

Quelques rappels de chimie

30/01/2021

I L'atome

Composé d'un noyau et d'électrons : le noyau de l'atome est formé de protons (p^+ : chargé positivement) et de neutrons (n^0 électriquement neutre), les électrons (e^- : chargé négativement) circulent dans l'espace qui entourent le noyau.

- ✓ La taille d'un atome est de l'ordre de 0.1 nanomètre ($= 10^{-10}m = 1$ angström), celle du noyau est 100 000 fois plus petite soit $10^{-15}m$. Le noyau est donc principalement entouré de vide dans lequel se déplacent les électrons. La quasi-totalité de la masse de l'atome est contenue dans son noyau.

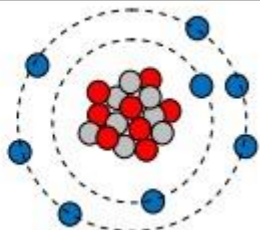
Fig.1 Echelle de grandeurs du vivant : du macroscopique au microscopique puis à l'échelle de l'atome

Morceaux de sucre	Fourmis	Acariens	Cellules	Nano-voiture	Molécules d'ADN	Atomes	Noyaux d'atomes
$10^{-2} m :$	$10^{-3} m :$	$10^{-4} m :$	$10^{-5} m :$	$10^{-8} m :$	$10^{-9} m$	$10^{-10} m$	$10^{-15} m$
centimètre	millimètre	dixième de millimètre	dizaine de micromètre	dix nanomètres	milliardième de mètre ou nanomètre	dixième de nanomètre	millionième de milliardième de mètre ou femtomètre
(1 cm)	(1 mm)	(0,1 mm)	(1 μm)	(10 nm)	(1 nm)	(0,1 nm)	(1 fm)

Fig.2 Structure atomique de quelques atomes stables (modèle de Bohr ou « modèle planétaire ») :

Nom	Symbole	Nombre de protons 	Nombre de neutrons 	Nombre d'électrons 	Modèle (dessin)
Hydrogène	H	1	0	1	
Hydrogène numéro atomique : 1 ; nombre de masse : 1 ; masse atomique : 1,01					
Carbone	C	6	6	6	
Carbone : numéro atomique : 6 ; nombre de masse : 12 ; masse atomique : 12,01					
Azote : N 7 p^+ 7 n^0 7 e^-					
Azote : numéro atomique : 7 ; nombre de masse : 14 ; masse atomique : 14,01					










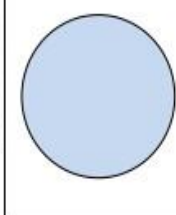
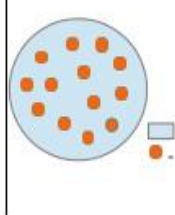
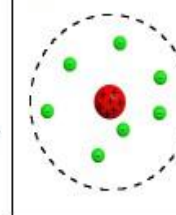
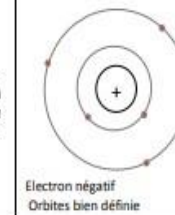

Masse atomique : en g/mol

Oxygène	O	8	8	8	
---------	---	---	---	---	---

Oxygène : numéro atomique : 8 ; nombre de masse : 16 ; masse atomique : 16,00

- ✓ Les atomes des différents éléments chimiques ont des numéros atomiques différents car ils contiennent des nombres différents de protons.
- ✓ Les électrons qui gravitent autour du noyau occupent un certain niveau énergétique.

Fig.3 Le modèle de l'atome : évolution du modèle

A la fin du 5ème siècle avant J.C.	4ème siècle avant J.C.	1805	1902	1909	1913	Aujourd'hui
						
Portrait de Leucippe	Buste d'Aristote]	John Dalton	Joseph John Thomson	Ernest Rutherford	Niels Bohr	Erwin Schrödinger
Leucippe et Démocrite deux philosophes grecs, pensent que la matière est constituée de grains indivisibles (atomos, en grec), les atomes. Pour eux les atomes sont tous pleins, mais ne sont pas tous semblables : ils sont ronds ou crochus, lisses ou rugueux.	Le philosophe grec, Aristote rejette la théorie de l'atome et reprend l'idée des quatre éléments émise par Empédocle.	Dalton , physicien britannique suppose l'existence des atomes et suppose qu'il en existe plusieurs types, qui permettent d'expliquer les propriétés de la matière ; il les représente par une sphère ronde, comme une boule de billard	7 ans après la découverte de l'existence des électrons en 1895 par le Britannique Crookes, Thomson , physicien britannique propose un modèle de l'atome appelé le "pudding aux électrons" : L'atome est une boule électriquement neutre remplie d'une substance chargée positivement et d'électrons chargés négativement	7 ans après Thomson, Rutherford , physicien britannique, propose un modèle planétaire de l'atome ; il compare l'atome au système solaire : l'atome est constitué d'un noyau, autour duquel gravitent les électrons. Le noyau est environ 10^5 fois plus petit que l'atome, donc l'atome est essentiellement constitué de vide.	4 ans après le modèle planétaire émis par Rutherford, Bohr propose un nouveau modèle : Les électrons tournent autour de l'atome selon des orbites de rayon défini, pas tous identiques, et pas toutes contenues dans le même plan.	Les physiciens du 20 ^e siècle comme Erwin Schrödinger ont admis que la notion d'orbite n'a plus de sens pour un électron dans un atome : les électrons tournent autour de l'atome de façon aléatoire et désordonnée : on parle "de probabilité de trouver l'électron à une distance donnée du noyau
	 Les quatre éléments.				 Electron négatif Orbites bien définie	

II Les liaisons chimiques

Ces liaisons sont les forces qui vont maintenir ensemble les atomes d'une molécule. Il existe différents types de liaisons chimiques dont les forces de liaison sont plus ou moins importantes. Ces liaisons chimiques conditionnent aussi les interactions qui peuvent s'établir entre différentes molécules (par exemple dans les associations enzymes – substrat, neurotransmetteur- récepteur).

- ✓ Une molécule peut être formée de deux ou plusieurs atomes du même élément ou de deux ou plusieurs atomes d'éléments différents.

Un composé est une substance qui contient des atomes de deux ou plusieurs éléments chimiques. Par exemple le glucose qui a pour formule brute $C_6H_{12}O_6$ est un composé. Ce qui est le cas de toutes les molécules du vivant. Le dioxygène O_2 par contre n'est pas un composé. H_2O est un corps composé.

- ✓ **L'établissement d'une liaison chimique d'un atome avec un autre atome dépend du nombre d'électrons que contient son dernier niveau énergétique appelé aussi couche de valence.**

Par exemple, un atome comme le Ne (néon) de numéro atomique 10 comporte 8 électrons sur sa couche externe (dernier niveau énergétique) : on dit que c'est un atome stable. Il ne se lie pas à d'autres atomes. Sa structure électronique est $(K)^2 (L)^8$ (rappel de 2de !!!)

