

EAU ET AUTRES SUBSTANCES MINÉRALES

CONSTITUANTS FONDAMENTAUX DES ÊTRES VIVANTS

INTRODUCTION

PROBLEMATIQUE :

Vue d'ensemble structurée des divers types de constituants chimiques qui interviennent chez les êtres vivants afin d'éviter de consulter des ouvrages de biochimie et de s'y perdre. Pas de particularité des constituants biochimiques qui seraient associés à leurs fonctions dans la cellule.

- Matière vivante se présente sous forme de **cellules** et de **liquides**
- 2 catégories chimiques constituants fondamentaux du vivant :
 - molécules **minérales** : eau et sels (ce cours)
 - substances **organiques** :
 - à squelette Carboné formant 4 liaisons covalentes,
 - spécifique du vivant (Si idem dans monde minéral).
 - On verra donc ultérieurement :
 - les protéines (contenant N),
 - les lipides ("graisses", hydrophobes) et
 - les glucides ("sucreS", hydrophiles)

LIMITES du sujet :

- On ne traitera pas de l'eau en **géologie** (intervient dans les réactions chimiques d'altération, dans le métamorphisme des roches et dans la fusion des magmas par exemple; thème qui peut servir de conclusion à une khôlle)

Annonce du PLAN :

L'eau est souvent considéré comme **un fluide banal** car toujours présent chez le vivant :

- homme (adulte à maturité) 63 %
- fœtus 3 mois 94%
- méduse 98%

A/ Mais l'eau possède des **propriétés physiques** exceptionnelles qui ont permis l'apparition de la vie dans l'eau

Hypothèse marine de l'origine des liquides (R. Quinon (1897), A. B. Mac Callum (1903)):

Les liquides extracellulaires des animaux hautement organisés ont une composition qui rappelle celle des eaux marines (richesse en sodium et en chlore, pauvreté en potassium)

Illustration B	Eau de mer (mmol L ⁻¹)	Axone de Calmar		Fibre musculaire de Grenouille	
		K _{ext}	K _{int}		
Na ⁺	460	450	50	145	12
Cl ⁻	535	560	40	120	4
K ⁺	10	22	40	5	150

Bien que caricaturale, cette ressemblance est intéressante.

Les êtres vivants qui ont conquis l'air ont "emporté dans leurs cellules cette eau de mer" : la **composition du milieu intérieur** (en sels minéraux et oligo-éléments) est considérée comme fixe (dans une certaine mesure) et spécifique (de l'espèce par exemple) = **homéostasie**. Exceptionnellement, elle peut **varier** fortement = 1/1000 de sa valeur normale (mousses).

Cette baisse correspond à un passage en vie ralentie, à des formes de résistance (ex. graines de pois 10% , spores...) (cf. § composition des fluides cellulaires, 2^{ème} année).

B/● Les propriétés des biomolécules (protéines, telles que les enzymes par exemple) dépendent directement de leur **environnement aqueux (= solvant)**, aussi bien pour :

- les relations intramoléculaires (repliement tridimensionnel des protéines) que
- intermoléculaires (**réactions chimiques**, organisation supramoléculaire des membranes etc.),
- à l'intérieur des cellules (enzymes du métabolisme) comme
- dans le milieu extracellulaire (enzymes digestives etc.).

(il a été envisagé des systèmes vivants fondés sur des polymères organiques autres que les protéines et acides nucléiques, mais jamais avec un autre milieu que l'eau pour assurer l'organisation structurale complexe et la chimie des réactions compatibles avec la vie).

I. Les molécules d'eau : des molécules polaires liées par liaisons hydrogène

1- La molécule d'eau : un tétraèdre distordu d' O et H associé par liaisons covalentes

a) 2 Liaisons covalentes (fortes) O-H et 2 doublets d'électrons non liants

● D'après la règle de l'octet donnée par la théorie de Lewis ("chaque atome adopte la conformation la plus stable : couche saturée à 8e⁻"), l'oxygène s'entoure de 8 e⁻ d'après les structures électroniques des atomes d'O
orbitales atomiques : (1s² 2s² 2p⁴)

● Seule exception à cette règle : H adopte la configuration du gaz noble qui le suit : ${}^2\text{He}$
orbitales atomiques : (1s²; 2 e⁻)

● Conséquences : les e⁻ les plus externes de l'O réalisent :

- 2 liaisons **covalentes** O-H grâce à **2 paires d'e⁻ liants**.

