

LES PROCESSUS D'OXYDOREDUCTION DANS L'ENVIRONNEMENT

Les différents équilibres, la voie microbienne-
Cinétique des procédés redox

*Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement,
Villers-lès-Nancy, France*

martine.mallet@univ-lorraine.fr

● Introduction : les processus redox dans l'environnement

Photosynthèse et respiration : 3 éléments dominants C, H, O

Respiration en milieu aérobie **Respiration** dégradation de la MO
(animaux, bactéries, champignons...)
Gain d'énergie

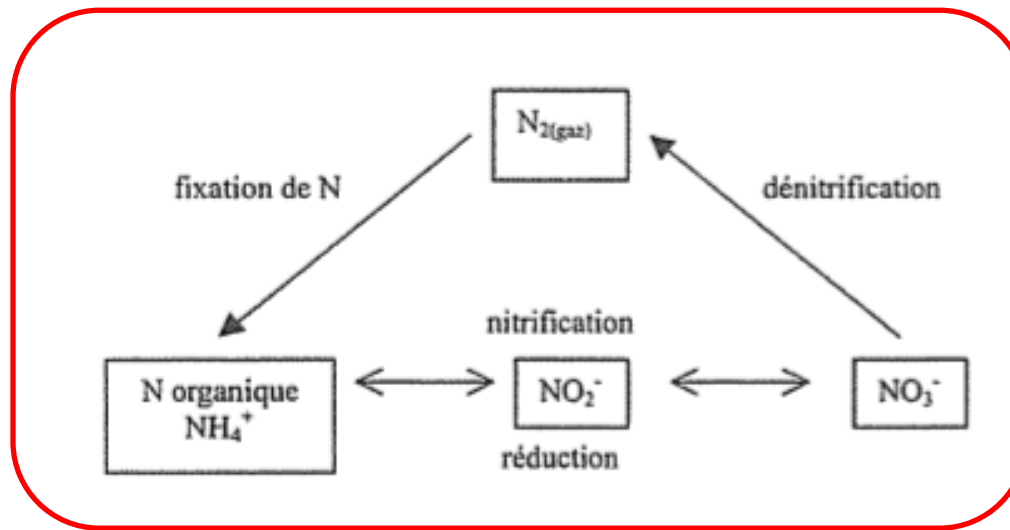
Formule simplifiée : $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \xrightleftharpoons{\text{red}} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + h\nu$

Photosynthèse production de MO
(algues plantes)...apport d'**énergie
lumineuse nécessaire**