Important :

Les atomes qui composent les molécules organiques du vivant C, H, O et N n'ont pas 8 électrons sur leur dernier niveau énergétique. Ces atomes peuvent interagir avec d'autres atomes. (voir tableau suivant)

Ainsi, lorsque les électrons des couches externes de deux atomes interagissent, ils deviennent chimiquement stables : si chaque atome possède alors 8 électrons dits de valence, les deux atomes sont stables.

=> c'est la règle de l'octet (octo : 8)

Tableau I Caractéristiques des principaux atomes de la matière vivante

	Numéro atomique Z	Nombre d'électrons de valence	Masse atomique A (Da et g.mol ⁻¹) *	Rayon de covalence pm**	Rayon de Van der Waals pm**	Electro-négativité
H	1	1	1	38	120	2,2
C	6	4	12	77	170	2,5
N	7	3	14	75	155	3,0
O	8	2	16	73	152	3,4
P	15	3 ou 5	31	106	180	2,2
S	16	2 ou 4 ou 6	32	102	180	2,6

Src : Biologie Peycru et al

* 1 pm = 1 picomètre = 1.10^{-12} m ; **Da = Dalton = masse d'un atome d'hydrogène ;

Les principaux types de liaisons chimiques

1) Les liaisons ioniques (liaisons non covalentes)

Les ions sont des atomes ou des molécules ayant gagné ou perdu un ou plusieurs électrons.

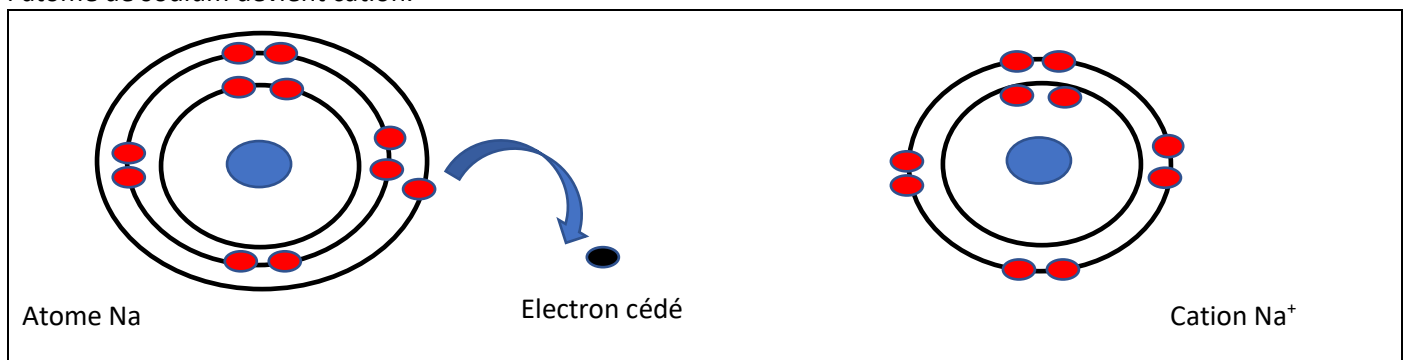
Un cation (un ion positif) se forme lorsqu'un atome neutre perd un ou plusieurs électrons de sa couche de valence, et un anion (un ion négatif) se forme lorsqu'un atome neutre gagne un ou plusieurs électrons dans sa couche de valence. Les ions positifs ou cations et les ions négatifs ou anions s'attirent mutuellement ;

Une liaison ionique correspond donc à une attraction qui maintient ensemble des ions possédant des charges opposées.

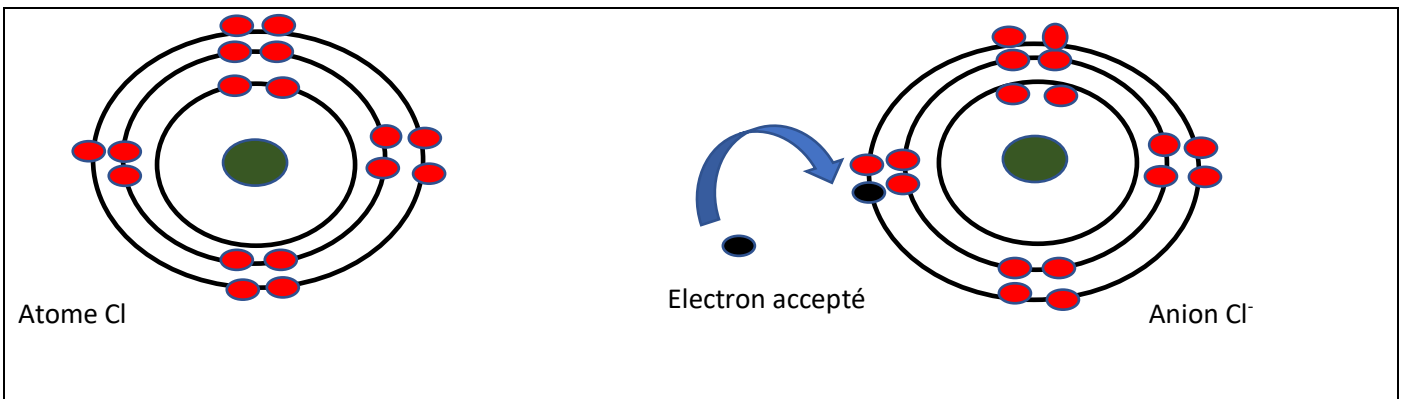
Exemple de liaison ionique :