Ces liaisons covalentes sont courtes : $l_{\text{OH}} = 0,96$ (1 Ångstrom = 10⁻⁸ m) et très énergétiques : 459 kJmol⁻¹ (chaleur à fournir pour rompre 1 de ces liaisons par mole d'eau)

- il reste 2 **doublets non liants**

b) Polarité de l'eau et caractère acido basique

Règle de Gillespi : "La géométrie d'un édifice atomique sera celle pour laquelle les répulsions des paires électroniques des couches de valence seront minimales"

● la non équivalence des doublets liants et non liants (localisation des e⁻ dans un fuseau étroit) provoque une **distorsion du tétraèdre** : H-O-H = 104,5°

● La molécule d'eau a un **fort moment dipolaire**

- **Définition du moment dipolaire d'une molécule** : traduit la dissymétrie de la répartition des charges électriques (confère un caractère à 33 ionisé de la liaison O-H)

- **Valeur numérique** : $\mu = 1,85$ Debye

$1\text{D} = 1/3 \cdot 10^{-29} \text{ Cm}$

valeur à comparer avec des molécules de faible atomocité comme :

- $\mu_{\text{H}_2\text{S}} = 0,96 \text{ D}$;

- $\mu_{\text{HCl}} = 1,018 \text{ D}$;

- $\mu_{\text{NH}_3} = 1,47 \text{ D}$)

- **Causes** : Cette forte valeur du moment dipolaire de l'eau est fonction de :

- l'électronégativité de O par rapport à H (Définition de l'électronégativité d'un atome : capacité à attirer les e^- dans un doublet de liaison, notée δ^- . S'oppose à l'électropositivité notée δ^+)

- la polarisabilité : aptitude des doublets non liants à se déformer (effet prédominant dans le cas de l'eau)

- Conséquences :

- caractère **acide** de l'eau due à la labilité de l'H
- caractère **nucléophile** et **basique** de l'eau (affinité de l'O pour les entités positives) due aux doublets d' e^- libres.

2- Les molécules d'eau : associées entre elles par liaisons faibles

a) Mee de l'existence des liaisons hydrogène

- Constantes thermodynamiques anormalement élevées
- S'interprètent, en terme d'interactions électrostatiques, comme des interactions faibles (c'est-à-dire un ordre de grandeur en dessous des liaisons fortes i.e. covalentes) mais plus énergétiques que les interactions faibles de type Van der Waals (qui sont des interactions dipolaires faibles)
 - Point de **fusion** (passage solide / liquide) = 0°C au lieu de **-120°C** attendu
 - Point d'**ébullition** (passage liquide / gaz) = 100°C au lieu de **-75°C**
 - Enthalpie (noté ΔH , chaleur à fournir) de fusion = 6 kJmol⁻¹ au lieu de 2 kJmol⁻¹
 - Enthalpie de vaporisation = 44 kJmol⁻¹ au lieu de 17 kJmol⁻¹

b) Caractéristiques des liaisons H

● Une liaison **orientée**

- la liaison O-H d'une molécule pointe vers la paire d'électrons libres de l'autre, dû aux attractions électrostatiques (type dipôle - dipôle induit) entre les dipôles des deux molécules d'eau qui tend à les orienter : il en résulte une association intermoléculaire directionnelle = liaison hydrogène.

- Attractions d'autant plus faciles que H mobile (fort δ^+) et H petit donc approche facilement O-H

- L'association par liaison H entraîne un léger affaiblissement de la liaison covalente O-H (s'allonge : $l_{OH} = 1 \text{ \AA}$ au lieu de 0.96 Å)

● Caractéristiques géométriques : longueur = 1,8 Å

- Caractéristiques énergétiques : la rupture nécessite 25 kJmol⁻¹ (au lieu d'environ 450 kJmol⁻¹ pour une liaison forte)

3- L'eau : trois états et leurs propriétés remarquables

N.B : La structure de l'eau vapeur ne présente quasi pas de liaisons H

L'ébullition provoque la rupture de la quasi-totalité des liaisons H

a) La glace : structure lacunaire

a1) Mise en évidence de la structure lacunaire de la glace :

Observation aux RX et diffraction de neutrons

a2) Structure du cristal moléculaire

- La cohésion est assurée par les liaisons H
- Chaque molécule d'eau est entourée de 4 autres molécules d'eau

Pour l'oxygène central, tétraèdre irrégulier de 4 hydrogènes

Périodicité du réseau cristallin implique environnement tétraédrique régulier de 4 oxygènes

- Structure **lacunaire** du fait de l'articulation des diverses molécules par liaisons H

La grande ordonnance du réseau cristallin fait perdre de la place donc augmenter de volume

