L'HYDROGENE ET LA VIE

LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES
ECHANGES DE PROTONS

André FOUGEROUSSE

Le 04 février 2014

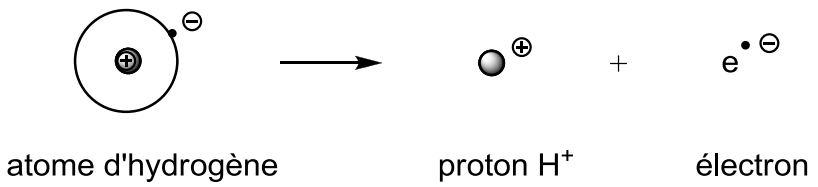
I. Quelques propriétés chimiques de l'atome d'hydrogène

Le gaz hydrogène, dont la molécule est représentée par H_2, est encore appelé dihydrogène. Il résulte de la combinaison de deux atomes d'hydrogène, reliés par une liaison covalente, c'est-à-dire par la mise en commun de l'électron apporté par chacun des atomes d'hydrogène. Les électrons vivent de préférence **par deux** pour lier des atomes. Ils gravitent en couple, successivement autour de chacun des deux atomes liés. Le trait qui symbolise la liaison représente les deux électrons. Chaque trait représente un doublet d'électrons.

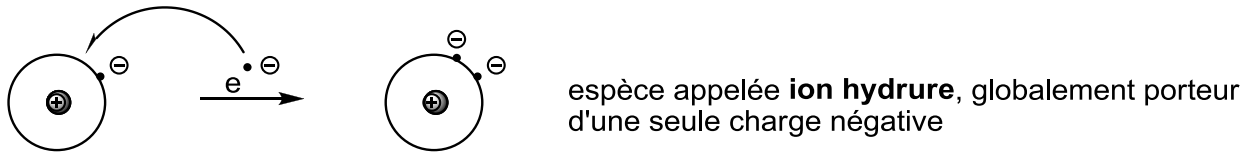
Chaque atome d'hydrogène est constitué d'un noyau, particule élémentaire appelée **proton**, porteur d'une charge positive, autour duquel gravite un **électron**, chargé négativement :

- par mise en commun des électrons, comme nous l'avons décrit ci-dessus, deux atomes H° peuvent conduire à une molécule de dihydrogène H—H

- en arrachant son électron, il est possible de récupérer le proton seul :



- et nous verrons, dans le prochain article, qu'il est aussi possible d'ajouter un deuxième électron en gravitation autour du proton. Les deux électrons vont graviter ensemble, en duo, en formant un doublet, caractéristique de l'**ion hydrure** :



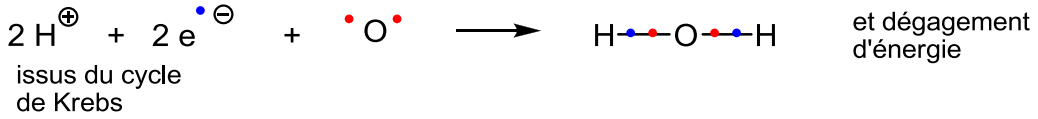
symbolisé par $[H^{\bullet\bullet}]^{\ominus}$ ou $\overline{H}^{\ominus}$ ou encore $H^{\ominus}$

Un hydrure est finalement un atome d'hydrogène qui véhicule deux électrons.

Les phénomènes du vivant exploitent continuellement les propriétés des protons H^+, des électrons e^- et des hydrures H^-.

Dans les mitochondries, les centrales énergétiques présentes dans toutes nos cellules, la chaîne respiratoire récupère de l'énergie en accrochant sur l'**oxygène,** capté par nos poumons, les **protons** et les **électrons** issus de la dégradation des aliments, et former de l'**eau.**

L'équation bilan peut se résumer par:



C'est l'énergie dégagée par cette réaction qui permet d'en mettre en réserve, en rechargeant l'ADP (adénosine diphosphate) en ATP (adénosine triphosphate).

On retrouve cet effet thermique dans la grande affinité du dihydrogène H_2 pour le dioxygène O_2, parce que la réaction de formation de l'eau est très exothermique. Certains propulseurs de fusées sont constitués de réservoirs contenant de l'hydrogène liquide et de l'oxygène liquide. En les combinant, on produit de l'eau avec libération d'énormément d'énergie, qui va vaporiser l'eau formée :

$$H_2 + 1/_2\, O_2 \longrightarrow H_2O \qquad \text{dégagement de } -57.8 \text{ kcal/mole}$$

Le moteur à hydrogène est parfaitement fondé, efficace et non polluant !

Le monde vivant ne peut guère profiter du gaz H_2 parce qu'il est très rare dans l'atmosphère : comme il est très léger, il n'est pas retenu par la gravitation terrestre, et il s'échappe de l'atmosphère ! Mais, il y a deux à trois milliards d'années, des bactéries ont eu l'heureuse idée de fixer l'hydrogène sur du carbone, pour faire des **hydrocarbures**, une excellente façon de le retenir, de le piéger sous la forme C_xH_y .

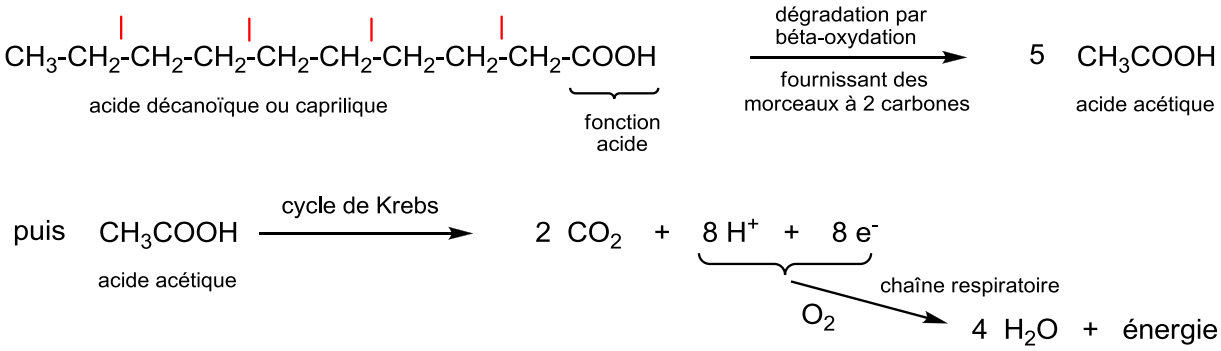
Et nous sommes très heureux de pouvoir profiter de l'important dégagement d'énergie provenant de leur combustion, non seulement pour cuire nos nouilles, mais surtout dans nos moteurs, sans nous soucier d'ailleurs du fait que ces ressources fossiles sont limitées. L'équation générale de combustion peut s'écrire :

$$\underset{\text{hydrocarbure}}{C_x H_y} + \underset{\text{dioxygène de l'air}}{\left(x + \frac{y}{4}\right) O_2} \longrightarrow \underset{\text{dioxyde de carbone}}{x\ CO_2} + \underset{\text{eau}}{\frac{y}{2}\ H_2O}$$

accompagné d'un important dégagement d'énergie :
- 12 kcal **par gramme d'hydrocarbure**

Notons qu'il y a des réserves phénoménales d'hydrogène combiné sous forme d'eau H_2O dans les océans. Ce qui est embêtant, c'est qu'il faut employer beaucoup d'énergie pour l'extraire de cette **liaison forte H—O** , sauf si l'on pouvait mobiliser une énergie appropriée, illimitée et non polluante pour le faire…
Une équipe de chercheurs de l'université de Boulder dans le Colorado propose une solution dans *Science Magazine* du 2 août 2013 **(1) (2).**
Leur principe consiste à extraire directement l'hydrogène de la vapeur d'eau grâce à des oxydes métalliques portés à 1 350 °C au moyen de l'énergie solaire. Cette proposition est très astucieuse, et devrait connaître un vif succès (si le lobby pétrolier laisse faire…).