- ✓ **L'atome sodium Na** a pour structure électronique $(K)^2 (L)^8 (M)^1$

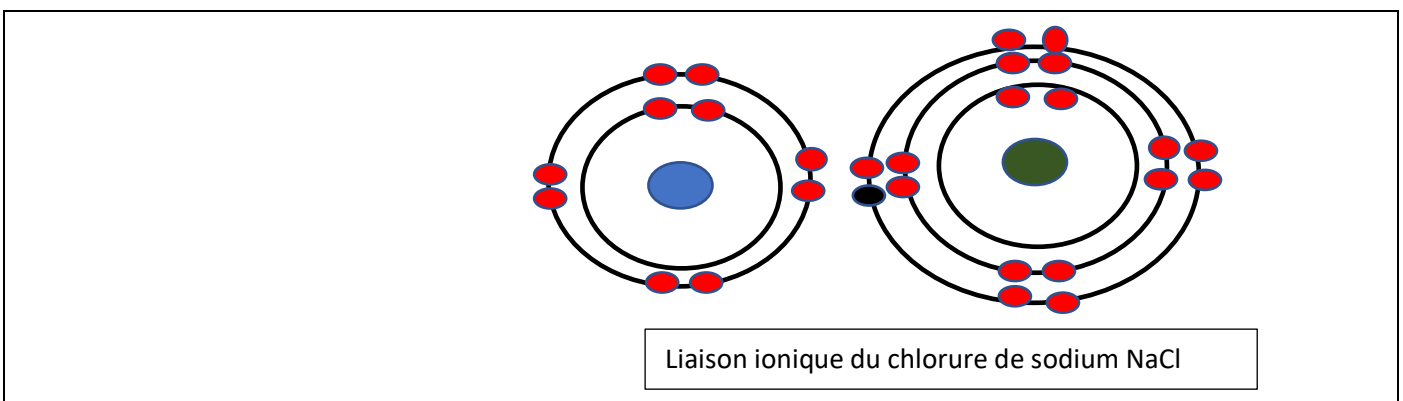
Le sodium possède donc un électron de valence sur la couche M : s'il perd cet électron, il devient stable car il lui reste 8 électrons sur la couche L (2^{ème} niveau énergétique). Mais dans ce cas, il a alors 11 protons et 10 électrons, l'atome de sodium devient cation.



- ✓ **L'atome de chlore Cl** a pour structure électronique $(K)^2 (L)^8 (M)^7$: il possède donc 7 électrons de valence (trop pour pouvoir en perdre). Lorsqu'il accepte un électron d'un atome voisin, il aura 8 électrons dans son 3^{ème} niveau énergétique : il possède alors 17 protons et 18 électrons, il devient anion.



Les deux ions s'attirent et forment alors un **composé ionique** : c'est le chlorure de sodium NaCl

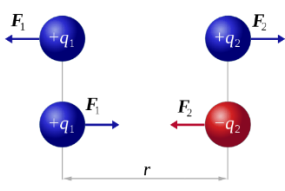


Les liaisons ioniques s'établissent donc entre atomes qui présentent une forte différence d'électronégativité. NaCl est un composé ionique. La force de ces liaisons varie en fonction de l'environnement dans lequel s'établit la liaison.

- ✓ **Lorsque NaCl se trouve sous forme de cristaux, les interactions sont extrêmement fortes, presque comparables à une liaison covalente.**
- ✓ **Par contre, si on met le cristal dans un milieu aqueux, Na⁺ et Cl⁻ interagissent toujours mais la liaison entre ces ions sera considérablement affaiblie : elle devient plus faible qu'une liaison hydrogène jusqu'à devenir quasiment négligeable.**

La loi de Coulomb exprime, en électrostatique, la force de l'interaction électrique entre deux particules chargées électriquement. Elle est nommée d'après le physicien français Charles-Augustin Coulomb qui l'a énoncée en 1785 et elle forme la base de l'électrostatique. Elle peut s'énoncer ainsi :

« L'intensité de la force électrostatique entre deux charges électriques est proportionnelle au produit des deux charges et est inversement proportionnelle au carré de la distance entre les deux charges. La force est portée par la droite passant par les deux charges. »



$$|F_1| = |F_2| = k_e \frac{|q_1 \times q_2|}{r^2}$$

=> voir vos cours de chimie pour en savoir plus

Dans le corps humain, les liaisons ioniques confèrent une grande solidité à certains tissus comme les dents et les os qui sont des tissus plus pauvres en eau (environ 20 – 25% alors qu'un muscle contient 80% d'eau).

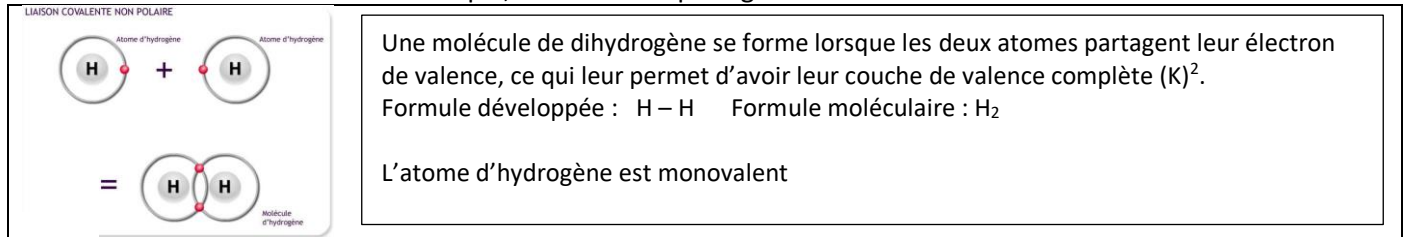
2) Les liaisons covalentes

Une liaison covalente est une liaison chimique dans laquelle **deux atomes se partagent une paire d'électrons** (un électron chacun ou deux électrons venant du même atome) d'une de leurs couches externes afin de former un doublet d'électrons liant les deux atomes.

- ✓ Plus le nombre de paires d'électrons partagés est important plus la liaison covalente est forte.
- ✓ **Lorsqu'une liaison covalente se forme, aucun des deux atomes ne perd ou ne gagne d'électrons.**
- ✓ **Les liaisons covalentes ne se dissocient pas dans l'eau** contrairement aux liaisons ioniques quand la molécule est dissoute dans l'eau. (Heureusement ! la cellule baigne dans un milieu aqueux et le cytoplasme est formé à 70% d'eau environ.)

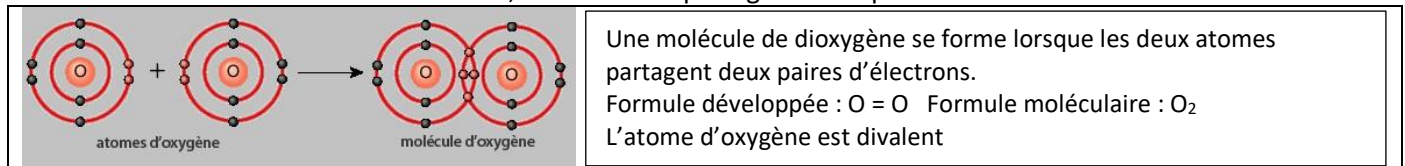
➤ Liaison covalente simple :

Dans le cas d'une liaison covalente simple, deux atomes partagent deux électrons.