- densité de la glace (masse volumique) $\rho = 0,918 \text{ gcm}^{-3}$

- possibilité de formation de composés d'inclusion, hydrates de gaz ou clathrates Xe,6H₂O (intérêt en géologie dans reconstitution des paléoclimats)

- Illustration frappante de la force cumulative des liaisons hydrogène.

a3) Importance de l'expansion de la glace en biologie

- Le fait que la glace soit moins dense que l'eau permet la circulation haut(iceberg)/bas(fond à +4°) dans les océans (évite que les icebergs s'accumulent sous les eaux, gelant les océans; le

soleil ne réchaufferait qu'une fine surface ce qui refroidirait les continents → âge de glace perpétuel)

- La vie s'est développée dans les océans; il semble peu probable que ceci ait été réalisable dans la glace

b) L'eau liquide : structure très cohésive

a) Structure de l'eau en agrégats

- La fusion entraîne la rupture d'un certain nombre de liaisons H donc "l'effondrement" de la structure de la glace, permettant le rapprochement de certaines molécules.

- Formation d'agrégats moléculaires de dimension variable avec le temps et la température, dispersés dans un solvant de structure quasi cristalline

(modèle proposé par Eyring; ces concepts introduits dans la théorie des liquides d'Eyring permettent de calculer toutes les fonctions thermodynamiques de l'eau et de l'eau lourde et même les viscosités. L'accord avec l'expérience est excellent) :

- $(\text{H}_2\text{O})_{46}$ au voisinage de 0°C ,
- $(\text{H}_2\text{O})_5$ quand la température augmente,
- avec un max. de densité de l'eau à $3,98^\circ\text{C}$.

Importance de ce seuil dans la circulation des eaux océaniques et du plancton

b) Forces de cohésion de l'eau

cf. Transparent I

- Chaleur de sublimation de la glace (passage solide/gaz) = $46,9 \text{ kJmol}^{-1}$

- dont énergie cinétique des molécules d'eau gazeuses = 6 kJmol^{-1}

- donc énergie de rupture de la structure cristalline de la glace (énergie de liaison par liaisons H) = 41 kJmol^{-1}

- Chaleur de fusion de la glace (passage solide/liquide) = 6 kJmol^{-1} soit 15% de l'énergie nécessaire pour rompre sa structure (liaisons H).

- Donc l'eau liquide n'est que 15% moins liée par les liaisons H que la glace (énergie de liaison par liaisons H de l'eau liquide = 34 kJmol^{-1})

Cette très forte cohésion se traduit par un point d'ébullition de l'eau très élevé (264°C de plus que CH_4 qui a une structure très proche)

Point de fusion prévu à -120°C au lieu de 0°C , point d'ébullition à -75°C au lieu de 100°C , à 1 atmo

c) Propriétés cohésives de l'eau liquide

- Bien que les liquides comme les gaz n'aient pas de forme propre et puissent s'écouler (fluide), ils se distinguent des gaz par leur densité beaucoup plus élevée: les molécules étant beaucoup plus proches, les forces intermoléculaires prennent une grande importance.

● Les forces intermoléculaires empêchent la diffusion du liquide dans tout l'espace : les liquides prennent un **volume** donné

● Les forces intermoléculaires créent, à l'interface entre deux milieux de nature différente (ex : liquide/solide), des **forces capillaires**

Mee des forces capillaires:

bulles de savon; un anneau séparé en deux parties quelconques par un fil très fin initialement non tendu est trempé dans un liquide glycérique. En supprimant une partie du film avec une pointe, on observe que le fil prend la forme d'un arc de cercle. Conséquences : à périmètre donné le cercle correspond à l'aire maximale; On comprend que le fil fin donne à l'air la surface max et au liquide la surface minimale: à volume donné, la sphère correspond à l'aire minimale cf. Bulles de savon, brouillard...

③ Formes cellulaires; thermorégulation (rapport surface/volume BB-adulte)

● Ascension capillaire (Loi de Jurin)

lors du contact d'un liquide sur une paroi on constate que le niveau du liquide en ce point n'est pas horizontal mais forme un angle qui dépend des forces de tension superficielles qui existent entre les trois interfaces liquide-solide, gaz-liquide, solide-gaz.

- Si l'angle est compris entre 0 et $\pi/2$, cas de mouillabilité

ex : eau/Verre/air

étalement d'une goutte sur lame mince, ascension de l'eau dans un tube capillaire de très faible rayon, dans les vaisseaux conducteurs chez les Angiospermes (Fig.)