Respiration en milieu fortement anaérobie

Formule simplifiée : $2 \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$

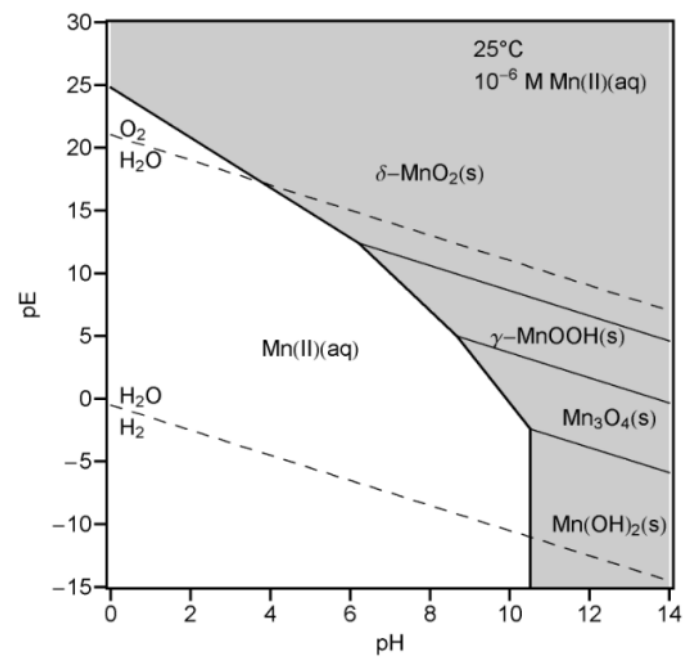
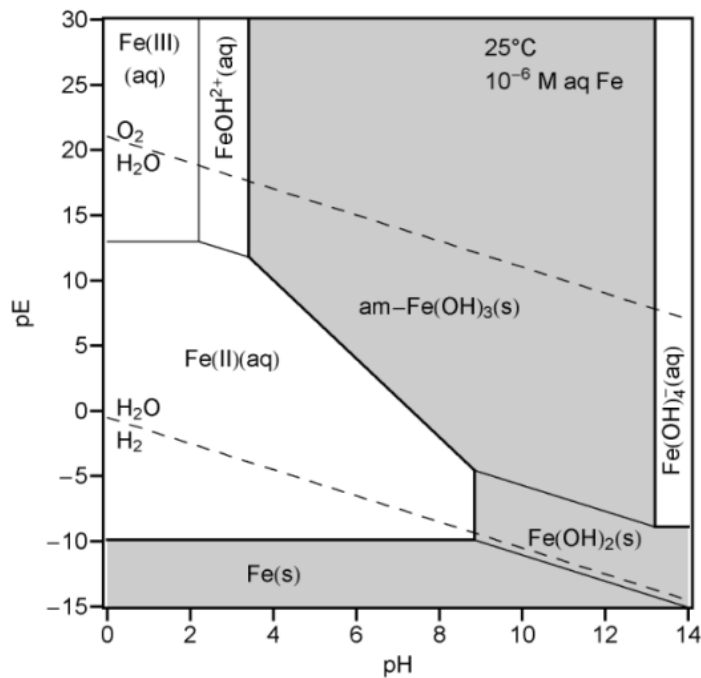
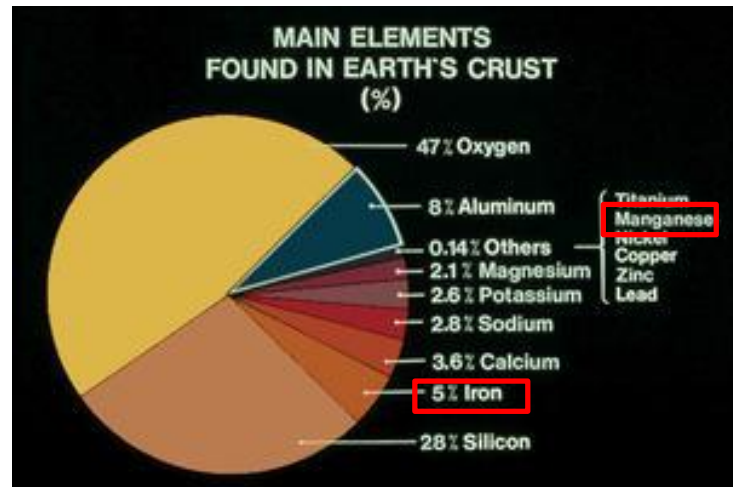
Principaux processus d'oxydo-réduction dans le cycle de l'azote



Principaux processus d'oxydoréduction dans le cycle de l'azote
(Sigg et al. 2000)

- Fixation de $N_2(g)$ sous forme de N_{org} dans la biomasse puis transformation en NH_4^+
- En présence de O_2 , NH_4^+ est oxydé en NO_3^- (avec NO_2^- intermédiaire réactionnel)