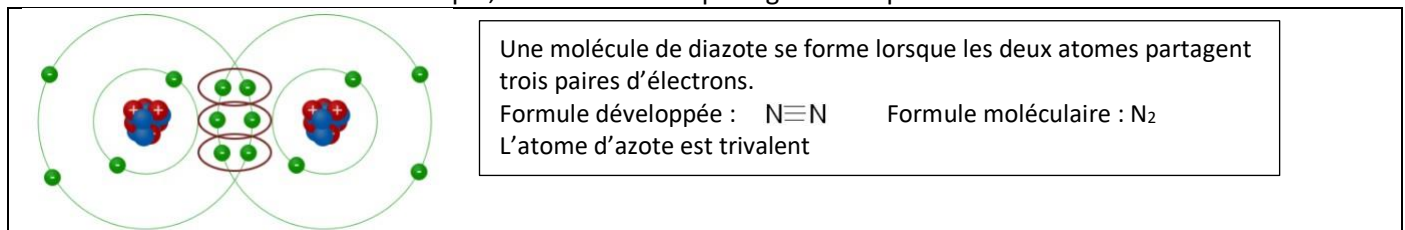
➤ Liaison covalente double :

Dans le cas d'une liaison covalente double, deux atomes partagent deux paires d'électrons.



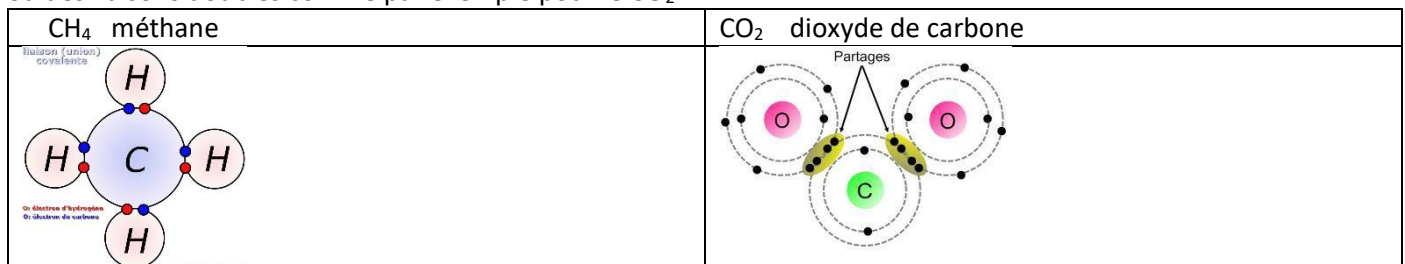
➤ Liaison covalente triple :

Dans le cas d'une liaison covalente triple, les deux atomes partagent trois paires d'électrons.

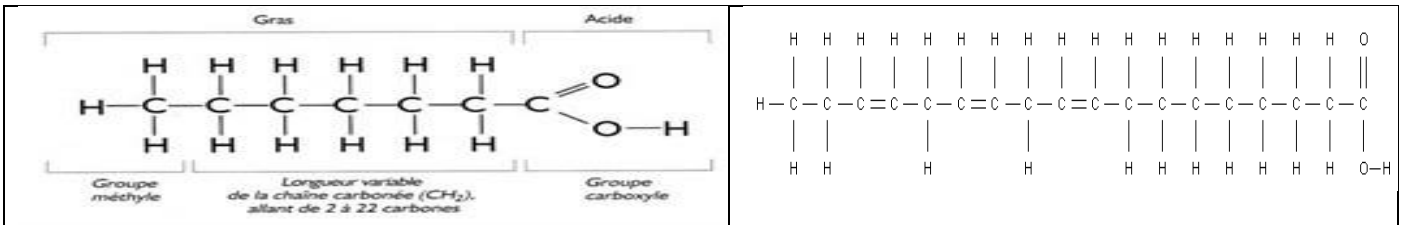


Ces principes s'appliquent à une liaison covalente entre atomes différents.

Exemple : Pour le carbone, qui est tétravalent, il peut établir des liaisons simples comme dans le cas du méthane CH₄ ou des liaisons doubles comme par exemple pour le CO₂



Dans les molécules organiques du vivant, les liaisons simples ou doubles confèrent des particularités aux molécules. Par exemple, dans le groupe des lipides, certains acides gras sont dits saturés et d'autres insaturés. Les **acides gras saturés** possèdent des liaisons covalentes simples entre les atomes de carbone alors que dans les **acides gras insaturés**, il y a des liaisons doubles.



La polarité des liaisons covalentes : liaison covalente polaire et liaison covalente non polaire

Dans certaines liaisons covalentes soit les deux atomes partagent de façon équivalente les deux électrons soit ils ne les partagent pas de façon égale. Cette caractéristique dépend de l'**électronégativité de l'atome** engagé dans la liaison covalente. => vers la chimie : électronégativité d'un atome (nombre mesurant le pouvoir d'attraction d'un atome vis-à-vis des électrons engagés dans une liaison covalente simple - Linus Pauling Prix Nobel 1954)

➤ **Liaison non polaire**

- Dans le cas de ce type de liaison, les deux atomes partagent les électrons de façon égale, autrement dit aucun des deux atomes n'attirent les électrons partagés plus fortement que l'autre.
- Les liaisons covalentes entre deux atomes identiques sont toujours non polaires.

➤ **Liaison polaire**

- Une liaison covalente est polaire si la différence des électronégativités des deux atomes formant la liaison n'est pas « nulle ».
- L'atome le plus électronégatif d'une liaison polaire attire plutôt vers lui les électrons de la liaison covalente. Il en résulte l'apparition de charges dans une telle molécule.
- Dans ce type de liaison on notera les charges partielles par δ (delta)
- L'atome qui exerce une force d'attraction plus importante vis-à-vis des électrons sera noté δ^- et l'autre atome sera noté δ^+ .

=> Chez les organismes vivants, la liaison covalente polaire est particulièrement bien illustrée par le lien qui unit l'oxygène et l'hydrogène dans une molécule d'eau (voir fig.5).

Fig.4 Répartition du « nuage d'électrons entre les deux atomes »