- Si l'angle est compris entre $\pi/2$ et π , cas de non mouillabilité

ex : mercure/verre/air

application : course sur l'eau de certains insectes

● Les forces intermoléculaires s'opposent au glissement des couches moléculaires les unes sur les autres ou le long d'une paroi solide : **forces de viscosité**

- La viscosité est maximale au contact paroi/liquide et minimale pour la couche centrée sur l'axe de la canalisation

- Ecoulement de type laminaire

(faible débit et faibles pertes de charge linéiques fonction de géométrie de canalisation, de la masse volumique et de la viscosité du fluide): la vitesse en tout point est parallèle à la canalisation, les couches glissent les unes sur les autres sans se mélanger

Loi de Stokes (cf. transport de grains de sable par fleuve en géologie) :

$$F = -6\pi\eta r v$$

- Ecoulement de type turbulent

(fort débit et fortes pertes de charge linéiques) : liquide brassé en permanence; pas de loi simple

- La viscosité η augmente avec la pression

- La viscosité cinématique ν est une caractéristique intrinsèque du fluide pour l'écoulement

$$\nu = \eta / \rho \text{ (en m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$$

Ainsi, à 20°C, $\eta_{\text{air}} = 1/60 \eta_{\text{eau}}$; on pourrait conclure que l'air, moins visqueux que l'eau, s'écoule mieux que l'eau. Ce serait une erreur car $\rho_{\text{air}} = 1/800 \rho_{\text{eau}}$ donc $\nu_{\text{air}}/\nu_{\text{eau}} = 800/60 = 13,3$ (l'air est 13 fois plus visqueux que l'eau, d'un point de vue écoulement)

- Application : appareils pulmonaires Vertébrés/Oiseaux cf. seconde année

4- Importance des liaisons hydrogène dans d'autres molécules

- Rappel des principaux groupements fonctionnels importants en biologie

- Hydroxyl O-H (cf. alcools)

- Carbonyl C=O (cf. aldéhydes et cétones)

- Carboxyl OH-C=O (cf. acides carboxyliques)

- Amines NH₂ (cf. Amines)

- Thiol SH

- Phosphate PO₄²⁻ (cf. Phosphate organique)

- Liaisons H entre l'eau et les radicaux aminés, hydroxylés ou acides des protéines;

- Liaisons H entre les H et O des liaisons peptidiques CO=NH (ex. Hélice alpha α)

II L'eau liquide : un excellent solvant

A. L'eau met en solution les substances hydrophiles

1- Molécules amphiphiles et forces hydrophobes

a)- Notion de molécules hydrophiles/hydrophobes

L'eau, "solvant universel"? Pas au pied de la lettre mais dissout certainement le plus grand nombre de substances :

- les molécules polaires et les ions, qui sont donc appelés substances hydrophiles (du grec υδρος : l'eau et φιλειν : aimer)

- les molécules non polaires sont appelées hydrophobes (du grec φοβος : peur). Ces substances non polaires sont solubles dans des solvants non polaires comme CCl₄ ou l'héxane.

Liaison :

La mise en solution de solutés se traduit par une modification des caractéristiques structurales et énergétiques de l'ensemble soluté-solvant. Le bilan de cette mise en solution (= dissolution) traduit un double échange énergétique :

- une énergie à fournir pour séparer les diverses entités du corps pur soluté
- une énergie libérée par stabilisation du système lors de la formation de nouvelles interactions soluté-solvant

Selon la nature de ces interactions, on distingue :

- la solvatation = hydratation : le soluté conserve son "identité"
- la solvolysé = hydrolyse : rupture d'une liaison σ polarisable au niveau du soluté et formation de nouvelles entités chimiques
- La synthèse par deshydratation/condensation

b) Notion de molécules amphiphiles

La plupart des molécules présentent à la fois des segments polaires (chargés ioniquement) et des segments non polaires ce qui en fait des molécules à la fois hydrophiles et hydrophobes (ex: les acides gras). On les appelle molécules amphipathiques ($\alpha\nu\phi\iota$: les deux et $\pi\alpha\tau\omicron\varsigma$: passion) ou amphiphiles (2 amours!)

c) Organisation des molécules amphiphiles dans l'eau

- L'eau solvate les parties hydrophiles et rejette les parties hydrophobes qui tendent à s'organiser entre elles :
 - soit sous forme de micelles (ex cas des acides gras à queue simple) qui sont des globules dont la surface peut interagir avec le solvant
 - soit en bicouches ou vésicules à deux feuillettes (ex cas des phospholipides et glycolipides dérivés de sphingosine à queues doubles).
- Ces structures sont particulières au solvant eau et ne se retrouvent dans aucun autre solvant polaire.
- Conséquences en biologie : autoassemblage des membranes lipidiques des cellules

d) Forces (ou Interactions) hydrophobes

- Définition : Les forces globales qui stabilisent ses structures sont appelées forces (ou interactions) hydrophobes pour indiquer qu'elles naissent de la tendance de l'eau à exclure les groupes hydrophobes.