Nous retrouvons la structure hydrocarbonée dans les **acides gras saturés**, que notre organisme sait couper en rondelles de deux carbones pour récupérer de l'énergie :



Les acides gras naturels comportent toujours un nombre pair d'atomes de carbone, parce qu'ils sont construits à partir de morceaux d'acétate, qui véhiculent deux atomes de carbone.

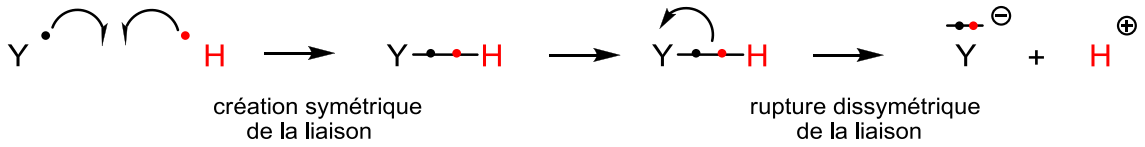
II. Rôle de l'hydrogène dans les phénomènes acido-basiques

Je ne referai pas tout l'historique des théories qui se sont succédées pour expliquer l'origine de l'acidité. Nous nous arrêterons à celle de BrØnsted, qui a montré que :
l'acidité est due aux protons H^+.
L'atome d'hydrogène va par conséquent jouer un rôle essentiel dans ces phénomènes.

Pour libérer des protons, nous avons montré qu'il suffit de ''piquer'' l'électron de l'atome d'hydrogène : cela se fera au moyen de ce que l'on appelle la **fonction acide.** Nous distinguerons les acides **minéraux** et les acides **organiques**. Le vivant utilise les deux.

Le principe est le suivant. Imaginons qu'un atome d'hydrogène soit lié à un autre atome (ou groupe d'atomes), que nous appellerons Y. Chacun d'eux apporte son électron, le met en commun pour créer la liaison. Si, pour des raisons que nous verrons, l'espèce Y présente une aptitude qui lui permet d'attirer, d'aspirer, de récupérer complètement le doublet de liaison, il pourra alors s'approprier l'électron (rouge) apporté par l'atome d'hydrogène, et ce dernier se retrouvera sous forme de proton libre:

(1) *Science Magazine* 2 août 2013, vol.34, n° 6 145, p. 540-542
(2) *Nexus* n° 90, janvier-février 2014, p. 100-103

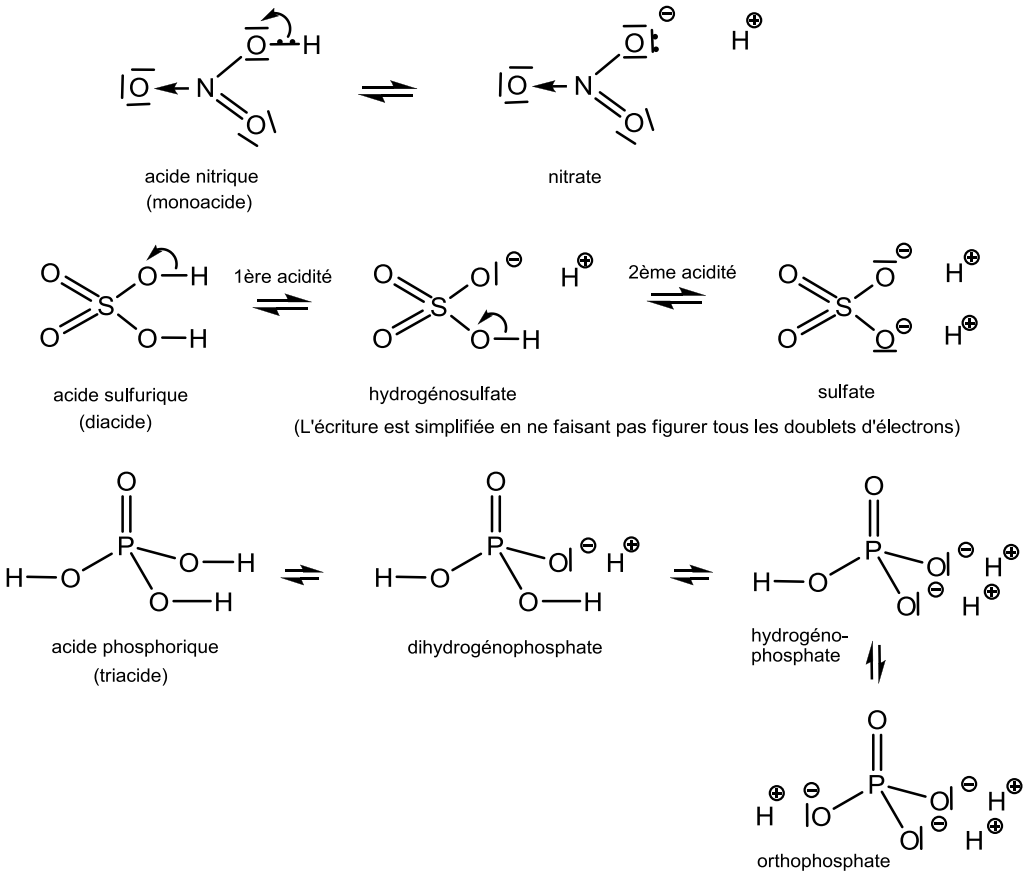


C'est en inventant une grande variété de groupes électro-attracteurs Y que la nature fabrique les protons H^+, particules responsables de l'acidité.

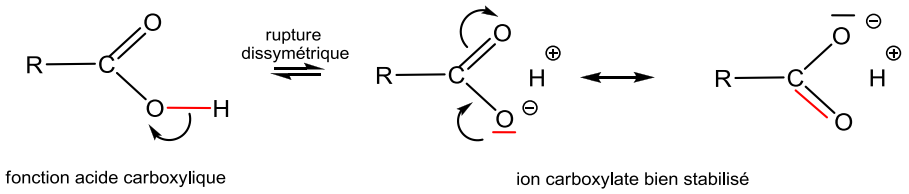
Voyons quelques exemples parmi **les acides minéraux** :

- Si Y est un atome de la famille des halogènes : fluor, chlore, brome, iode (symbolisés habituellement par X)(colonne VII du tableau périodique), la liaison X—H se rompt très facilement pour former un ion halogénure X^- et libérer un proton H^+, parce que ces atomes sont très électro-attracteurs par nature. C'est ainsi que notre estomac fabrique de l'acide chlorhydrique H—Cl, acide fort, indispensable pour réussir à digérer les protéines, en les dégradant par hydrolyse acide (voir page 9).

- Y peut aussi être une espèce oxygénée dont la structure favorise la rupture dissymétrique. C'est le cas notamment de l'acide nitrique HNO_3, de l'acide sulfurique H_2SO_4, de l'acide phosphorique H_3PO_4 :



Quant aux **acides organiques**, ils sont caractérisés par la présence de la fonction acide carboxylique (qui utilise l'atome de carbone):



C'est parce que le doublet récupéré par le premier atome d'oxygène peut se déplacer, se délocaliser vers le deuxième atome d'oxygène, que cette fonction perd assez facilement un proton.
C'est ce même type de stabilisation que nous avons rencontré chez les acides minéraux oxygénés précédents.