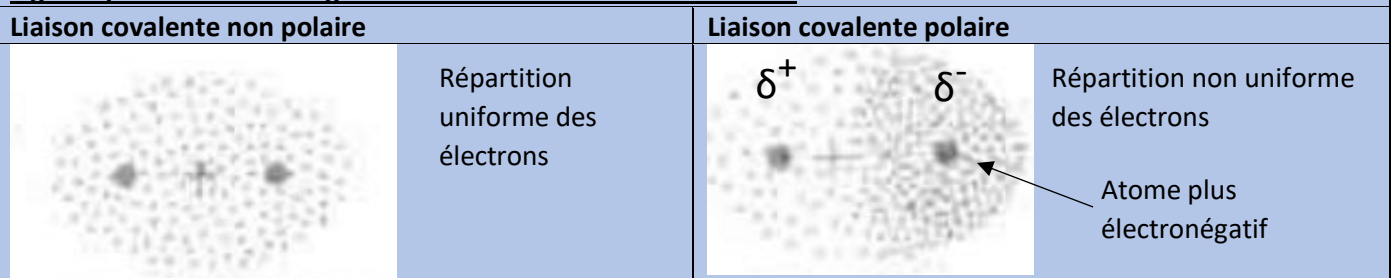
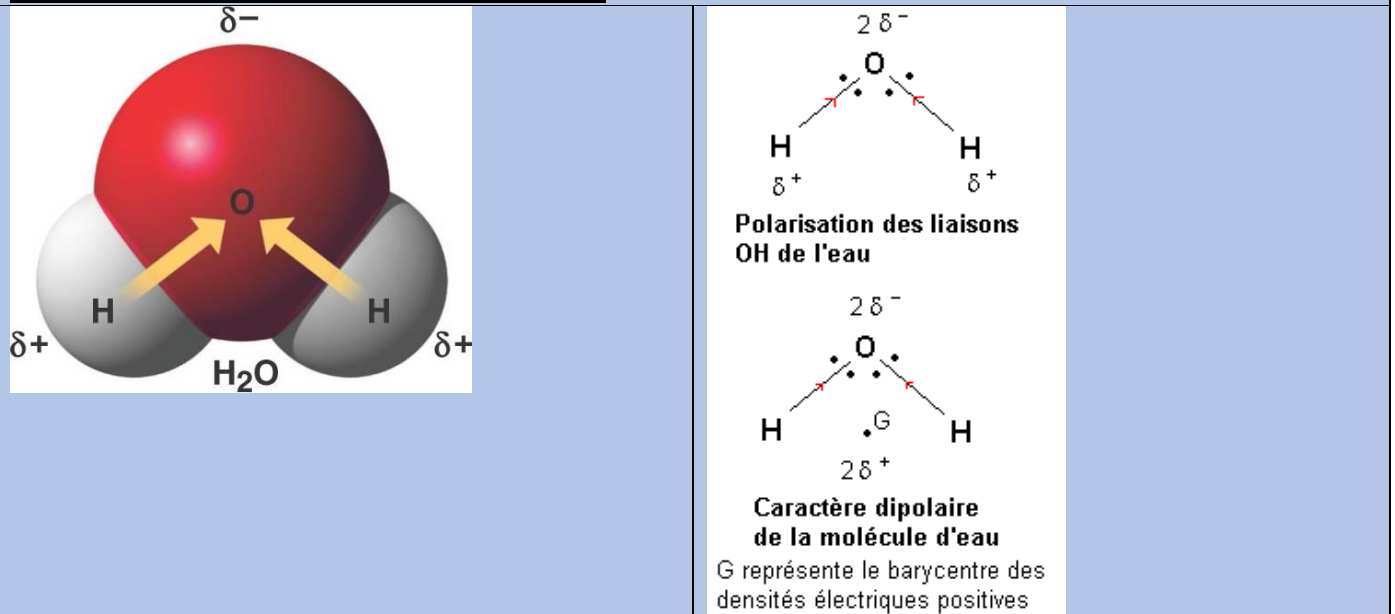
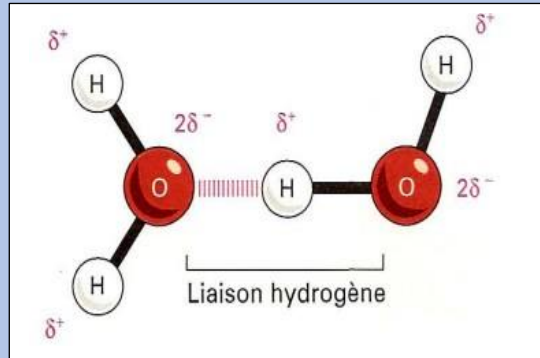


Fig.5 La molécule d'eau, liaison covalente polaire



L'eau forme des **liaisons hydrogène** (transitoires, en perpétuel remaniement) entre les atomes H et les atomes O de différentes molécules, ce qui assure la cohésion du liquide. Basées sur les charges partielles des molécules, ces liaisons sont de **type électrostatique**. À l'état solide (glace), ces liaisons se rigidifient (l'agitation thermique diminue).

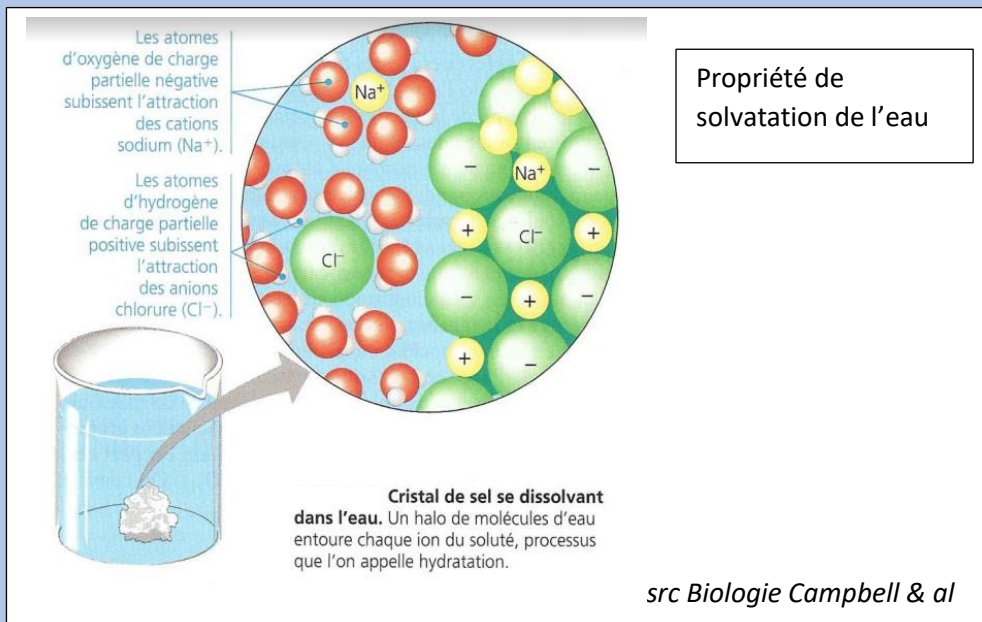
Ainsi du fait de leur polarisation, deux molécules d'eau qui sont proches forment des liaisons de type hydrogène (voir 3)).



Les molécules polaires tiennent ensemble par leurs dipôles (loi de Coulomb, attraction entre δ^+ et δ^-). C'est à cause de cette polarité que l'eau est à l'état liquide (sous condition de pression et température).

Les propriétés polaires de l'eau conditionnent un grand nombre de propriétés de la matière du vivant.