Le fer et le manganèse dans les processus d'oxydoréduction

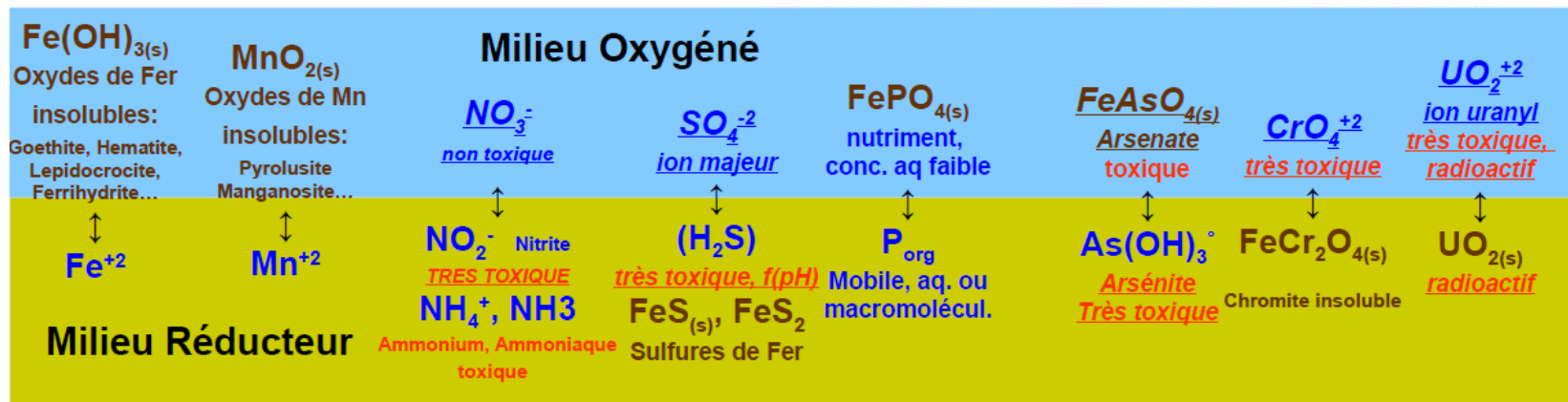


Influence de l'état d'oxydoréduction sur la mobilité/distribution des éléments dans Les milieux naturels

Fe, Mn : métaux à l'état oxydés en présence de O_2 (Fe^{III} , Mn^{IV})
 forme oxydée insoluble : $Fe(OH)_3$, $FeO(OH)$, $MnO_2...$
 formes réduites solubles en milieu anoxique : $Fe^{2+}_{(aq.)}$, $Mn^{2+}_{(aq.)}$

S : forme oxydée soluble : SO_4^{2-}
 forme réduite : H_2S ; insoluble en présence de métaux
 ($\rightarrow FeS, FeS_2, ZnS...$)

U : forme oxydée : $U^{VI}O_2^{2+}$ (cation uranyle) soluble
 forme réduite : $U^{IV}O_2$: insoluble



Un exemple : Altération de la pyrite par processus d'oxydoréduction

Le drainage minier acide (DMA)

En milieu acide, le mécanisme fait appel à trois étapes :

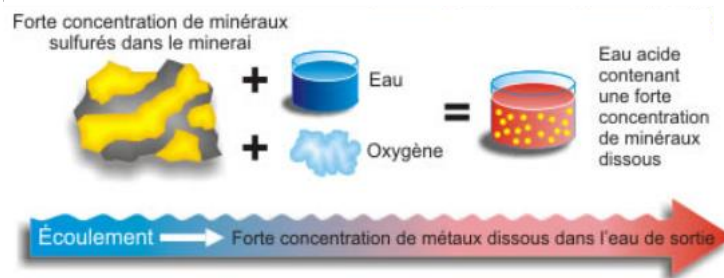
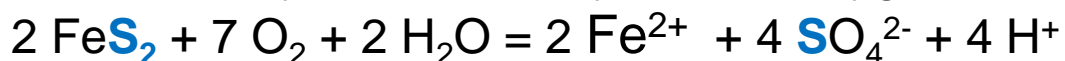


Figure : Drainage minier acide de Carnoulès dans le Gard. © GMGM, François Delavet

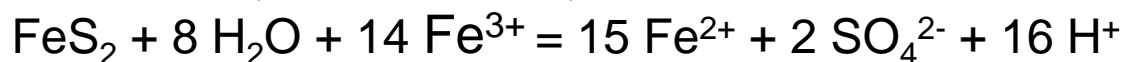
Etape 1 : oxydation de la pyrite par l'oxygène dissous.



Etape 2 : oxydation des ions ferreux en ions ferriques par l'oxygène



Etape 3 : oxydation de la pyrite par les ions ferriques précédemment formés



● Plan

- Rappels sur la chimie des processus d'oxydoréduction
- Activité en électrons
- Les diagrammes $\log [] = f(p\varepsilon)$
- Les diagrammes $p\varepsilon=f(\text{pH})$ ou $E=f(\text{pH})$
- Réactions catalysées par les microorganismes
- Cinétique des réactions d'oxydoréduction
- Détermination du potentiel d'oxydoréduction dans les eaux naturelles

● Quelques rappels de base en oxydoréduction

➡ Oxydant et réducteur :

Un élément est **oxydé** lorsqu'il **perd** un ou plusieurs e-

Un élément est **réduit** lorsqu'il **gagne** un ou plusieurs e-



□ **L'oxydant** - est en réducteur

-**des e-**

- a son n.o qui

□ **Le réducteur** est -en oxydant

-**des e-**

- a son n.o. qui

➡ Le nombre d'oxydation (n.o.)