Pour résumer, dans le monde vivant, nous rencontrerons essentiellement :

- quelques acides minéraux : l'acide chlorhydrique HCl, l'acide sulfurique H_2SO_4 (formé dans l'oxydation des dérivés soufrés), l'acide phosphorique H_3PO_4 (particulièrement pour le stockage d'énergie, les phospholipides, la structure de l'ADN…) ;
- de nombreux acides organiques (obtenus par oxydation maximale de l'atome de carbone). Ils sont représentés par la formule R—COOH (voir quelques exemples en annexe page 19).
- **un acide est une espèce capable de libérer des protons ; une base est une espèce capable de fixer des protons.**

Des échanges de protons incessants vont avoir lieu entre les molécules d'eau, entre toutes les protéines, entre l'eau et les protéines, ainsi que de part et d'autre de toutes les membranes cellulaires. Le proton étant une particule extrêmement petite, porteuse d'une charge positive complète, il irradie un champ électromagnétique très intense, et présente des propriétés particulières, décrites par la chimie quantique. Une publication récente va même jusqu'à émettre l'hypothèse de la présence d'un trou noir dans chaque proton ! (Nassim Haramein *The Connected Universe*) (*Nexus* n° 89, novembre-décembre 2013, p. 22-33).

Détermination de la quantité de protons dans une phase aqueuse : le pH

La valeur du pH, que l'on mesure facilement au moyen d'une électrode dite de verre, rend compte de **l'acidité disponible** dans une phase aqueuse. La définition physique indique qu'il s'agit de la **concentration en protons H^+**. La quantité de protons étant généralement très faible, les concentrations sont exprimées en fonction d'une échelle logarithmique :

$$pH = -\log_{10} [H^+]$$

où $[H^+]$ représente **la concentration** en protons, exprimée en moles par litre.
(définition de **la mole** page 14)

Ainsi, une concentration de 10^{-7} mole / litre donnera un pH de 7 ; une solution présentant une concentration de 1 mole / litre donnera un pH de 0 et 10 moles / litre (concentrations qui existent) conduiront à un pH de -1 !

L'échelle des pH s'étend de **-** 2 à 14, avec neutralité à 7. On se limite généralement à la zone allant **de 0 à 14**.
De 0 à 7 le milieu est riche en protons ; on dit qu'il est **acide** (de plus en plus acide en allant vers 0). De 7 à 14 le milieu est très appauvri en protons ; on dit qu'il est **alcalin** ou **basique** (de plus en plus alcalin en allant vers 14), avec prédominance d'ions HO^- .

Afin de mieux apprécier les variations des quantités de protons en fonction du pH, nous proposons de nous placer à une échelle plus appropriée, qui sera **un micromètre cube,** c'est-à-dire un cube dont chaque arête mesure un micron (un millième de millimètre, ou 10^{-6} mètre, ou encore 10^{-5} décimètre).

Prenons l'exemple de pH = 7, cela signifie que la concentration en protons est de 10^{-7} moles par litre, ou encore 10^{-7} moles par décimètre cube.

Une mole représentant (c'est le nombre d'Avogadro ; voir page 14) $6{,}023 \cdot 10^{23}$ particules ou molécules élémentaires, nous en aurons $6{,}023 \cdot 10^{23} \times 10^{-7}$ par décimètre cube (litre) et $6{,}023 \cdot 10^{23} \times 10^{-7} \times 10^{-(5 \times 3)}$ par micromètre cube, ce qui fait par conséquent **60 protons par micromètre cube (μm^3) à pH 7.**

Dans le tableau ci-dessous nous représentons le nombre de protons présents par micromètre cube de sang humain, en fonction du pH. Nous avons choisi la valeur du pH de façon à obtenir des chiffres ronds dans la colonne de droite. La concentration est obtenue à partir de la valeur du pH selon la relation : concentration $[H^+] = e^{-2{,}3026\ pH}$

pH	Nombre de moles H^+ par litre soit $e^{-2{,}3026\ pH}$	Nombre de H^+ par μm^3	
6,00	$100 \cdot 10^{-8}$	600	
7,00	$10 \cdot 10^{-8}$	60	
7,08	$8{,}31 \cdot 10^{-8}$	50	
7,30	$5{,}01 \cdot 10^{-8}$	30	
7,38	$4{,}17 \cdot 10^{-8}$	25	/ 2
7,48	$3{,}31 \cdot 10^{-8}$	20	
7,56	$2{,}76 \cdot 10^{-8}$	16,6	/ 3
7,70	$2{,}08 \cdot 10^{-8}$	12,5	/ 4
7,77	$1{,}66 \cdot 10^{-8}$	10	/ 5
8,00	$1 \cdot 10^{-8}$	6	

Dans les années 1950, L.C. VINCENT avait observé que le pH sanguin de la bonne santé était de l'ordre de 7,10. Pour un pH de 7,08 on trouve **50 protons** par μm^3. Les laboratoires d'analyse estiment, aujourd'hui, qu'un pH sanguin normal est de l'ordre de 7,35 – 7,40. Pour 7,38 nous ne trouvons plus que **25 protons** par μm^3, c'est-à-dire **deux fois moins** !

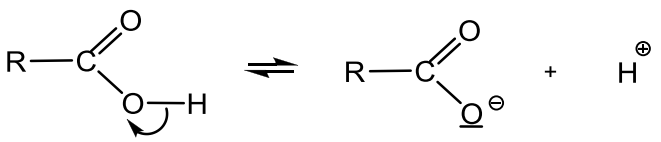
Quand on sait que les enzymes ont un fonctionnement optimal pour des pH bien définis, on peut s'interroger sur les conséquences de cette dérive du pH sanguin vers plus d'alcalinité (que l'on a bien observée dans les cas de cancers)…

On trouvera en annexe, page 15, un tableau évaluant les quantités de protons par μm^3 présents dans le sang, la salive et l'urine (en gras, les chiffres de référence de L.C. VINCENT).

La force des acides : le pKa

Tous les acides n'ont pas la même force. Pour pouvoir les comparer, il a fallu trouver une constante physique caractéristique, qui se dénomme **le pKa ,** constante déterminée expérimentalement, dans un solvant de référence capable d'échanger des protons avec les acides : c'est l'eau qui a été choisie.

Nous allons considérer l'équation qui décrit la dissociation d'un acide, réaction réversible, qui est équilibrée :



qui peut être généralisée sous la forme : $A - H \rightleftharpoons A^{\ominus} + H^{\oplus}$

La loi d'action de masse définit une constante **Ka** de cet équilibre, qui répond à la relation suivante, fonction de la concentration des trois espèces présentes :

$$Ka = \frac{[A^{\ominus}]\ [H^{\oplus}]}{[AH]} \qquad \text{avec la définition de} \qquad pKa = -\log_{10} Ka$$

Plus l'acide est fort, plus il libère de protons, donc plus AH est dissocié, plus Ka est grand et plus le pKa est faible.

Il existe des tables qui indiquent les valeurs de pKa des acides les plus courants (voir page 17) :

- les acides chlorhydrique HCl, nitrique HNO_3 , sulfurique H_2SO_4, et phosphorique H_3PO_4 sont des **acides forts** (dans le bas du tableau) ;
- les acides carboxyliques RCOOH ont des pKa de l'ordre de 4 à 5. Ce sont des **acides faibles** ;
- d'autres fonctions présentent des propriétés acides, dont il faudra tenir compte dans la chimie du vivant : l'eau, l'acide carbonique/bicarbonate, les thiols RSH, les phénols ArOH (et polyphénols), les alcools ROH, les amines RNH_2, etc…

On découvrira en annexe, page 16, comment trouver le sens des réactions entre acides et bases, en fonction des valeurs de pKa.