Par exemple : la dissolution de composés ioniques comme NaCl est possible dans l'eau car les molécules d'eau polaires se fixent autour des anions et cations, on dit qu'elles hydratent les ions. Les ions hydratés peuvent pénétrer facilement dans l'eau à cause de la polarité des molécules d'eau d'hydratation.



Ainsi, les propriétés de l'eau permettent de contenir des molécules organiques polaires ainsi que des ions dans un compartiments aqueux (par exemple dans le cytoplasme).

Les liaisons hydrogènes existent aussi au sein des molécules organiques :

Cette attraction électrostatique est d'autant plus forte que les charges partielles δ^+ et δ^- sont élevées (forts dipôles) et que la distance de ces charges est petite (atomes petits). C'est surtout dans le cas où une charge δ^+ réside sur un atome d'hydrogène (très petit !) que l'attraction est considérable : on parle de « pont » hydrogène ou « liaison » hydrogène.

3) Les liaisons hydrogène (liaison non covalente)

La liaison hydrogène ou pont hydrogène est une force intermoléculaire ou intramoléculaire **impliquant un atome d'hydrogène et un atome électronégatif comme l'oxygène, l'azote et le fluor.**

- ✓ L'intensité d'une liaison hydrogène est intermédiaire entre celle d'une liaison covalente et celle des forces de Van Der Waals. Les liaisons hydrogène sont faibles comparativement aux liaisons covalentes et ioniques. (voir fig.6)
- ✓ Elles ne peuvent pas lier les atomes pour former des molécules.
- ✓ Dans ce cas, la liaison hydrogène est établie lorsqu'un atome d'hydrogène ayant une charge partiellement positive δ^+ attire la charge partiellement négative δ^- des atomes électronégatifs environnants (le plus souvent des atome d'oxygène et d'azote). Pour cette raison, les liaisons hydrogène découlent de l'attraction entre les parties de molécules ayant des charges opposées, plutôt que du partage d'électrons, comme dans une liaison covalente.
- ✓ Elles peuvent toutefois établir des liens entre des molécules ou entre diverses parties d'une molécule de grande taille (voir structure des protéines et ADN => paragraphe III Les liaisons chimiques et molécules du vivant)

4) Les forces de Van der Waals (liaison non covalente)

- ✓ **Les forces de Van der Waals correspondent à une interaction électrique d'intensité faible ayant lieu à courtes distances** entre atomes et/ou molécules. Ces forces ont été nommées en l'honneur du physicien néerlandais Johannes Diderik Van der Waals (1837-1923), prix Nobel de physique en 1910.

=> pour en savoir davantage (facultatif) : Chimie <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-du-vivant/les-forces-de-van-der-waals-et-le-gecko>

(remarque : l'adhésion des doigts du Gecko au mur est liée aux forces de Van der Waals)

- ✓ Les forces de Van der Waals interviennent aussi dans les interactions entre les molécules du vivant. Par exemple, au niveau de la membrane plasmique, la cohésion des phospholipides dépend de ces forces. (remarque : la membrane plasmique sera détaillée dans la partie Biologie cellulaire)
- ✓ A chaque type d'atome correspond un rayon auquel les forces de Van der Waals sont optimales (voir Tableau I)

5) Les liaisons hydrophobes

- ✓ **Un composé hydrophobe n'a pas la capacité de créer des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau.**

Il est aussi souvent apolaire, ou de faible polarité, ce qui signifie qu'il ne peut pas faire d'interactions électrostatiques avec l'eau (l'eau étant très polaire, elle interagit avec des molécules polaires).

- ✓ **Les molécules non polaires et peu polarisables ont tendance à se regrouper**, ce qui crée une force de liaison hydrophobe.

Il s'agit d'interactions entre molécules ou groupements qui ont très peu d'affinité pour le solvant dans lequel elles se trouvent par exemple dans l'eau.

- ✓ **L'eau contraint ainsi les résidus hydrophobes (parties d'une molécule) à se regrouper et cela limite leur action de rupture sur le réseau de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. On dit alors que ces résidus hydrophobes sont maintenus ensemble par des liaisons hydrophobes.**

=> Cette particularité est importante (notion d'hydrophobicité) dans la structure de la membrane plasmique mais aussi dans sa fonction (voir Partie Biologie cellulaire).

A propos des molécules hydrophiles et hydrophobes :

Retenir :

Les **molécules polaires** peuvent aussi établir des liaisons électrostatiques avec les charges partielles portées par les atomes de la molécule d'eau : ces corps sont donc **hydrosolubles**, on les dit aussi **hydrophiles**.

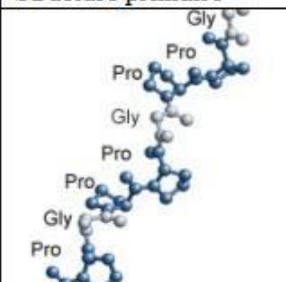
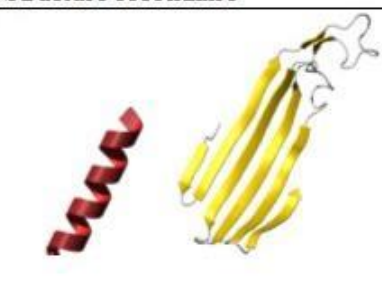
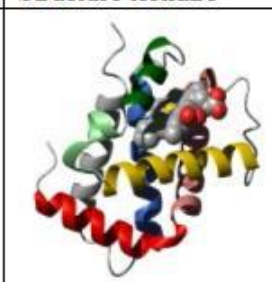
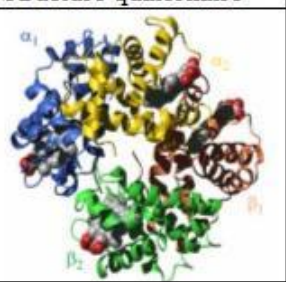
III Les liaisons chimiques et les molécules du vivant

Exemple de liaisons non covalente au sein des protéines :

Vous savez qu'une protéine est composée d'une séquence en acides aminés.

- ✓ Ces acides aminés sont liés entre eux par des **liaisons covalentes**. Cette séquence constitue la **structure primaire** de la molécule.
- ✓ Des liaisons non covalentes s'établissent entre certains acides aminés de la séquence qui entraînent alors un repliement de la protéine avec un motif particulier, en hélice ou en feuillet par exemple: on a alors la **structure secondaire** de la protéine.
- ✓ D'autres liaisons s'établissent entre des acides aminés, parfois très éloignés, ce qui entraîne encore un repliement supplémentaire de la protéine dans l'espace : on a alors la **structure tertiaire** de la protéine. Par exemple une enzyme présente une structure tertiaire dont dépend sa fonction car elle régit la reconnaissance enzyme-substrat.
- ✓ Enfin, lorsque plusieurs séquences d'acides aminés (ou chaîne d'acides aminés) sont associées, la protéine qui en résulte présente alors une **structure quaternaire**. L'hémoglobine par exemple est composée de 4 chaînes d'acides aminés (on parle de chaînes polypeptidiques) appelées globines.

