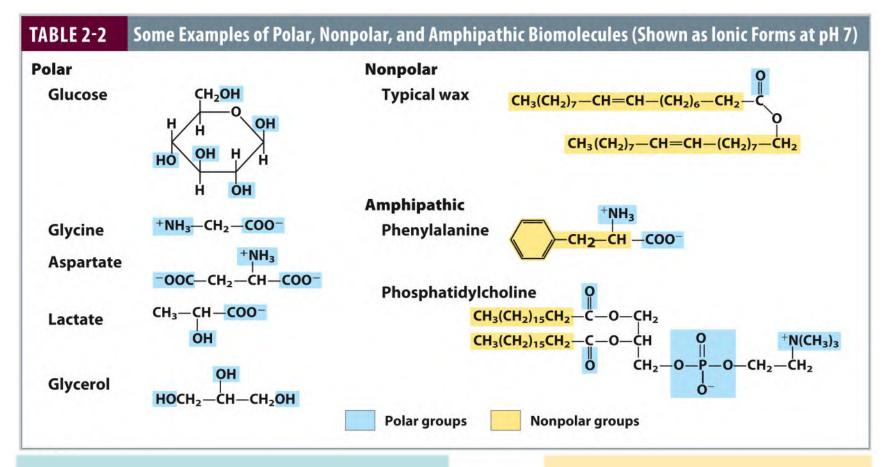
Between the carbonyl group of a ketone and water

Between peptide groups in polypeptides

Between complementary bases of DNA

Figure 2-4
Lehninger Principles of Biochemistry, Seventh Edition
© 2017 W. H. Freeman and Company

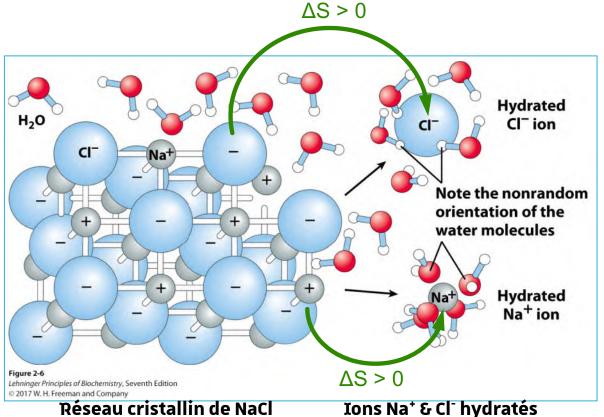
6. Interaction hydrophobes: molécules polaire et de non polaires



La nature polaire de la liaison covalente O-H de l'eau fait de cette molécule un excellent solvant (bonne dissolution) pour les composés polaires (hydrophiles)

Les composés non polaires ne se dissolvent pas dans l'eau mais dans des solvants organiques comme le chloroforme (hydrophobe)

6.1. La solvatation = dissolution de molécules hydrophiles dans H₂O



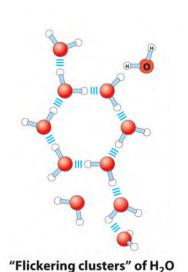
Réseau cristallin de NaCl

La solvatation résulte de l'établissement de liaisons électrostatiques entre les molécules d'eau et les ions (composés chargés: Na⁺, Cl⁻, COO⁻, NH₃⁺ PO₄ ³⁻...) et de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau de cette "couche" dite de solvatation.

Le nombre moyen de molécules d'eau de la couche de solvatation dépend de la charge de l'ion et de son rayon atomique:

plus l'ion est chargé plus il attire les molécules d'eau; et à charge égale, plus un ion a un rayon ionique important, moins il attire de molécules d'eau.