- Propriétés : ces forces hydrophobes sont relativement faibles (un ordre de grandeur au moins) par rapport aux liaisons hydrogène et ne sont pas orientées.

-Intérêt des interactions hydrophobes chez le vivant :

Jouent un rôle clef dans le maintien de l'intégrité de la structure tridimensionnelle des membranes, des macromolécules (cf. § Protéines, acides nucléiques...) et des agrégats supramoléculaires (ribosomes...).

2- Les ions dans l'eau sont hydratés

a) L'eau en s'ionisant donne des ions H⁺ et OH⁻

cf. transparent



Très faible ionisation : 2 molécules sur 10^9

$$K_{\text{eq}} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ à } 25^\circ\text{C} \text{ (se mesure)}$$

Dans 1 L (1000g) d'eau H_2O , molécule de MM=18 g/mole (16+2) il y a $1000/18 = 55,5$ moles de H_2O donc

$$K_{\text{eq}} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] / 55,5 \text{ d'où}$$

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

$$pH = -\text{Log} [H^+] = 7$$

b) La force ionique est faible dans l'eau

Les sels tels que NaCl ou K_2HPO_4 sont maintenus entre eux par des forces ioniques. Les ions d'un sels interagissent entre eux, comme toutes charges électriques, selon la loi de Coulomb :

$$F = (kq_1q_2)/Dr^2$$

où F est la force entre deux charges électriques, q_1 et q_2 , séparées d'une distance r et D la constante diélectrique du milieu qui les sépare, k une constante ($8,99 \cdot 10^9 \text{ JmC}^{-2}$). $D=1$ dans le vide et D est presque égale à 1 dans l'air (différence négligeable).

La constante diélectrique de l'eau fait partie des plus élevées des corps purs liquides (car la structure de l'eau en agrégat s'oppose à la réorientation thermique au hasard des charges donc permet une répartition réellement orientée des charges) tandis que celle des substances non polaire est très faible.

$$D = \epsilon_r = 80 \text{ à } 20^\circ\text{C}$$

La force ionique qui lie deux ions séparés par une distance donnée dans un solvant non polaire est donc 30 à 40 fois supérieure à celle qui les lie dans l'eau ce qui leur permet de former un sel tandis que dans l'eau, une quantité significative se trouve sous forme d'ions qui restent séparés.

L'énergie à fournir pour rompre une mole de liaison ionique est de

c) Conséquences de la forte constante diélectrique de l'eau chez le vivant

Diminue les forces de liaison intramoléculaires donc affaiblit des interactions. La nature s'est débrouillée pour ménager des poches totalement hydrophobes à l'intérieur des macromolécules ce qui assure des interactions très fortes (cf. sites catalytiques des protéines. D'après Stryer)

d) Solvatation dans l'eau = Hydratation

cf. § sels minéraux suivant.

Un ion dans un solvant polaire attire des charges opposées donc les ions dans l'eau sont entourés par plusieurs couches concentriques de molécules d'eau orientées. On dit que ses molécules sont solvatées; dans le cas de l'eau, on dit qu'elles sont hydratées.

Les ions tels que La^{3+} , Mg^{2+} , H^+ , OH^- et F^- («formateurs de structures», analogie avec la formation d'«icebergs») servent de noyaux pour la formation d'essaims; il y a accroissement de l'ordre dans l'eau. La mesure de l'hydratation des ions montre que les premiers sont fortement hydratés. En solution diluée, H^+ est tétrahydraté (ion $H_9O_4^+$ de Eigen). Les solutions concentrées en acide contiennent l'ion H_3O^+ ; l'ion H^+ libre n'existe pas.

Les ions comme K^+ , Na^+ , ClO_4^- , I^- , NO_3^- , qui sont hydratés par une seule couche de molécules d'eau, inhibent la formation d'essaims: ce sont des «briseurs de structures» (Franck).

e) Les sels minéraux : des électrolytes qui participent à toutes les réactions du vivant

2 à 4% de la matière vivante.

De fait, il est souvent difficile de déterminer si un élément appartient à la matière minérale ou organique

(ex : Ca^{2+} ...)