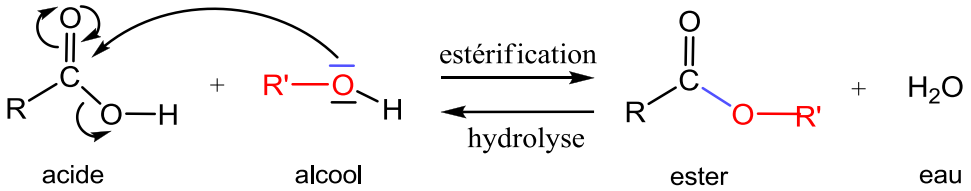
Les effets catalytiques des protons

Lorsque des protons sont présents dans un milieu, en quantités optimales, ils sont susceptibles de faciliter certaines réactions. Cet **effet catalytique** est évidemment utilisé par notre organisme (notamment dans la réaction d'estérification, ci-après).
Nous citerons quelques exemples en annexe, page 18.

III. Autres propriétés de la fonction acide

La fonction acide, à part la libération de protons, a d'autres propriétés qui sont exploitées par la chimie du vivant. Nous citerons essentiellement **la réaction d'estérification**, la capacité à donner naissance à des esters.

La réaction de base de l'estérification peut s'écrire (elle utilise une catalyse acide):

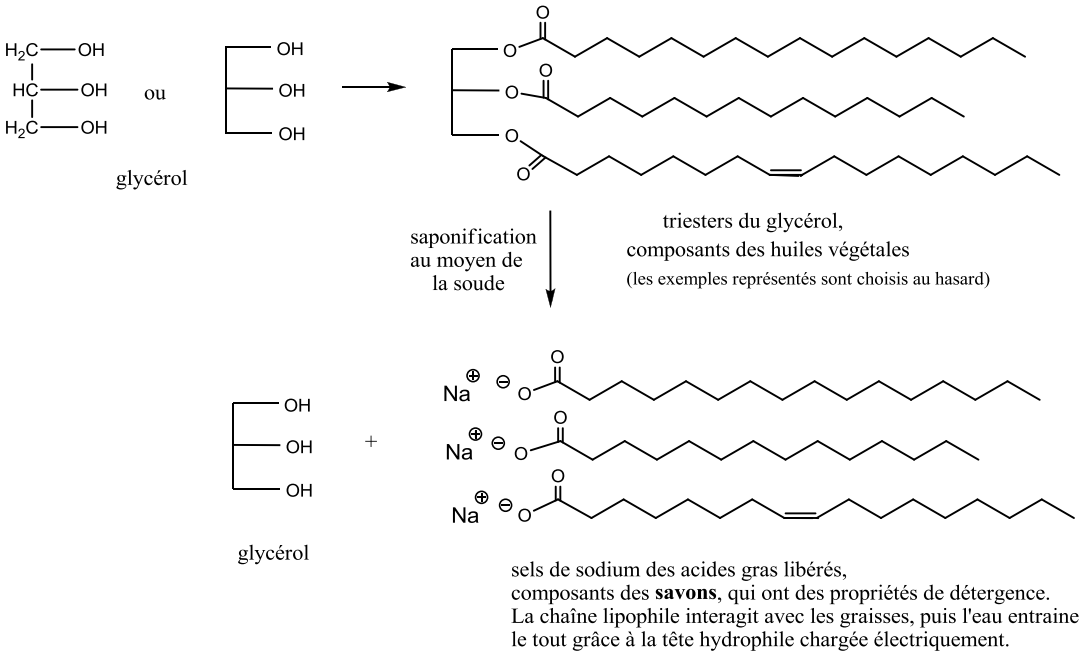


- cette réaction permet d'accrocher l'atome d'oxygène d'un alcool à l'atome de carbone d'un acide ;
- comme cette réaction est équilibrée, on pourra trouver des conditions expérimentales pour déplacer l'équilibre vers la droite, afin d'avoir un bon rendement en ester ;
- comme cette réaction est équilibrée, on pourra aussi trouver des conditions expérimentales pour déplacer l'équilibre vers la gauche, c'est-à-dire pour libérer à nouveau l'alcool : c'est la réaction **d'hydrolyse** (coupure par l'eau).

Le vivant utilise très couramment cette propriété d'accrochage – décrochage entre acides et alcools. Citons quelques exemples :

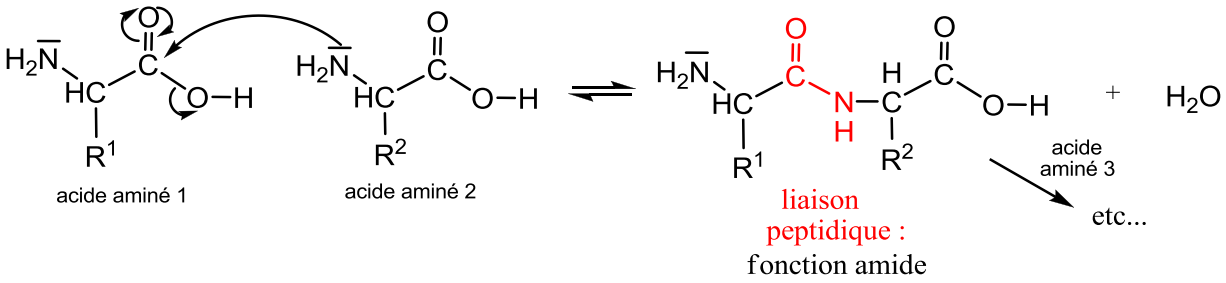
- **les triesters du glycérol** sont les principaux composants des huiles et des graisses. L'hydrolyse alcaline (appelée saponification) de ces triesters fournit les **savons**. Lorsque l'on utilise la soude, cette saponification fournit les sels de sodium des acides gras libérés. Ces dérivés présentent des propriétés de détergence : en effet les chaînes hydrocarbonées vont fixer les corps gras par adhérence, et les têtes polaires vont permettre, par interaction hydrophile forte avec l'eau, de disperser ces assemblages dans l'eau (c'est l'un des rôles des lécithines).

Pour véhiculer les graisses absorbées dans notre alimentation et les lipides synthétisés dans notre foie vers les organes, notre organisme utilise les ressources de lipides à tête polaire ainsi que des triesters du glycérol.



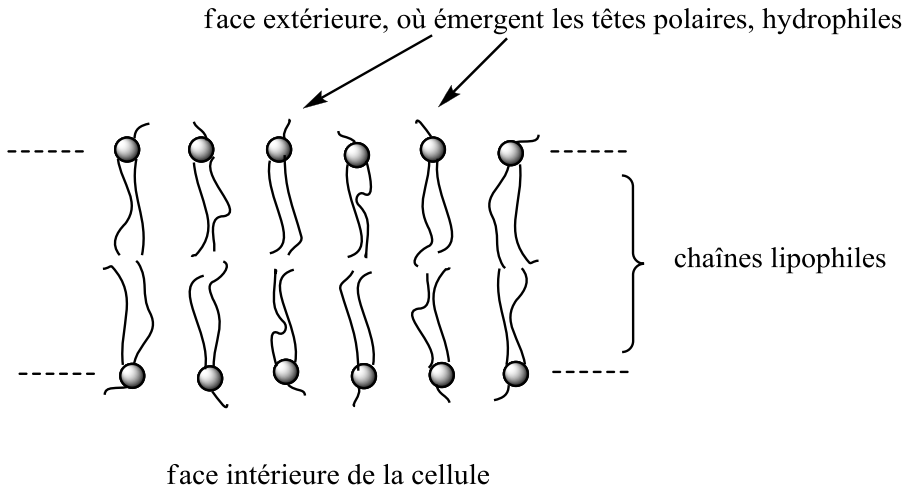
Pour transporter les acides gras dans le sang, notre organisme synthétise des triesters du glycérol : **les triglycérides**. Il les libère aisément, plus tard, par hydrolyse.