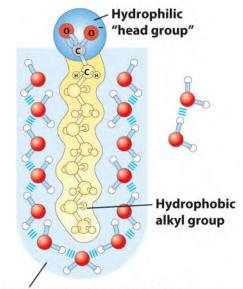


molecules in bulk phase

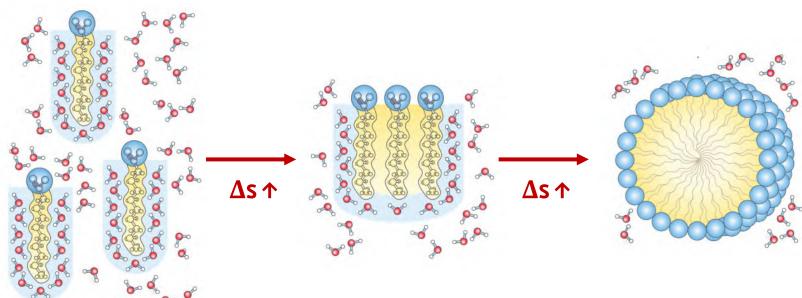
Une molécule **apolaires** (exemple : lipide, aa aromatique ou aliphatique) qui ne possède pas de charges ou de d'atomes capables de former des liaisons hydrogènes est solubilisée dans l'eau.

Il en résulte que **l'ordre des molécules d'eau** avant l'ajout de la molécule apolaire **augmente** lorsque cette molécule est ajouté à l'eau et du coup **l'entropie diminue**.

Une faible entropie est thermodynamiquement défavorable, donc les solutes hydrophobes ont une faible solubilité.



Highly ordered H₂O molecules form "cages" around the hydrophobic alkyl chains.



Les molécules hydrophobes et apolaires (aliphatiques, aromatiques) ont la propriété d'empêcher la formation des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau.

Les molécules d'eau engagées dans ces zones sont attirées vers l'extérieur par les liaisons qui les unissent aux autres molécules d'eau. La force qui en résulte, **tendant à réunir les molécules d'eau entre elles, va réduire au minimum possible les surfaces entre l'eau et les zones hydrophobes de la molécule**.

Pour obtenir la plus petite surface de contact, les radicaux hydrophobes sont repoussés les uns contre les autres, comme s'ils étaient unis : on dit qu'ils sont liés par des liaisons hydrophobes. En fait ces liaisons n'existent pas elles résultent seulement de la force qui unit les molécules d'eau qui environnent ces molécules hydrophobes

Micelle

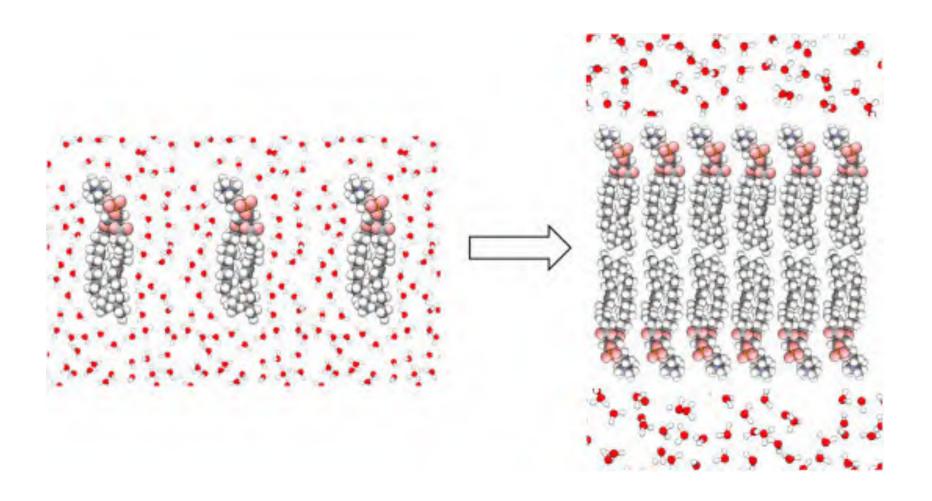
Aucun contact avec l'eau.

- Réduction de la surface exposée au solvant polaire (ici H₂O)
- Le nombre de molécules d'eau ordonnées est minimise =
 L'entropie est encore augmentée

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

La formation de micelles est énergiquement favorable

Formation des bicouches lipidiques



- L'effet hydrophobe (aussi appelé interactions hydrophobes) s'établit entre deux groupements apolaires.
- La force de ces interactions n'est pas due à une attraction entre les régions non polaires des molécules.
- Une fois assemblées en amas, les molécules hydrophobes sont maintenues ensemble par les interactions de Van der Waals.
- Le système résulte en une **meilleure stabilité thermodynamique** (minimisation du nombre de molécules d'eau requises pour entourer les portions hydrophobes des molécules et augmentation de l'entropie).
- Cet effet hydrophobe est en partie responsable du repliement des protéines sur elles-mêmes (structure 3D) en milieu aqueux.