Principaux sels minéraux nécessaires pour la croissance et le prolifération des êtres vivants :

- pour les cations
 - le potassium (K^+)
 - le sodium (Na^+)

- le calcium (Ca⁺⁺)
- le magnésium (Mg⁺⁺)
- pour les anions
 - le chlore (Cl⁻),
 - des radicaux phosphorés et soufrés

α- Les électrolytes sont répartis de manière inégale

α1) L'inégalité de répartition reflète la compartimentation de l'organisme

● Principaux compartiments :

- Séparés les uns des autres par des systèmes de membranes
- Renfermant chacun des milieux ou des liquides de composition relativement bien caractérisée.

Il s'agit essentiellement :

- des liquides extracellulaires (L.E.C.) très riches en Na⁺ et Cl⁻ et
- des liquides intracellulaires (L.I.C.), très riches en K⁺ et radicaux phosphorés.
- Cela est vrai, aussi bien pour les organismes végétaux qu'animaux (tabl. 1 et 2), mais il existe des différences d'une espèce à l'autre, et d'un type d'organe à un autre en ce qui concerne les L.I.C. d'une même espèce (milieu cellulaire, tabl. 2).

● Chez les Vertébrés, les L.E.C. comprennent:

- le plasma et la lymphe, qui ont une situation intravasculaire;
- les liquides interstitiels, qui circulent entre les cellules et enfin,
- les liquides transcellulaires produits par les glandes à sécrétion externe (exocrine) et interne (endocrine).
- Chez l'Homme
- l'ion K⁺ essentiellement une situation intracellulaire
- l'ion Na⁺ une situation plutôt extracellulaire.
- Fait remarquable, pour une même espèce animale les pressions osmotiques des L.I.C. et des L.E.C. tendent vers des valeurs relativement proches.

α2) Des inégalités indispensables au bon fonctionnement des organismes

- Son altération, hors de certaines limites, entraîne la mort.
- En effet, sachant que la pression osmotique Π est proportionnelle à la concentration moléculaire c des ions présents ($\Pi = c RT$, R: constante des gaz parfaits, T: température absolue) toute modification de la concentration d'un constituant dans l'un de ces milieux est accompagnée d'un changement de sa pression osmotique. Il peut en résulter un transfert d'eau à travers les parois provoquant un gonflement ou une rétraction des cellules. Ainsi, lorsqu'un apport exogène de chlorure de sodium (NaCl) augmente la concentration du L.E.C., un passage de l'eau des cellules vers ce compartiment tend à corriger cet écart (oedèmes).

α3) Les échanges hydroélectrolytiques s'observent à tous les niveaux d'organisation

● **Des échanges à tous les niveaux :**

existent chez les unicellulaires, les végétaux et les animaux les plus évolués, et, chez ces derniers, à tous les étages de la structure anatomique, depuis les éléments subcellulaires et cellulaires jusqu'à l'organisme entier (notion qui ne peut être dissociée).

● **Hypothèse marine de l'origine des liquides :**

R. Quinon (1897), A. B. Mac Callum (1903), ont proposé d'admettre qu'une eau de mer a pu être le milieu ambiant primitif des êtres vivants. Il est vrai que les liquides extracellulaires des animaux hautement organisés ont une composition qui rappelle celle des eaux marines (richesse en sodium et en chlore, pauvreté en potassium). Bien que caricaturale, cette ressemblance est intéressante.

● **Les éléments minéraux ne sont pas consommés par l'organisme :**

- Il existe un métabolisme des glucides, des lipides et des protéides, car ils font l'objet d'une consommation ou d'une assimilation par l'organisme (anabolisme et catabolisme).
- Les sels minéraux, au contraire, ne sont pas consommés. On parle cependant de métabolisme minéral pour rendre compte des échanges entre l'organisme et son milieu ou entre les différents compartiments de l'organisme.

β- La composition hydro-électrolytique des liquides est variable

La plupart des valeurs qui figurent dans les tables de « constantes biologiques » ne sont que des approximations. Elles donnent une idée de la répartition des ions, idée qui doit être complétée par celle de la variabilité relative des L.I.C. et des L.E.C.

β1) Variabilité d'origine technologique

Les méthodes de dosage des ions (colorimétrie, photométrie de flamme, utilisation des radio-isotopes), les méthodes d'estimation du volume des divers compartiments ne fournissent pas toujours des renseignements concordants. Les estimations sont donc relativement imprécises.

Les sels, solutés ioniques, ont des solubilités très variées:

- 360 grammes par kilogramme d'eau pour le chlorure de sodium,
- seulement $0,7 \cdot 10^{-3}$ g pour le sulfure de zinc.