- **les protéines** : ce sont des assemblages d'acides aminés, la fonction amine de l'un s'accrochant à la fonction acide de l'autre, pour former une liaison peptidique relativement solide :

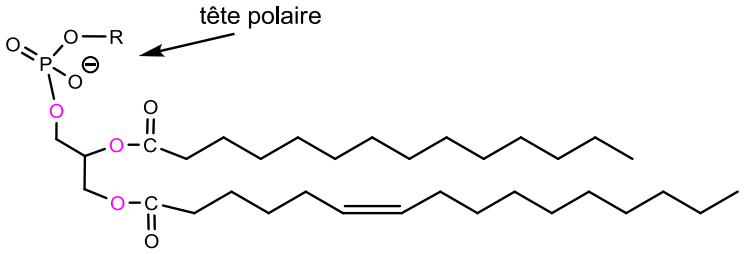


Lors de la digestion dans l'estomac, les protéines sont dégradées grâce à une hydrolyse en milieu très acide, pour libérer les différents acides aminés. Ils seront à nouveau assemblés, sur les ribosomes de nos cellules, pour élaborer les protéines propres à la nature humaine.

- **les membranes cellulaires** : elles sont constituées d'une double couche d'assemblages de longues chaînes lipidiques, exposant, sur les deux faces, des têtes polaires :



Chacune des unités est constituée d'un triester du glycérol, ne comportant que deux chaînes d'acides gras. Il existe une multitude de types de troisième ester, jouant le rôle de têtes polaires : ici un exemple de phospholipide :



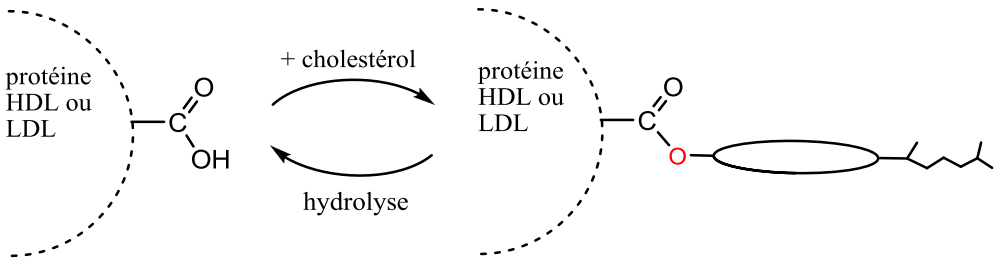
La fluidité des membranes est assurée par la judicieuse coexistence entre des chaînes qui apportent de la rigidité et des chaînes plus souples, notamment parce qu'elles occupent un volume plus grand. Les chaînes d'acides gras saturés sont plutôt rigides par compactage, celles des acides gras insaturés sont plus fluides.

On trouvera en annexe page 20 une représentation qui illustre ces propriétés. Elles sont dues en grande partie à l'existence, sur les acides gras insaturés, de doubles liaisons carbone-carbone. Celles –ci sont planes et rigides, et présentent par conséquent deux géométries différentes. Celle qui est dite *cis*, où les deux atomes fixés sur la double liaison sont du même côté, celle dite *trans*, où les substituants sont situés de part et d'autre.

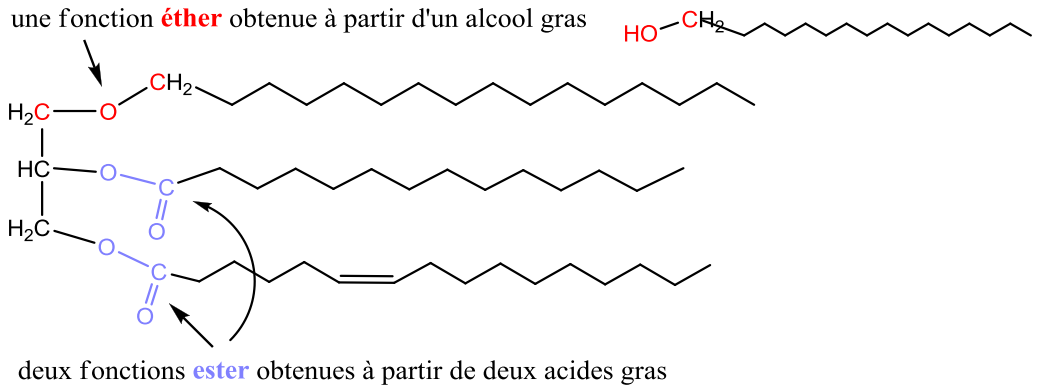
Toutes les doubles liaisons des acides gras insaturés d'origine naturelle sont cis. Toute manipulation industrielle est susceptible de les isomériser en *trans.* Vous observerez, page 20, que l'occupation dans l'espace n'est plus la même. Les chaînes polyinsaturées *trans* participent à une rigidification peu souhaitable des membranes !

- **le cholestérol** présente une fonction alcool, qui constitue une tête polaire, ainsi qu'un squelette tétracyclique rigide, lipophile. Notre organisme l'utilise notamment pour contribuer à la bonne rigidification des membranes, en l'insérant au milieu des chaînes lipidiques, tout en faisant émerger sa fonction alcool sur la face polaire (voir annexe, page 21).

Les réactions d'estérification vues ci-dessus, vont permettre à notre organisme de transporter les molécules de cholestérol (insolubles dans l'eau) en les insérant dans des lipides, en les fixant momentanément à des fonctions acide, qui apparaissent à la surface des lipo-protéines transporteuses. Elles seront libérées simplement, par hydrolyse :

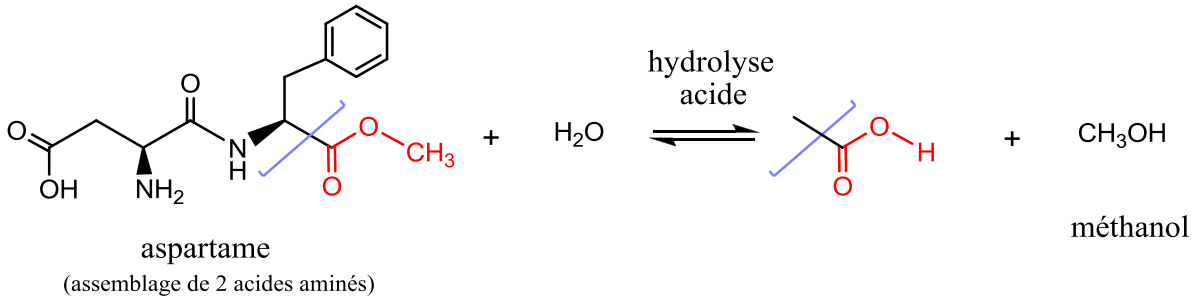


- **les alkylglycérols,** ces molécules aujourd'hui parées de toutes les qualités, présentent une nuance de structure par rapport aux triesters du glycérol : l'une des fonctions ester est remplacée par une fonction **éther**, plus solide, caractérisée par l'enchaînement **C – O – C** :



Cette modification structurale va évidemment entraîner des propriétés différentes, pour ces molécules trouvées dans l'huile de foie de requin.

- Nous citerons encore, en passant, **l'aspartame**, car cette molécule comporte une fonction **ester méthylique**. Comme nous l'avons répété à maintes reprises, la fonction ester, placée en milieux aqueux très acides (conditions qui règnent dans notre estomac au moment de la digestion), va s'hydrolyser et libérer du méthanol, qui est un alcool très toxique !