Pas d'eau (ou de milieu polaire), pas d'effet hydrophobe!

- Les sites de liaison des enzymes et des récepteurs sont souvent hydrophobes.
- Ces sites lient des substrats et ligands hydrophobes, remplaçant les molecules d'eau et augmentant l'entropie du système.

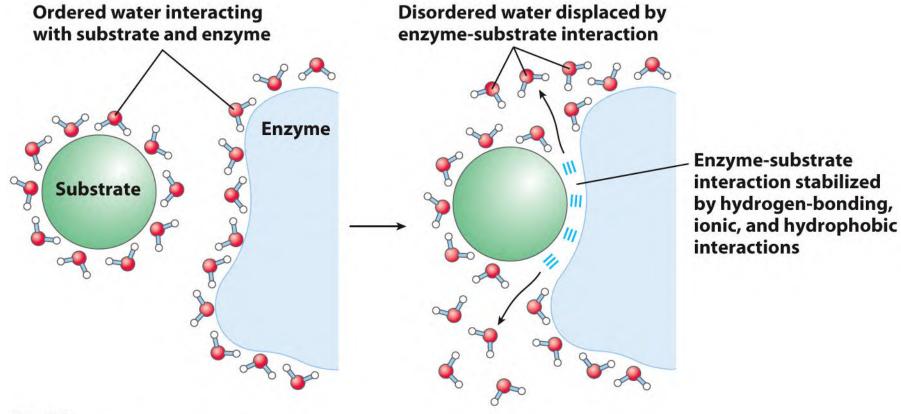


Figure 2-8

Lehninger Principles of Biochemistry, Seventh Edition
© 2017 W. H. Freeman and Company

III. L'eau & les solutés

1. L'eau liée est essentielle à la fonction des protéine/enzymes

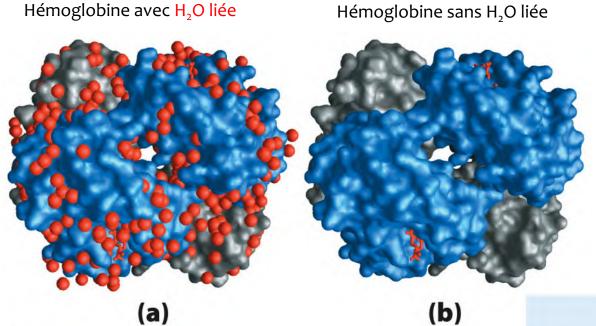


Figure 2-9
Lehninger Principles of Biochemistry, Seventh Edition
© 2017 W. H. Freeman and Company

Site actif de la L-arabinose-binding protein

5 H₂0 sont impliquées dans le positionnement et laliaison du L-ara

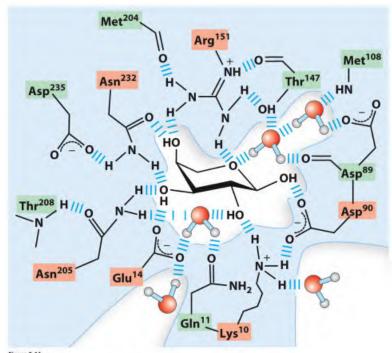
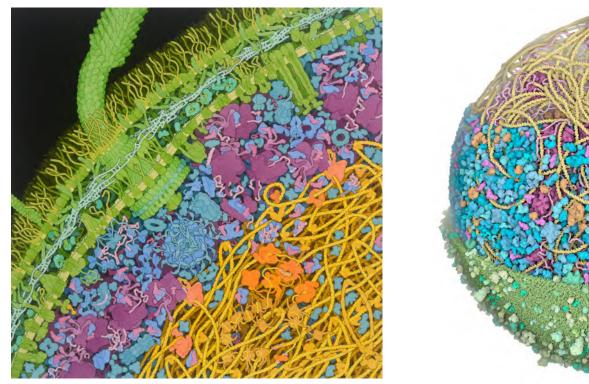