β2) Variabilité suivant les formes biochimiques et biophysiques des constituants

● *Le dosage ne renseigne pas sur les propriétés biologiques de l'élément minéral ou de l'eau considérés.*

Ainsi, environ 43 % du Na^+ total de l'organisme humain est concentré dans les os; mais seulement les 3/10^{èmes} de ce Na^+ osseux sont échangeables, c'est-à-dire facilement déplacés; les sept dixièmes restant appartiennent aux structures osseuses; il s'agit de sodium non-échangeable.

● *On sait aussi que l'eau existe au moins sous deux formes :*

l'eau libre ou circulante qui se rencontre dans le sang, la lymphe ou la sève se comporte à la façon d'un solvant, et l'eau liée, en particulier l'eau d'imbibition des colloïdes, qui apparaît comme une eau de constitution; «fixée» aux protéines, elle acquiert une résistance particulière à la dessiccation et à la congélation.

Conclu :

Les appréciations du Na^+ , du K^+ ou du Ca^{2+} échangeables et de l'eau libre sont relativement difficiles à effectuer.

β3) Variabilité suivant l'âge

En prenant l'Homme comme exemple, il apparaît que l'hydratation diminue avec l'âge.

- Exprimée en pourcentage de la masse corporelle totale, l'eau représente :
 - 93 % du poids d'un fœtus de quatre mois,
 - 85 % de celui d'un prématuré de sept mois,

- 80 % de celui d'un nouveau-né et
- 72 % de celui d'un adulte jeune et sain
- 63 % de l'adulte à maturité

● La quantité de chaque élément minéral, par unité de poids, diffère considérablement de la naissance à la maturité; entre ces deux âges,

- Na⁺ diminue 1,7 fois et
- Cl⁻ 1,3 fois, alors que
- K⁺ augmente 1,5 fois,
- Ca²⁺ augmente 2,2 fois et que

β4) Variabilité circadienne

Les recherches contemporaines (F. Halberg, J. Aschoff, A. Reinberg) ont révélé que la constitution hydro-électrolytique des L.E.C. et des L.I.C., loin d'être constante, varie, au contraire, d'une manière rythmique et prévisible. C'est ainsi que des rythmes métaboliques circadiens (dont la période est d'environ 24 heures) peuvent être mis en évidence à tous les niveaux d'organisation des êtres vivants. Il apparaît que les variations circadiennes du métabolisme hydro-électrolytique représentent une partie importante de la structure temporelle des organismes [cf. RYTHMES BIOLOGIQUES].

β5) L'hypothèse de la constance du milieu intérieur : Homéostasie

- La théorie de la constance du milieu intérieur proposée par Claude Bernard et reprise par W. B. Cannon (homéostasie) peut se résumer ainsi: chez les animaux, tout un ensemble de processus est mis en jeu pour maintenir constante la composition chimique et les caractères physico-chimiques du milieu intérieur, lorsque les conditions de l'environnement varient [cf. HOMÉOSTASIE].

- Le caractère absolu de cette conception n'est plus à l'abri de critiques majeures. Cette théorie extrêmement féconde, séduisante et stimulante a été formulée à une époque où la variabilité était considérée comme une erreur, où son caractère temporel prévisible était totalement ignoré. Une conception nouvelle de la régulation du milieu intérieur prend en compte les rythmes biologiques.

γ Rôle des ions et de l'eau

- rôle **plastique** (édification de l'organisme);
- maintien de l'hydratation cellulaire (**pression osmotique** «égale» entre L.I.C. et L.E.C.);
- Maintiennent l'**équilibre acido-basique**
ex : $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3$
- participation à de nombreux processus **enzymatiques**: par exemple, l'hexokinase, qui catalyse la conversion du glucose en glucose monophosphate, est activée par K^+ et inhibée par Na^+ ;
- intervention dans les **métabolismes** des glucides et des protides: en milieu glucosé, des coupes de foie de rat synthétisent d'autant plus de glycogène que la concentration en K^+ est plus élevée (A. B. Hasting et al.);-
- enfin et surtout, rôle capital pour le déroulement harmonieux de l'activité des systèmes **excitables**: certains déplacements des ions K^+ , Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} sont étroitement liés aux activités cérébrales, nerveuses, musculaires, cardiaques et glandulaires [cf. ÉLECTROPHYSIOLOGIE].