Corps simple	n.o. = ...
Ion monoatomique	n.o. =
Ion polyatomique	Σ n.o. =

Le n.o. de l'oxygène est généralement $-II$, celui de l'hydrogène $+I$

 **Application : Déterminer les nombres d'oxydation suivants :**

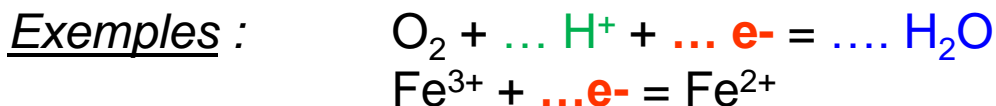
Composés de l' azote	Composés du soufre	Composés du carbone
NH_4^+ N= H= $+I$ N_2 N= NO_2^- N= O= $-II$ etc...	H_2S S=..... H= $+I$ $S_8(s)$ S=..... SO_3^{2-} S=..... O= $-II$ etc...	HCO_3^- C= $HCOOH$ C= CH_3OH C= etc...

➡ Ecriture équilibrée de la réaction redox; caractérisation thermodynamique

□ Ecriture de la demi-réaction redox équilibrée

Déterminer le **nombre d'e-** mis en jeu (n.o.)

Equilibrer en introduisant les molécules d'eau puis des protons



□ Ecriture de la réaction redox équilibrée

- ✓ Identifier les **couples redox** mis en jeu
- ✓ Ecrire les **demi-équations électroniques**
- ✓ Introduire les **coefficients multiplicateurs** : la réaction redox est alors la somme des demi-équations ainsi modifiées.

Application :

- ☑ Ecrire la réaction d'oxydation des ions ferreux en présence d'oxygène

Données : couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

- ☑ Oxydation des sulfures en sulfates en présence d'oxygène

Données : couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$

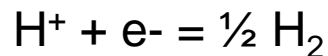
➡ Le potentiel de Nernst :

□ Soit le couple Ox/Red :



$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/red}} + (RT/n F) \log \{ \text{Ox} \} / \{ \text{Red} \}$$

□ Système redox de référence :



$$E_{\text{H}} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{RT}{F} \ln \{ \text{H}^+ \} / C^\circ / (P_{\text{H}_2} / P^\circ)^{1/2} \quad \text{avec } C^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ et } P^\circ = 1 \text{ bar}$$

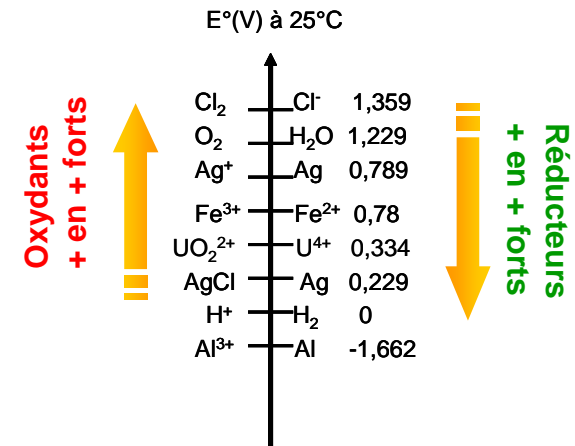
Par convention $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00\text{V}$

A $T = 25^\circ\text{C}$, $\frac{RT}{F} \ln x = 2,3 \frac{RT}{F} \log x \sim 0,06 \log x$