IV. La force protonmotrice

Tout comme l'électricité définit une force électromotrice, les échanges de protons font apparaître une **force protonmotrice**, qui va jouer un rôle essentiel dans le déplacement des équilibres de partage des ions (potassium, sodium, calcium, magnésium…) et molécules, de part et d'autre des membranes, entre l'extérieur et l'intérieur des cellules. Cette force est fondée sur les différences de concentrations en protons sur chacune des faces, et va alimenter les pompes à protons.

CONCLUSION

L'acidité d'un milieu est directement liée à la présence de protons H^+.
Le proton est un atome d'hydrogène dépourvu de son seul électron. Sa taille infime, associée à cette charge positive entière, lui confèrent des propriétés singulières, dont certaines sont décrites par la chimie quantique.
La nature a trouvé plusieurs astuces pour générer des protons, en exploitant les fonctions acide, minérales et organiques (issues de la chimie du carbone).
La quantité de protons libres présents dans une phase aqueuse est approchée par la mesure du **pH**, au moyen d'une électrode de verre. Plus un acide sera fort, ce qui se mesure au moyen de son **pKa**, plus il fournira de protons. En examinant une table des pKa, il sera possible de prévoir le sens des interactions entre acides et bases.

Chaque compartiment fonctionnel de notre organisme doit comporter un nombre de protons optimal, bien précis, garant du bon fonctionnement des enzymes ; et le gradient de concentration en protons entre l'intérieur et l'extérieur des cellules va représenter une **source d'énergie** qui alimentera les échanges transmembranaires, via des pompes à protons.

Nous aborderons bientôt une analyse des différentes écoles qui s'affrontent au sujet de la teneur idéale en acides des rations alimentaires, pour être en bonne santé.

L'enseignement d'André PASSEBECQ, avec sa règle des 60 : 20 : 20 , modulée en fonction des saisons, de l'âge, de l'activité physique, mérite toute notre attention.

A part la capacité à délivrer des protons, les acides carboxyliques jouent un rôle important dans la chimie du vivant, grâce à leur réactivité avec les fonctions **alcool**, via la réaction d'estérification qui produit des **esters**, et avec les fonctions **amine** pour conduire à l'élaboration des **protéines,** polymères de polycondensation.

Les esters issus des acides carboxyliques à longue chaîne hydrocarbonée (**acides gras**, saturés et insaturés) et de ce trialcool particulier que représente le **glycérol**, sont à la base de l'édification des membranes cellulaires, barrières essentielles chargées d'isoler et de protéger la machinerie interne des cellules, tout en contrôlant certains échanges.
La molécule de **cholestérol**, qui contribue à stabiliser les membranes cellulaires, sera aisément transportée par les lipoprotéines du sang, grâce à la présence d'une fonction alcool sur son squelette hydrocarboné.

ANNEXE

LE COIN DU CHIMISTE

Toutes les représentations ont été réalisées à l'aide du logiciel Chem Draw Pro (www.cambridgesoft.com).

UN PEU D'ATOMISTIQUE

- tout élément répertorié dans le tableau périodique est représenté par $^{A}_{Z}E$:

  E est le symbole de l'atome ;

  A est le **nombre de masse** : il est égal au nombre de protons et de neutrons du noyau, chacun ayant une masse égale à un ;

  Z est le **numéro atomique** : il est égal au nombre d'électrons (et au nombre de protons du noyau, puisque l'atome est électriquement neutre).
  Les atomes sont classés dans le tableau périodique par ordre de numéros atomiques croissants, càd par nombre d'électrons croissants.

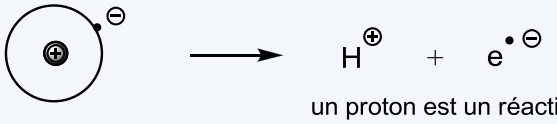
- en appliquant ces principes à l'atome d'hydrogène, nous obtenons $^{1}_{1}H$ et deux isotopes : le deutérium $^{2}_{1}D$ (un neuton en plus dans le noyau) et le tritium $^{3}_{1}T$ (deux neutrons)

- à partir de l'atome d'hydrogène, premier atome du classement périodique (et atome le plus abondant dans l'univers) nous pouvons obtenir les situations suivantes :

  * deux atomes peuvent se lier pour donner naissance à une molécule de dihydrogène par mise en commun de l'électron apporté par chacun : H•⌒⌒•H ⟶

  H–•–•–H ou encore H—H (tout trait qui relie des atomes représente un doublet d'électrons)

  * un atome d'hydrogène peut se faire arracher son électron : le proton se retrouve seul :

  un proton est un réactif électrophile

  * un atome d'hydrogène peut accueillir un 2e électron pour saturer son orbitale 1s : on obtient un hydrure :

  $H^{\bullet\bullet\ominus}$ ou $\bar{H}^{\ominus}$ ou encore, plus simplement $H^{\ominus}$

  un hydrure est un réactif nucléophile

La notion de mole

Les œufs sont collectionnés et comptés par douzaines ; les molécules sont comptées par **moles**. Une mole est un ensemble de $6{,}023 \cdot 10^{23}$ atomes ou molécules élémentaires (c'est le nombre d'Avogadro : 6023 suivi de 20 zéros !). Cette collection permet d'apprécier visuellement une quantité donnée de matière : une mole d'eau représente 18 grammes ou 18 centimètres cubes d'eau.
Le choix de cette taille de collection permet d'obtenir qu'une mole de protons pèse 1 g, une mole de neutrons également 1 g, une mole d'atomes de carbone 12 g et d'oxygène 16 g (donc H_2O 18 g), etc…

CONCENTRATION EN PROTONS [H^+]
EN FONCTION DU pH

Calcul de la quantité de protons présents par micromètre cube (μm^3)

Par définition pH = - log [H^+] on en déduit que [H^+] = $e^{-2,3026\ \mathbf{pH}}$
en moles / litre

Sang

pH	Nombre de moles H^+ / litre	Nombre de H^+ / μm^3	
7,0	$10 . 10^{-8}$	60	
7,08	$8,31 . 10^{-8}$	**50**	
7,30	$5,01 . 10^{-8}$	30	
7,38	$4,17 . 10^{-8}$	25	**/ 2**

Salive

pH	Nombre de moles H^+ / litre	Nombre de H^+ / μm^3	
6,5	$\mathbf{31,62 . 10^{-8}}$	**190**	
7,0	$10 . 10^{-8}$	60	**/ 3**

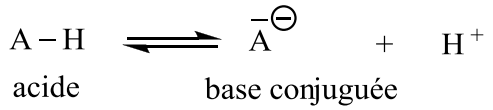
Urine

pH	Nombre de moles H^+ / litre	Nombre de H^+ / μm^3	
6,8	$\mathbf{15,84 . 10^{-8}}$	**95**	
6,0	$100 . 10^{-8}$	600	**x 6**
5,5	$316,2 . 10^{-8}$	1 900	**x 19**
5,0	$1 000 . 10^{-8}$	6 000	**x 60**
4,5	$3 162 . 10^{-8}$	19 000	
4,0	$10 000 . 10^{-8}$	60 000	**x 600**

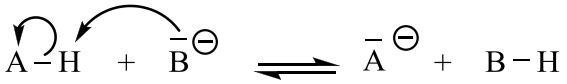
En gras figurent les chiffres de référence de L.C. VINCENT.