Fig.7 Structures d'une protéine

Structure primaire	Structure secondaire	Structure tertiaire	Structure quaternaire
			
<p>La structure primaire correspond à la séquence des acides aminés (séquence caractérisée par la nature et l'ordre des acides aminés)</p>	<p>Les structures secondaires sont des motifs que forme la chaîne d'acides aminés (en hélice à gauche en feuillet à droite). On peut avoir aussi une forme globulaire (tête de myosine).</p>	<p>La structure tertiaire correspond aux relations dans l'espace des différentes structures secondaires. La molécule adopte une configuration spatiale qui lui est propre.</p>	<p>La protéine est composée de plusieurs chaînes d'acides aminés ou chaînes polypeptidiques. (Sur l'image on repère 4 chaînes : $\alpha 1$, $\alpha 2$, $\beta 1$ et $\beta 2$).</p>

=> La fonction biologique d'une protéine dépend de la configuration spatiale de la protéine, qui est déterminée par la structure tertiaire et / ou quaternaire.

Retenir :

Les liaisons non covalentes rencontrées dans les molécules biologiques sont habituellement de trois types :

- **liaisons ioniques**
- **liaisons hydrogène**
- **forces de Van der Waals**

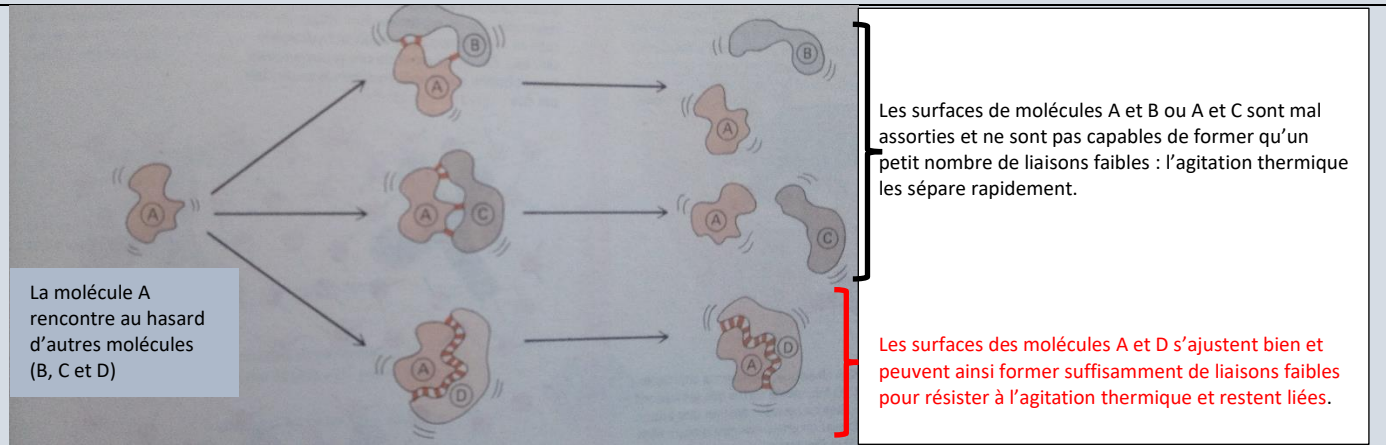
La structure tridimensionnelle de l'eau, qui tend à regrouper les résidus hydrophobes afin de minimiser leur action de rupture sur le réseau des liaisons hydrogène des molécules d'eau est à l'origine d'une autre force de liaison faible considéré comme une 4^{ème} catégorie de liaison faible non covalente et que l'on appelle habituellement :

- **liaisons hydrophobes.**

En milieu aqueux, les liaisons non covalentes sont environ 100 fois plus faible que les liaisons covalentes et seulement légèrement plus fortes que l'énergie thermique qui tend à séparer les molécules et de très nombreuses liaisons non covalentes sont nécessaires pour assurer la cohésion de deux surfaces moléculaires.

Etant donné, que la formation d'un grand nombre de liaisons nécessite une parfaite superposition des deux surfaces, elles rendent compte de la spécificité de la reconnaissance biologique, comme celle qui entre en jeu entre une enzyme et son substrat. (fig.8)

Fig. 8 Représentation schématique illustrant la façon dont les liaisons faibles interviennent dans les processus de reconnaissance entre les macromolécules



De la même façon, les liaisons faibles non covalentes déterminent la correspondance entre les différentes régions d'une même molécule. En principe, il existe un nombre considérable de modes de repliement pour une chaîne allongée et flexible comme celle d'une protéine, et pour chacun d'eux, la chaîne créera une série différente d'interactions faibles. En pratique toutefois, la plupart des protéines d'une cellule ne possèdent qu'une structure repliée stable : la séquence en acides aminés sélectionnée au cours de l'évolution est telle qu'un arrangement tridimensionnel d'atomes donné (ou conformation) est capable de former beaucoup plus d'interactions faibles que n'importe quel autre.