3- L'eau participe aux réactions d'hydrolyse et de synthèse

a) Hydrolyse de certains solutés par l'eau

La réaction peut être totale ou limitée

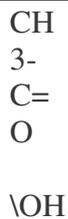
α - Réaction totale

Cas de HCl : rupture hétérolytique. H^+ isolé n'existe pas dans l'eau : il réagit par capture d'un doublet de l'oxygène d'une molécule d'eau pour former l'ion oxonium H_3O^+ qui crée un champ intense à son voisinage et s'hydrate d'une première couche de 3 molécules d'eau

β - Réaction limitée

Ex : $\text{Saccharose} + \text{eau} = \text{glucose} + \text{fructose}$

Cas de l'acide éthanoïque (ou acétique) qui présente une liaison O-H fortement polarisée donc un H mobile.



Cette liaison O-H peut se rompre dans l'eau



b) Réactions de synthèse par élimination d'eau

Condense 2 molécules organiques en formant liaison covalente : déshydratation / condensation

B. L'eau facilite les réaction acido-basiques

1- Le saut protonique accélère les réactions acido-basiques

Quand un courant électrique traverse une solution ionique, les ions migrent vers l'électrode de polarité opposée avec un taux proportionnel au champ électrique (en Volt) et inversement proportionnel aux frictions rencontrées par l'ion : mobilité ionique.

La mobilité des ions H_3O^+ et OH^- est anormalement élevée dû à la capacité des protons H^+ à sauter rapidement d'une molécule d'eau à une autre (en sens inverse pour OH^-) (échanges le long de chaînes associées par liaison H)

Le phénomène de saut protonique explique également que les réactions acide/base soient les réactions les plus rapides en solution aqueuse.

C'est sans doute un phénomène biologiquement important dans les réactions de transfert de proton. (chaîne de respiration mitochondriale, photosynthèse dans membrane des thylakoïdes...)

2- Les propriétés des biomolécules sont fonction de l'acidité de leur solvant

- Les biomolécules telles que les protéines ou les acides nucléiques portent de nombreux groupes fonctionnels (carboxyl ou groupes aminés) qui peuvent réaliser des réactions de type acide-base.
- Un grand nombre de propriétés de ces molécules varie en fonction de l'acidité du milieu dans lequel elles sont immergées.

a) Historique de la notion d'acide/base :

- Arrhenius (1887) : substances capable de donner des protons (acide) ou des ions hydroxyde (base). Pb : incomplet car ne tient pas compte des propriétés basiques de NH_3^+ qui n'a pas de groupe OH^- .

- Bronsted et Lowry (1923) : substance capable de donner (acide) ou recevoir (base) des protons

Toute réaction acido-basique s'écrit :



- Lewis (1923) complété par Pearson (1963) sépare les acides et les bases :

- dures = petite taille mais forte charge

- mous = grande taille mais faible charge)

décrit un acide comme une substance capable d'accepter une paire d' e^- et une base capable d'en céder.

Définition valable dans tous les solvant même non aqueux mais inutile pour décrire la majorité des phénomènes biochimiques

b) Force d'un acide

La force d'un acide est spécifiée par sa constante de dissociation K :

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

avec $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,5\text{M}$

- acide faible : $K < 1$

- acide fort (complètement ionisé dans l'eau): $K > 1$

c) Définition du pH d'une solution

est déterminé par la concentration relative d'acides et de bases dans le milieu.

cf. équation d'Henderson-Hasselbalch

$$\text{pH} = \text{pK} + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

Quand $[\text{acide}] = [\text{base}]$, $\text{pH} = \text{pK}$

d) Acides polyprotiques

- Substance qui porte plus d'un groupe acidobasique. Cas de la plupart des biomolécules. les pK de deux groupe acides bases proches ne sont pas indépendants

- Les acides polyprotiques qui ont des pK proches (moins de 2 unités de pH; cas de la majorité des biomolécules) présentent une constante d'ionisation moléculaire qui reflète l'ionisation moyenne des groupes impliqués

3- Les solutions tampons sont peu sensibles aux variations d'acidité

a) Observation :

Une goutte de 0,01mL d' HCl 1M dans une litre d'eau pure fait passer le pH de 7 à 5 soit une augmentation de $[\text{H}^+]$ de 100 fois. Comme les propriétés biologiques varient de manière

significative avec un faible changement de pH, elles nécessitent un milieu relativement peu sensible à l'ajout de bases ou d'acides.

b) Problématique physiologique

Comment l'acidité d'un milieu est-elle contrôlée, aussi bien physiologiquement qu'en laboratoire?

Voir courbe de titration d'un acide faible par une base forte

c) Définition d'une solution tampon

- Les tampons stabilisent le pH de la solution, proportionnellement à la quantité d'acide et de base conjugués présents dans la solution (tampon max quand $\text{pH}=\text{pK}$)

- Quand $[\text{A}^-]/[\text{AH}]>10$ (**pH une unité autour de pK**), le pH de la solution change rapidement