

Biopolymères comme polyélectrolytes

Un polyélectrolyte est un polymère contenant des groupes ionisables qui peuvent se dissocier dans l'eau. Dans l'eau : $R-COOH \rightarrow R-COO^- + H^+$, et donc la macromolécule porte des charges électriques ainsi qu'une formation d'un nuage ionique autour du polymère.

Exemples :

Biopolymère	Groupes ionisables
ADN	groupements phosphates ($-PO_4^-$)
Protéines	$-COO^-$, $-NH_3^+$

1. Distribution des charges dans les biopolymères

La distribution des charges dépend de :

1.1 pH du milieu

Le pH détermine l'état d'ionisation des groupes c'est-à-dire que lorsqu'on est dans pH bas \rightarrow charge **positive**, alors que lorsqu'on est dans pH élevé \rightarrow charge **négative**. Au **point isoélectrique (pI)**, la charge nette = 0 et donc la solubilité est minimale.

1.2 Structure du polymère

Les charges peuvent être uniformément distribuées et localisées sur certaines régions. Exemple : un ADN porte des charges négatives régulières sur le squelette phosphate.

1.3 Interaction avec les ions du milieu

Les ions de la solution peuvent écraser les charges ce qui modifier les interactions électrostatiques.

2. Solutions d'électrolytes

Une solution d'électrolyte contient des substances capables de se dissocier en ions (NaCl, KCl, CaCl₂ ...). Lors qu'elle est dissocié : $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. Elle dépend de la concentration ionique, de la valence des ions et de la force ionique $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ ou c_i est la concentration de l'ion, z_i est la charge de l'ion.

3. Théorie de Debye-Hückel

Elle décrit les interactions électrostatiques dans les solutions d'électrolytes diluées dont chaque ion est entouré d'un nuage ionique opposé. Ce nuage diminue l'interaction électrostatique et réduit ainsi l'activité effective des ions et donc les interactions entre charges sont écrantées dans les solutions ioniques.

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

γ_i = coefficient d'activité, z_i = charge de l'ion, I = force ionique, A = constante dépendant du solvant et de la température.

4. Solutions de polyélectrolytes

Les solutions contenant des polyélectrolytes présentent des propriétés particulières qui sont :

- **Expansion de la chaîne polymère** dont les charges identiques (le long de la chaîne) provoquent une répulsion électrostatique et donc une extension de la chaîne
- **Influence de la force ionique** c'est-à-dire lorsque la concentration en sel augmente les ions écrantent les charges ce qui entraîne une contraction de la chaîne du polymère.
- **Formation d'une atmosphère ionique**, autour du polyélectrolyte se forme une couche d'ions opposés (contre-ions) et une couche diffuse. Ce phénomène est décrit par le modèle de Debye.

5. Étude du modèle continu

Il considère la solution comme un milieu homogène où les propriétés physiques (charge, potentiel électrique, concentration ionique) varient de manière continue dans l'espace. Ce modèle est à la base de la **théorie de Debye-Hückel**. Dans ce modèle le solvant (eau) est traité comme un milieu diélectrique continu et les ions sont considérés comme des charges ponctuelles. Cette approche simplifie l'étude des interactions électrostatiques dans les solutions contenant des électrolytes ou des polyélectrolytes. La distribution du potentiel électrostatique dans la solution est décrite par l'équation de Poisson.

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho}{\epsilon}$$

ψ : potentiel électrostatique, ρ : densité de charge et ϵ : permittivité du milieu. Le modèle continu permet d'étudier : la distribution des ions autour d'un polyélectrolyte, l'écrantage électrostatique et les interactions macromoléculaires.

5. Modèles discontinus ou mixtes

Contrairement au modèle continu, les modèles discontinus prennent en compte la structure moléculaire réelle de la solution. Dans ces modèles, les molécules d'eau sont représentées explicitement et les ions ont une taille et une structure définies.

5.1 Modèle discontinu

La solution est constituée de particules discrètes chaque interaction est étudiée individuellement. Ce modèle est souvent utilisé dans les simulations moléculaires, la dynamique moléculaire et les calculs de chimie théorique dont on étudie les interactions ion-ion, les interactions ion-eau et les interactions polymère-solvant.

5.2 Modèles mixtes

Les modèles mixtes combinent le modèle continu et le modèle moléculaire où certaines parties du système sont décrites de manière atomique et le reste est traité comme **milieu continu** et qui sont utilisés dans l'étude des protéines en solution, les interactions enzyme-substrat et l'hydratation des macromolécules biologiques. Ce modèle possède plusieurs avantages :

- meilleure précision que le modèle continu
- calculs moins complexes que les modèles entièrement discontinus.