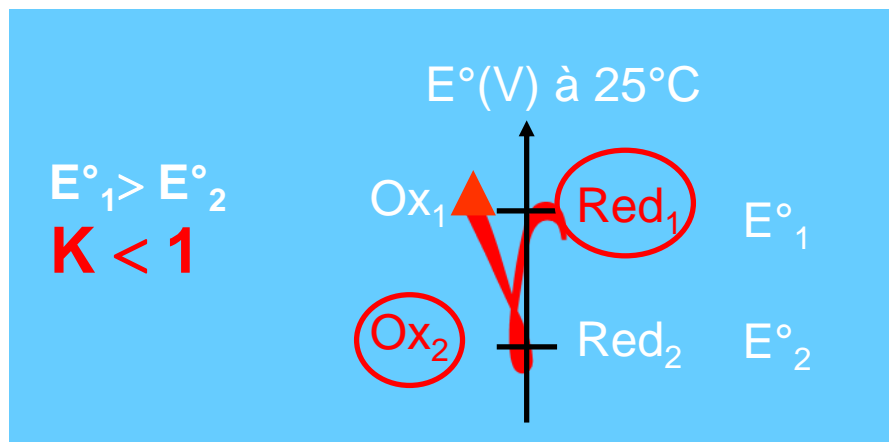
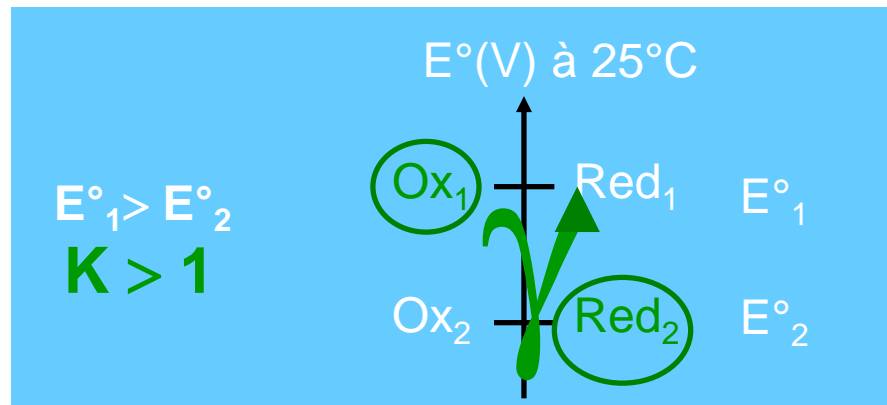
$$E_{\text{H}} = 0,06 \log \{ \text{H}^+ \} - 0,06 \log P_{\text{H}_2}^{1/2}$$

$$E_{\text{H}} = -0,06 \text{ pH} - 0,03 \log P_{\text{H}_2}$$

Remarque : Electre normale à hydrogène (ENH) : solution de $\text{pH} = 0$ en équilibre avec $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$



➡ Prévision du sens de la réaction :





La constante de réaction :

□ Soit la réaction redox :



$$K = \frac{\{\text{Red}_1\} \{\text{Ox}_2\}}{\{\text{Ox}_1\} \{\text{Red}_2\}} \quad \text{Soit } 0,06/n \log K = E^\circ \text{ Ox}_1/\text{Red}_1 - E^\circ \text{ Ox}_2/\text{Red}_2$$



Application :

- ✓ Ecriture de la réaction équilibrée d'oxydation de l'arsenic (III) par l'acide hypochloreux (HClO)
- ✓ Expression littérale et calcul de la constante de réaction

Données :

$$E^\circ \text{H}_3\text{AsO}_3/\text{H}_2\text{AsO}_4^- = 0,666 \text{ V}$$
$$E^\circ \text{HClO}/\text{Cl}^- = 0,34 \text{ V}$$



Les processus redox dans l'environnement

● Autre écriture : activité des électrons ($p\varepsilon$)

1^{er} cas : échange d'électrons uniquement

➡ Soit : $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$

$$K_1 = \{\text{Red}\} / \{ (\text{Ox}) (e^-)^n \}$$

Posons $p\varepsilon = -\log \{e^-\}$

$\text{pH} = -\log \{H^+\}$

$$p\varepsilon = p\varepsilon_0 + 1/n \log \{ \text{Ox} \} / \{ \text{Red} \}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \{ \text{Base} \} / \{ \text{Acide} \}$$

Avec $p\varepsilon_0 = 1/n \log K_1 = -\Delta G^\circ / 2,3 n RT$

Analogie Acide-base : particule échangée : **le proton**

Oxydoréduction : particule échangée : **l'électron**

! en solution l'électron est considéré comme absent

Système de référence : $2 H_3O^+ + 2 e^- = H_2(g) + 2 H_2O$
Par convention $K=1$ ($p\varepsilon_0=0$)

$p\varepsilon = p\varepsilon_0 + 1/2 \lg \{ (H_3O^+)^2 / (p_{H_2}) \}$ avec $p\varepsilon_0 = 1/n \log K$