Src : « Biologie moléculaire de la cellule » Bruce Alberts & Co

Fig.9 Exemple de liaisons au sein d'une protéine

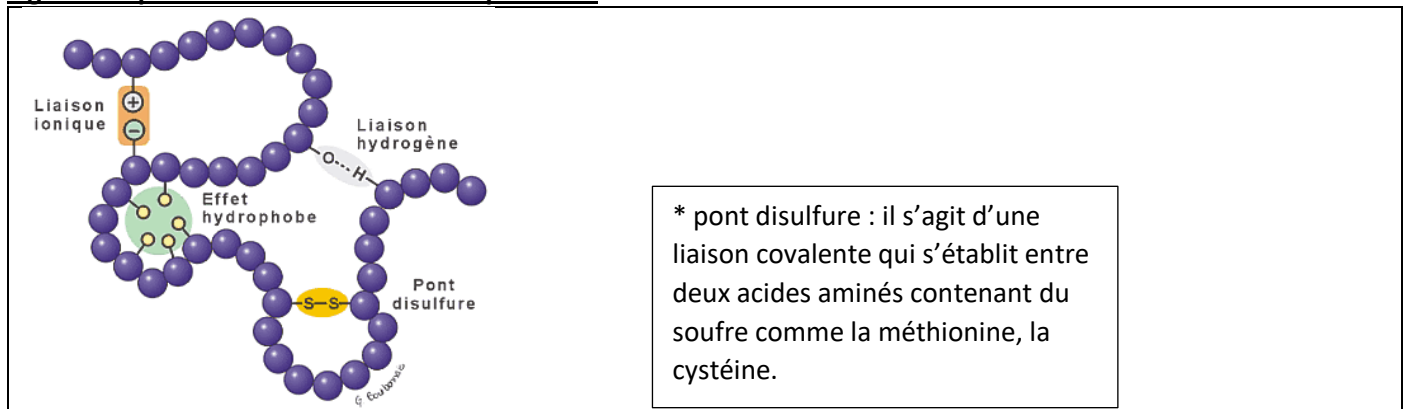


Fig.10 Liaison faible et structure secondaire d'une protéine

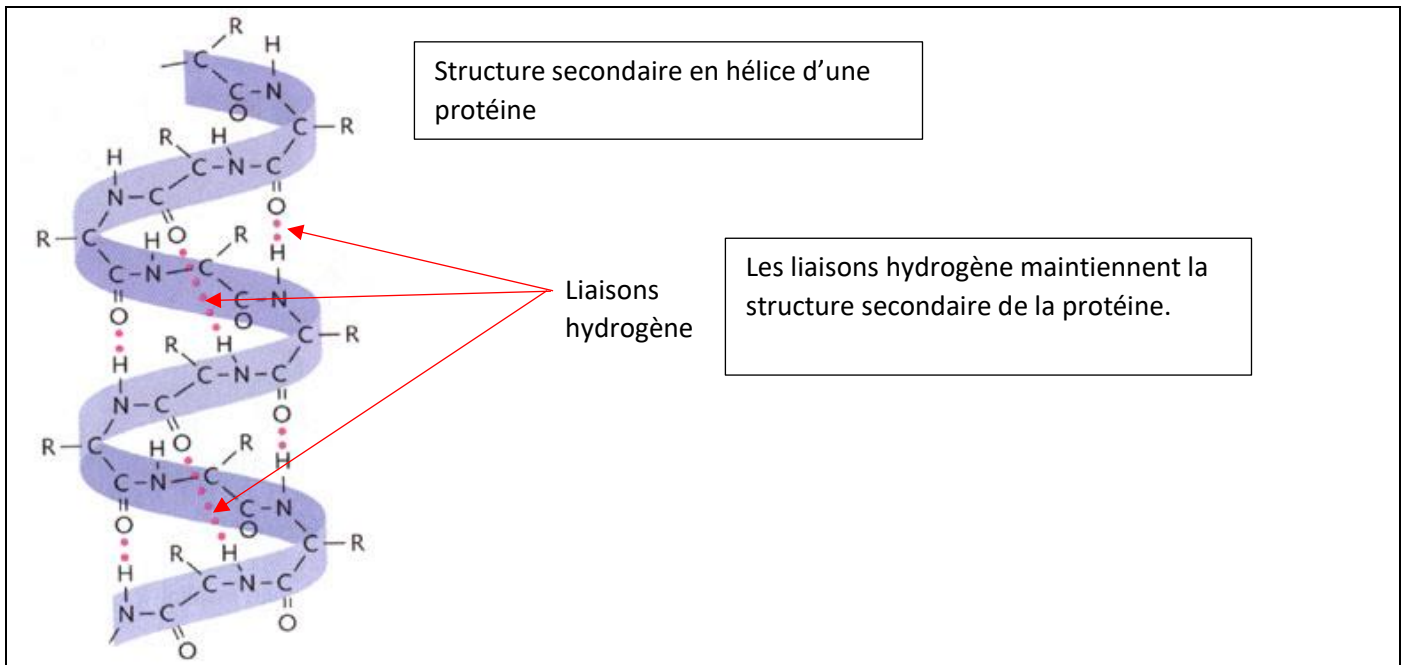
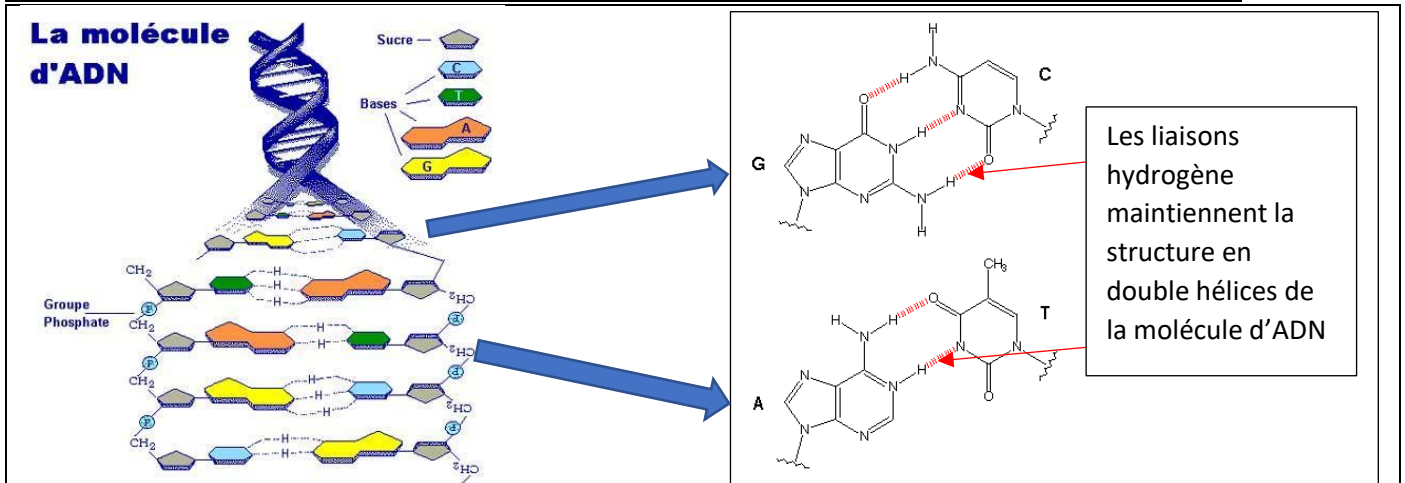


Fig.11 L'association des deux brins de la molécule d'ADN et appariement des bases azotées A-T et C-G



Bilan :

Les chaînes macromoléculaires sont maintenues entre elles par des liaisons covalentes suffisamment fortes pour garantir l'intégrité de la séquence des sous-unités dans la macromolécule pendant longtemps.

Mais l'information portée par cette séquence est exprimée par des liaisons beaucoup plus faibles, non covalentes. Ces liaisons faibles s'établissent entre les différentes parties de la même macromolécule et entre différentes macromolécules. Elles fixent donc à la fois la structure tridimensionnelle des chaînes macromoléculaires et les modes d'interaction de ces structures.

Src : « *Biologie moléculaire de la cellule* » Bruce Alberts & Co