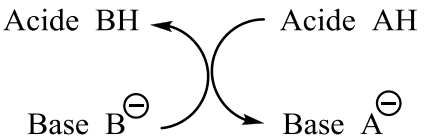
Réactivité des couples acido-basiques en fonction de leurs pKa

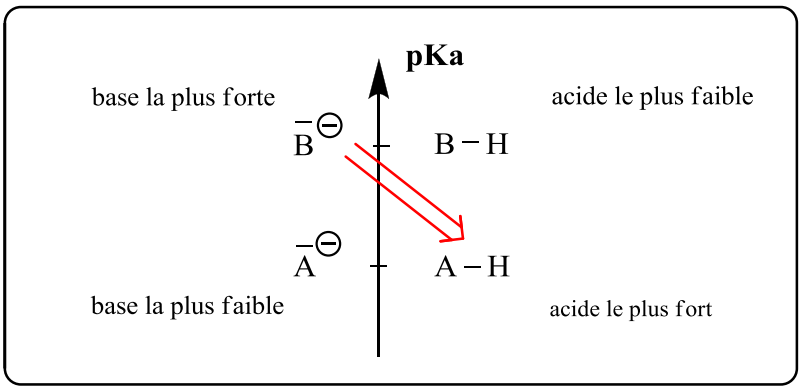
A – H donneur de protons :



échanges acido-basiques entre deux couples acide-base :







En plaçant les différents couples acide-base en fonction de leurs **pKa croissants** (vers le haut) en mettant la forme basique à gauche, et la forme acide à droite :

la forme basique située plus haut à gauche arrache le proton de la forme acide située plus bas, à droite

(Règle du " gamma " surtout utilisée dans les réactions redox)

TABLE DES pKa

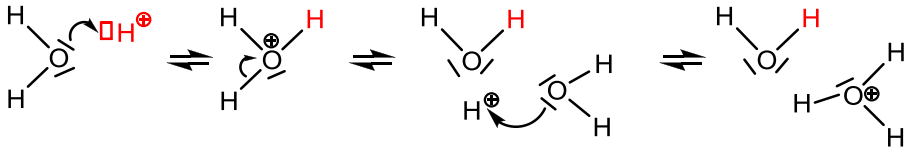
Bases les plus fortes

Base conjuguée		pKa	Acide	
carbure	$\bar{C}H_3$	40	CH_4	hydrocarbure
amidure	$\bar{N}H_2$	34	NH_3	amine
acétylure	$HC{\equiv}C^-$	25	$HC{\equiv}CH$	acétylène
amidure	$ArNH^-$	25	$ArNH_2$	amines aromatiques
alcoolates	RCH_2O^-	18	RCH_2OH	alcools
méthylate	CH_3O^-	16	CH_3OH	méthanol
hydroxylate	HO^-	15,74	H_2O	eau
thiolates	RS^-	12	RSH	thiols
phénates	ArO^-	9-11	$ArOH$	phénols
bicarbonate	HCO_3^-	6,35	$H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O$	
carboxylate	$RCOO^-$	4-5	$RCOOH$	acide carboxylique
dihydrogéno-phosphate	$H_2PO_4^-$	2,15	H_3PO_4	acide phosphorique
nitrate	NO_3^-	– 1,4	HNO_3	acide nitrique
chlorure	Cl^-	– 7	HCl	acide chlorhydrique
hydrogénosulfate	HSO_4^-	– 9	H_2SO_4	acide sulfurique

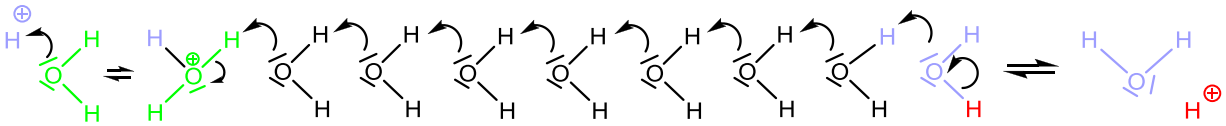
Acides les plus forts

Les protons dans la catalyse acide

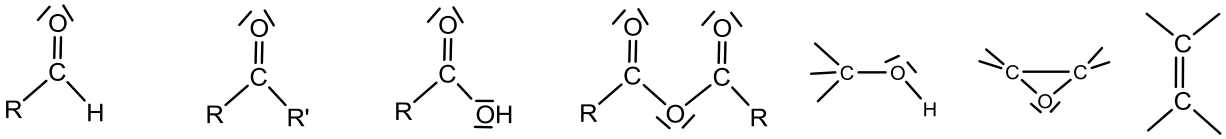
Le proton est un **réactif électrophile** (qui aime les électrons) : il présente une orbitale 1s vacante, une lacune (élargissement de la notion d'acide au sens de Lewis). Il va par conséquent interagir fortement avec tous les sites riches en électrons.
Dans l'eau, les protons vont s'accrocher à l'atome d'oxygène, qui est porteur de deux doublets électroniques libres :



Une molécule d'eau voisine est parfaitement susceptible de partager ce proton. D'ailleurs ces échanges vont être incessants et très rapides, au point qu'un proton est capable d'apparaître successivement à différents endroits sans qu'il y ait transport de matière :



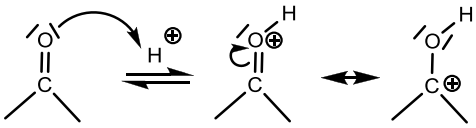
Plusieurs fonctions vont être sensibles à la présence de protons : les fonctions porteuses d'atomes d'oxygène (avec doublets libres) ainsi que les alcènes, porteurs d'une liaison π :



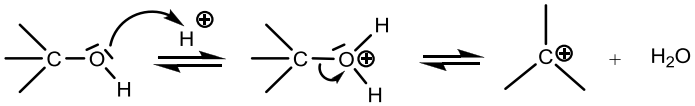
aldéhydes — cétones — acides carboxyliques — anhydrides — alcools — époxydes — alcènes

Les formes protonées vont avoir différentes évolutions.

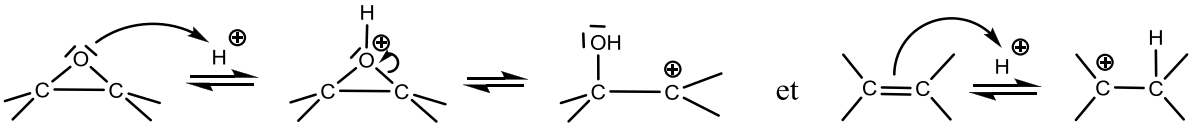
Le groupe carbonyle, grâce à sa liaison π, va voir s'accentuer le caractère électrophile de l'atome de carbone :



La fonction alcool va être susceptible de se déshydrater, si le cation formé est bien stabilisé (positions allyliques, benzyliques, tertiaires) :



Les époxydes et les alcènes vont conduire à la formation d'un carbocation, qui évoluera en fonction de la nature des substituants qui le stabilisent momentanément :



Cette réactivité est exploitée notamment pour préparer des polymères.