Figure 2-11
Lehninger Principles of Biochemistry, Seventh Edition
D 2017 W. H. Freeman and Company

2. Les soluté peuvent changer les propriétés de l'H₂O

- Les propriétés colligatives ne dépendent pas de la nature du soluté, uniquement de la concentration du soluté: point d'ébullition, point de fusion, osmolarité
- Les propriétés non colligatives dépendent de la nature chimique du soluté : viscosité, tension de surface, couleur, goût...
- Le cytoplasme des cellules sont des solutions très concentrées et ont une pression osmotique élevée due aux solutés dissous.



Mycoplasma

Coupe E. coli

3. La pression osmotique

- L'eau se déplace des zones à forte concentration en eau (eau pure ou soluté faiblement concentré) vers des zones à faible concentration en eau (haute concentration en soluté).
- La pression osmotique (π) est la force nécessaire pour résister à ce mouvement.
- La pression osmotique est influencée par la concentration de chaque soluté en solution.

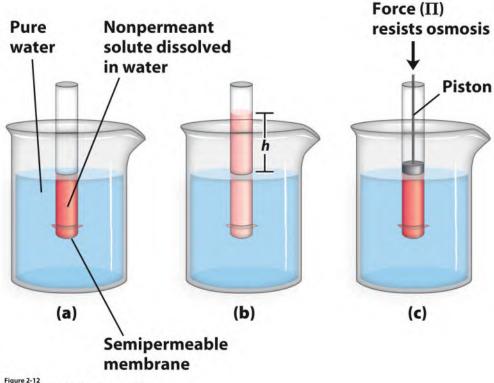


Figure 2-12 Lehninger Principles of Biochemistry, Seventh Edition © 2017 W. H. Freeman and Company

Osmosis and the measurement of osmotic **pressure.** (a) The initial state. The tube contains an aqueous solution, the beaker contains pure water, and the semipermeable membrane allows the passage of water but not solute. Water flows from the beaker into the tube to equalize its concentration across the membrane. (b) The final state. Water has moved into the solution of the nonpermeant compound, diluting it and raising the column of water within the tube. At equilibrium, the force of gravity operating on the solution in the tube exactly balances the tendency of water to move into the tube, where its concentration is lower. (c) Osmotic pressure (Π) is measured as the force that must be applied to return the solution in the tube to the level of that in the beaker. This force is proportional to the height, h, of the column in (b).

4. Effet de la pression osmotique sur les cellules

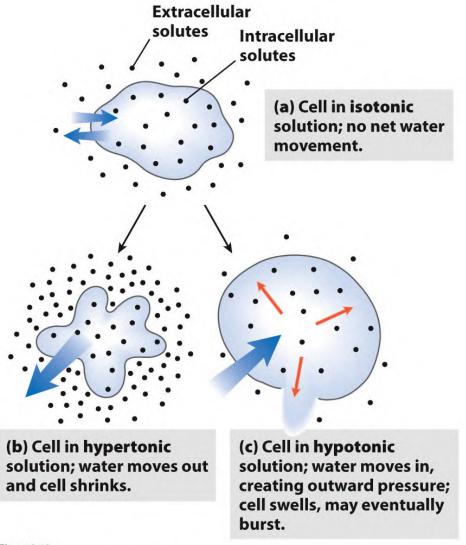


Figure 2-13
Lehninger Principles of Biochemistry, Seventh Edition
© 2017 W. H. Freeman and Company

5. L'ionisation de l'eau et la protolyse de l'eau

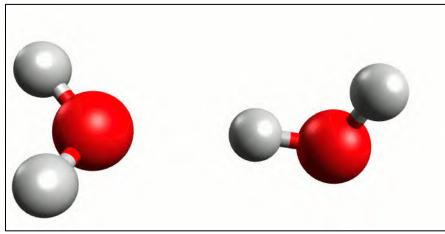
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

- Les liaisons O-H sont polaires et peuvent se dissocier.
- Les produits sont un proton (H⁺) et un ion hydroxide (OH⁻).
- La dissociation de l'eau est un processus réversible rapide .
- La plupart des molécules d'eau restent non-ionisées, et donc l'eau pure a une conductivité électrique faible (résistance : 18 M Ω •cm).
- L'équilibre est fortement déplacé vers la gauche (faible K_{eq}).
- Le taux de dissociation dépend de la température.

5. L'ionisation de l'eau et la protolyse de l'eau

L'eau est faiblement dissociée en ions H^+ (protons) et OH^- (ions hydroxyles). Le proton fixe une molécule d'eau pour former l'ion hydronium (ou oxonium), ou proton hydraté H_3O^+ de sorte que l'équilibre de dissociation de l'eau s'écrit :

Il s'agit d'une auto-protolyse dont la constante d'équilibre $\mathbf{K_{eq}}$ s'écrit, en n'y faisant pas figurer la seconde molécule d'eau qui agit comme solvant :



Manuel Almagro Rivas — Travail personnelSelf-ionization of water as an animation. Made with Avogadro and GIMP.

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

d'où: $[H_2O] \times K_{eq} = [H^+] \times [OH^-] = K_e$ (produit ionique de l'eau K_w en anglais)

Or: $K_{eq} = 1.8 \times 10^{-16}$ mol/L par mesure de la conductivité électrique

et: En considérant la concentration en molécules entières [H20] comme constante

(à 25 °C)
$$[H_2O] = \frac{g H_2O \text{ dans } 1 L}{PM H_2O} = \frac{1000 \text{ g/L}}{18 \text{ g/mol}} = 55.5 \text{ mol/L}$$

d'où:

$$[H_2O] \times K_{eq} = [H^+] \times [OH^-] = K_e = [H^+] \times [OH^-] = 55,5 \text{ mol/L} \times 1.8 \times 10^{-16} \text{ mol/L} = 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$$

6. Le produit ionique (K_e) de l'eau et l'échelle de pH

$$K_e = [H^+] \times [OH^-]$$

or: à la neutralité, [H⁺] = [OH⁻]

d'où:
$$K_e = [H^+] \times [OH^-] = [H^+] \times [H^+] = [H^+]^2$$

d'où: [H⁺] =
$$\sqrt{K_e} = \sqrt{10^{-14} \text{ M}^2} = 10^{-7} \text{ M}$$

$$d'où: [H^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$$

Pour éviter l'utilisation d'exposants négatifs élevés, on préfère travailler en échelle logarithmique en définissant le pH par : logarithme décimal changé de signe de la concentration en ions hydronium = potentiel hydrogène = pH

d'où: pH =
$$\log_{10} \frac{1}{[H^+]}$$
 = $-\log_{10} [H^+]$

d'où: pH =
$$-\log_{10}[10^{-7}] = 7$$

Le pH n'est pas un nombre arbitraire Il est dérivé du produit ionique de l'eau, K_e

comme:
$$K_p = [H^+] \times [OH^-] = 10^{-14} M^2$$

d'où:
$$pK_e = -log_{10}[H^+] - log_{10}[OH^-] = 14$$

d'où:
$$pK_p = pH+pOH = 14$$

7. Échelle de pH et quelques exemples

Echelle de pH (25°C)

[H ⁺] (M)	рН	[OH ⁻] (м)	рОН*
10 ⁰ (1)	0	10^{-14}	14
10^{-1}	1	10^{-13}	13
10^{-2}	2	10^{-12}	12
10^{-3}	3	10^{-11}	11
10^{-4}	4	10^{-10}	10
10^{-5}	5	10^{-9}	9
10^{-6}	6	10^{-8}	8
10^{-7}	7	10^{-7}	7
10^{-8}	8	10^{-6}	6
10^{-9}	9	10^{-5}	5
10^{-10}	10	10^{-4}	4
10^{-11}	11	10^{-3}	3
10^{-12}	12	10^{-2}	2
10^{-13}	13	10^{-1}	1
10^{-14}	14	10 ⁰ (1)	0