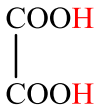
Quelques acides présents dans le monde végétal et animal

CH_3COOH

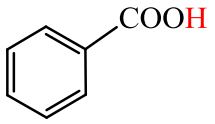
acide acétique

$CH_3CH_2CH_2COOH$

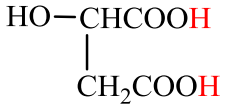
acide butyrique



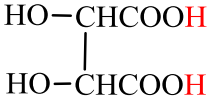
acide oxalique



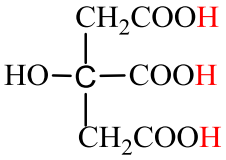
acide benzoïque



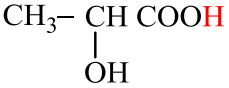
acide malique



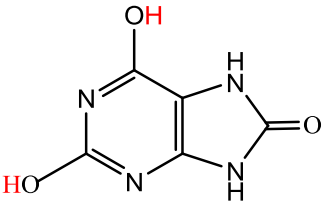
acide tartrique



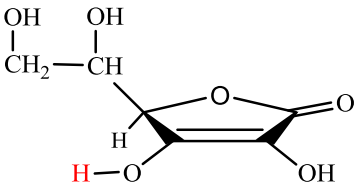
acide citrique



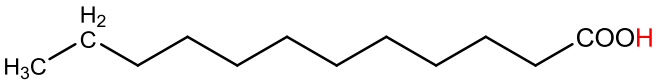
acide lactique



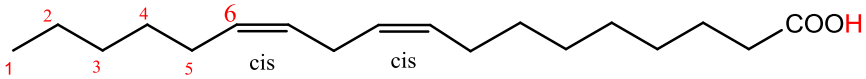
acide urique



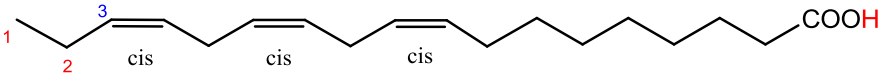
acide ascorbique
(vitamine C)



un acide gras saturé



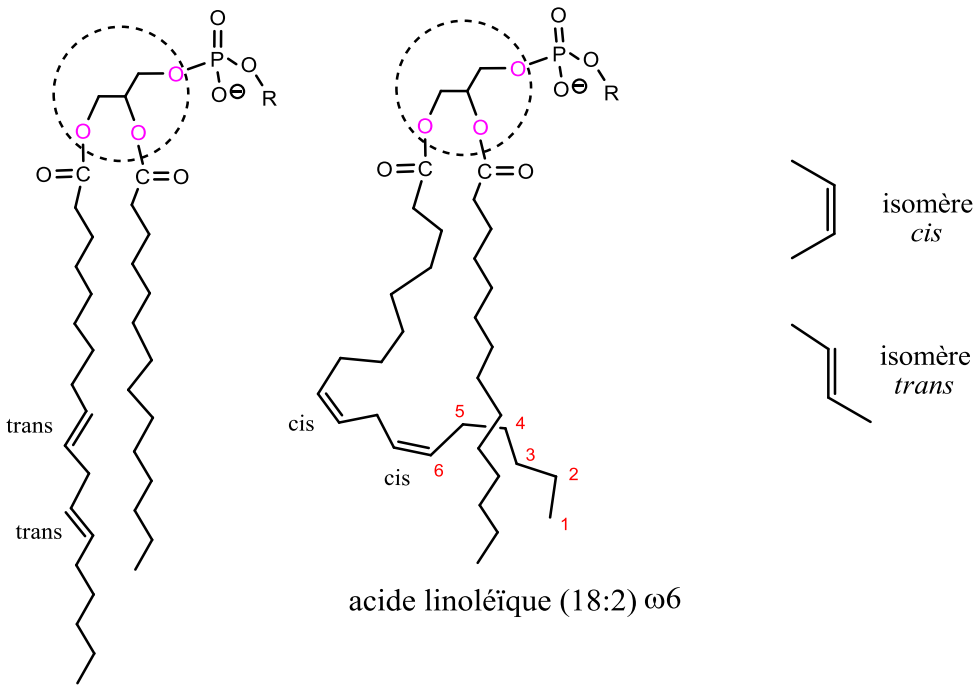
un acide gras insaturé : l'acide linoléïque, ω 6
(la 1ère double liaison commence sur le C 6)



acide α-linolénique, ω 3 (la première double liaison commence sur le carbone 3)

Structure des triesters du glycérol constitutifs des membranes

Influence de la stéréochimie des doubles liaisons C=C sur l'occupation spatiale des chaînes hydrocarbonées



acide linoléïque (18:2) ω6

Structure du cholestérol

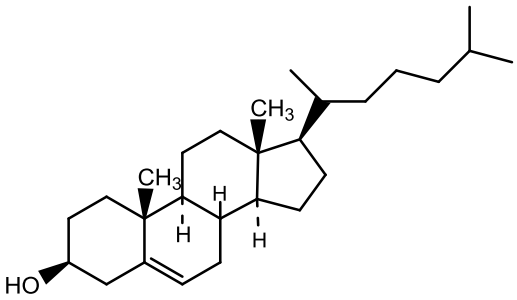


Figure 1

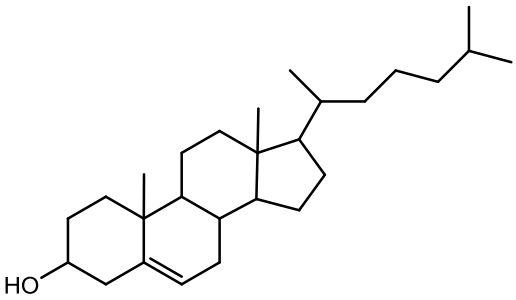


Figure 2

- la figure 1 décrit les configurations des centres stéréogéniques
- la figure 2 est une représentation simplifiée, généralement utilisée

L'un des rôles du cholestérol :

la modulation de la fluidité des membranes cellulaires

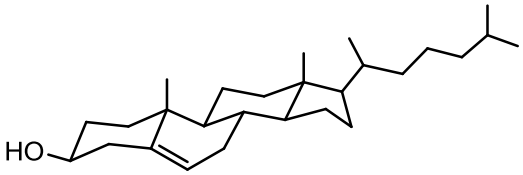


Figure 3

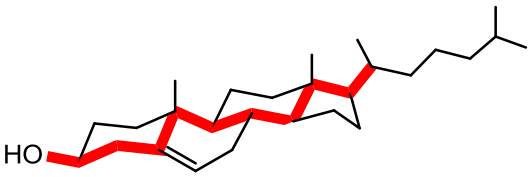


Figure 4

- la figure 3 est une représentation en perspective
- la figure 4 indique, en rouge, l'existence d'une chaîne carbonée de 10 atomes, <u>parfaitement rigide</u> (grâce aux cycles adjacents), ce qui permet de symboliser la molécule de cholestérol par :

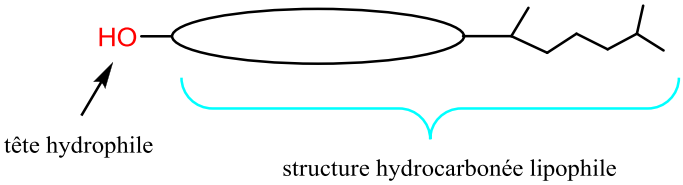
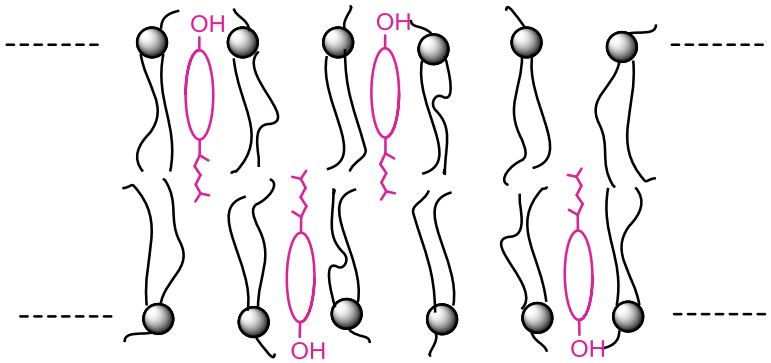


Figure 5

Le cholestérol va pouvoir s'insérer de la façon suivante dans les membranes, afin de renforcer leur solidité :