pOH = -log[OH⁻] pH + pOH = 14

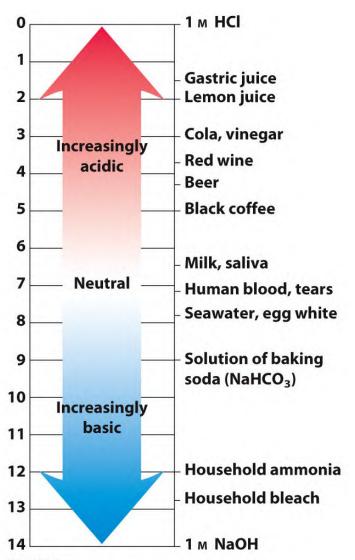
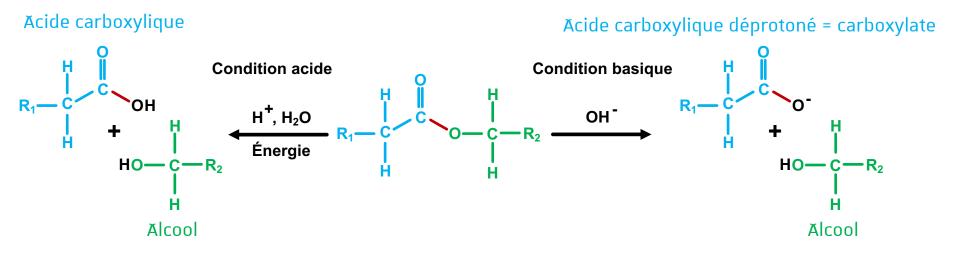
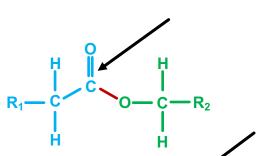


Figure 2-15
Lehninger Principles of Biochemistry, Seventh Edition
© 2017 W. H. Freeman and Company

La liaison ester est instable à pH alcalin cad en milieu basique cad en présence d'une base





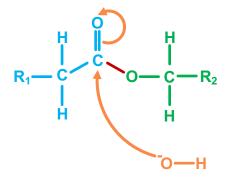
1) Le carbonyle à cause de sa liaison faible π est électrophile (accepteur de paires d'électrons)

Électrophile = composé chimique déficient en électrons qui a la capacité à former une liaison avec un autre composé en acceptant un doublet électronique de celui-ci.

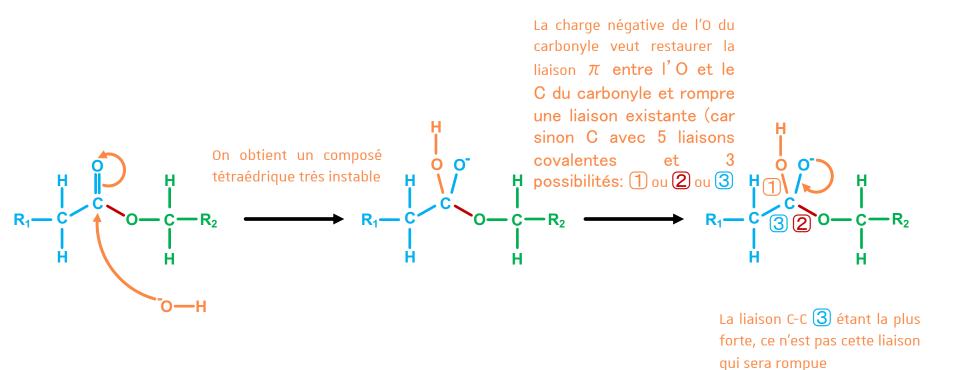
2) OH- est une base forte et les bases sont des très bons nucléophiles (donneur de paires d'électrons)

Nucléophile = espèce chimique attirée par les espèces chargées positivement et qui réagit en donnant des électrons à des composés électrophiles pour former une liaison chimique

- 3) Donc une liaison existante doit se rompre
- 4) La laision π entre le C et le O du carbonyle est faible et
- 5) l'0 du carbonyle est légèrement électronégatif et du coup la liaison π se rompt en direction de cet 0

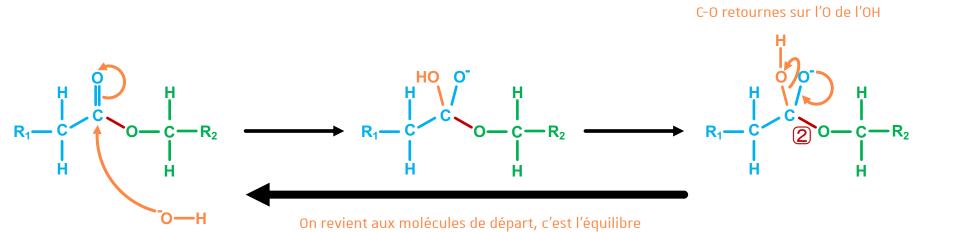


- 1) La charge négative de l'hydoxyle est capable de donner ses électrons au carbone du carbonyle
- 2) Mais le carbone formerait alors 5 liaisons covalente et ce n'est pas possible

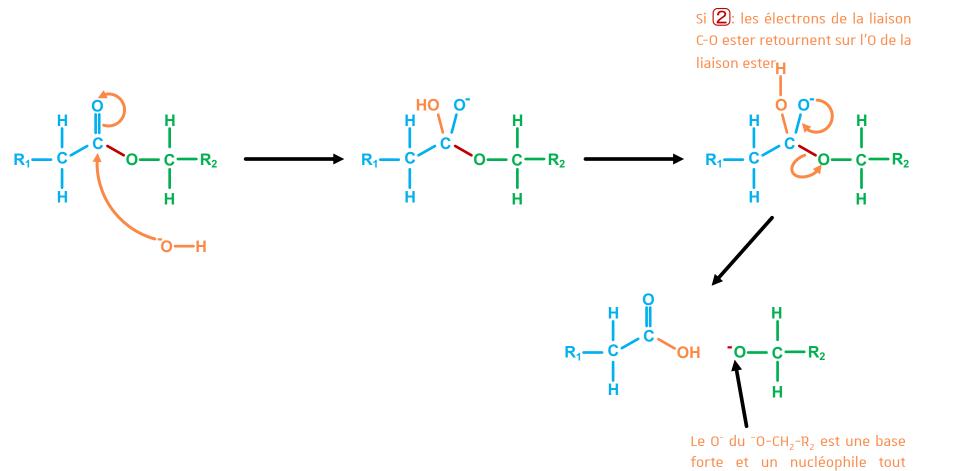


 $R_1 - C - C - R_2$ $R_1 - C - C - R_2$

Il reste donc 2 options qui sont



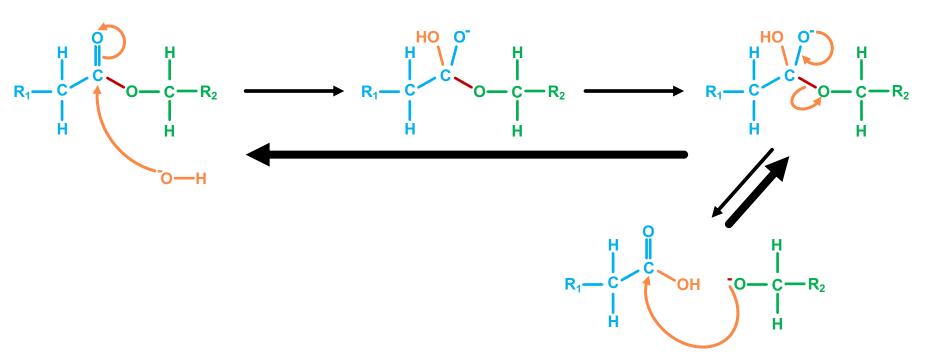
Si 1: les électrons de la liaison



comme le ⁻OH du départ qui

veut donner ses électrons

Si 2: les électrons de la liaison C-O ester retournent sur l'O de la liaison ester



Si cette base agit comme un nucléophile elle redonne ses électrons au C du carbonyle (électrophile) on revient au composé tétraédrique et à l'ester

Si 2: les électrons de la liaison C-O ester retournent sur l'O de la liaison ester

et les électrons de la liaison O-H retournent sur l'O