ENH : Solution de $\text{pH} = 0$ en équilibre avec $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ **$p\varepsilon = 0$**

Remarque : électrode dangereuse, non utilisée en pratique

□ Deux écritures équivalentes : $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$

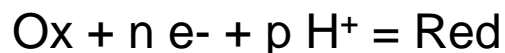
$$E = E_0 + 2,3 RT/nF \log \{ \text{Ox} \} / \{ \text{Red} \}$$

$$p\varepsilon = p\varepsilon_0 + 1/n \log \{ \text{Ox} \} / \{ \text{Red} \} \text{ avec } p\varepsilon_0 = 1/n \log K$$

SI $p\varepsilon = E / \{ 2,3 RT/F \}$ et $p\varepsilon_0 = E_0 / \{ 2,3 RT/F \}$ avec $2,3 RT/F = 0,058 \text{ V}$ à 25°C

Equation de Nernst : changement d'échelle !

2^{ème} cas : échange d'électrons et de protons



$$p\varepsilon = 1/n \log K + (p/n) \log \text{H}^+ + 1/n \log [\text{Ox}]/[\text{Red}]$$

$$p\varepsilon = p\varepsilon'_0 + 1/n \log [\text{Ox}]/[\text{Red}] \text{ Soit } p'\varepsilon_0 = p\varepsilon_0 - (p/n) \text{pH}$$

$$\text{OU } E = E_0 + 0,06/n \log \{ \text{Ox} \} \{ \text{H}^+ \}^p / \{ \text{Red} \}$$

$$= E_0 + 0,06 p/n \log \{ \text{H}^+ \} + 0,06/n \log \{ \text{Ox} \} / \{ \text{Red} \}$$

$$= E'_0 + 0,06/n \log \{ \text{Ox} \} / \{ \text{Red} \} \text{ Soit } E'_0 = E_0 - 0,06 (p/n) \text{pH}$$



Valeurs du paramètre d'intensité pour quelques couples redox

Réducteurs	Oxydant	Réducteur	lg K	E° (V)	pε° Oxydants ↓
	Na ⁺	Na(s)	-46	-2,71	-46	
	Zn ²⁺	Zn(s)	-26	-0,76	-13	
	Fe ²⁺	Fe(s)	-14,9	-0,44	-7,45	
	2 H ⁺	H ₂ (g)	0	0	0	
	AgCl(s)	Ag(s) + Cl ⁻	3,7	0,22	3,7	
	Fe ³⁺	Fe ²⁺	13,0	0,77	13,0	
	Fe(OH) ₃ (s)	Fe ²⁺	16,0	0,95	16,0	
	MnO ₂	Mn ²⁺	43,6	1,29	21,8	
	Cl ₂ (g)	Cl ⁻	46	1,36	23	

👉 Quelques exemples d'application

① Eau à pH 7 en équilibre avec l'atmosphère

- Ecrire la demi-équation mise en jeu
- Donner l'expression littérale de $p\varepsilon$; application numérique
Donnée : $\log K = 83$; $PO_2 = 0,7$ bar

② Eau profonde d'un lac (pH =7) en équilibre avec $MnO_2(s)$ et $Mn^{2+} 10^{-5} M$?

- Soit $MnO_{2(s)} + 4 H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2 H_2O$
- Donner l'expression littérale de $p\varepsilon$; application numérique
Donnée : $G^\circ f(kJ.mol^{-1})$ MnO_2 : -453,1; Mn^{2+} : -228; $H_2O(l)$: -237,18

③ Eau interstitielle de sédiment à pH 6,5 qui contient $10 \mu M Fe^{2+}$ en présence de $FeOOH(s)$

- Soit $FeOOH(s) + e^- + 3 H^+ = Fe^{2+} + 2 H_2O$ $\log K = 16$
- Donner l'expression littérale de $p\varepsilon$; application numérique
Donnée : $\log K = 16$



Les processus redox dans l'environnement

- Les diagrammes Diagramme $\log [] = f(p\epsilon)$

➡ Application au couple de l'eau

O₂/H₂O $\log K = 83$; $p\epsilon_0 = 20,75$

$E_0 = 1,24 \text{ V}$

$p\epsilon = p\epsilon_0 + \frac{1}{4} \lg [O_2] - pH$

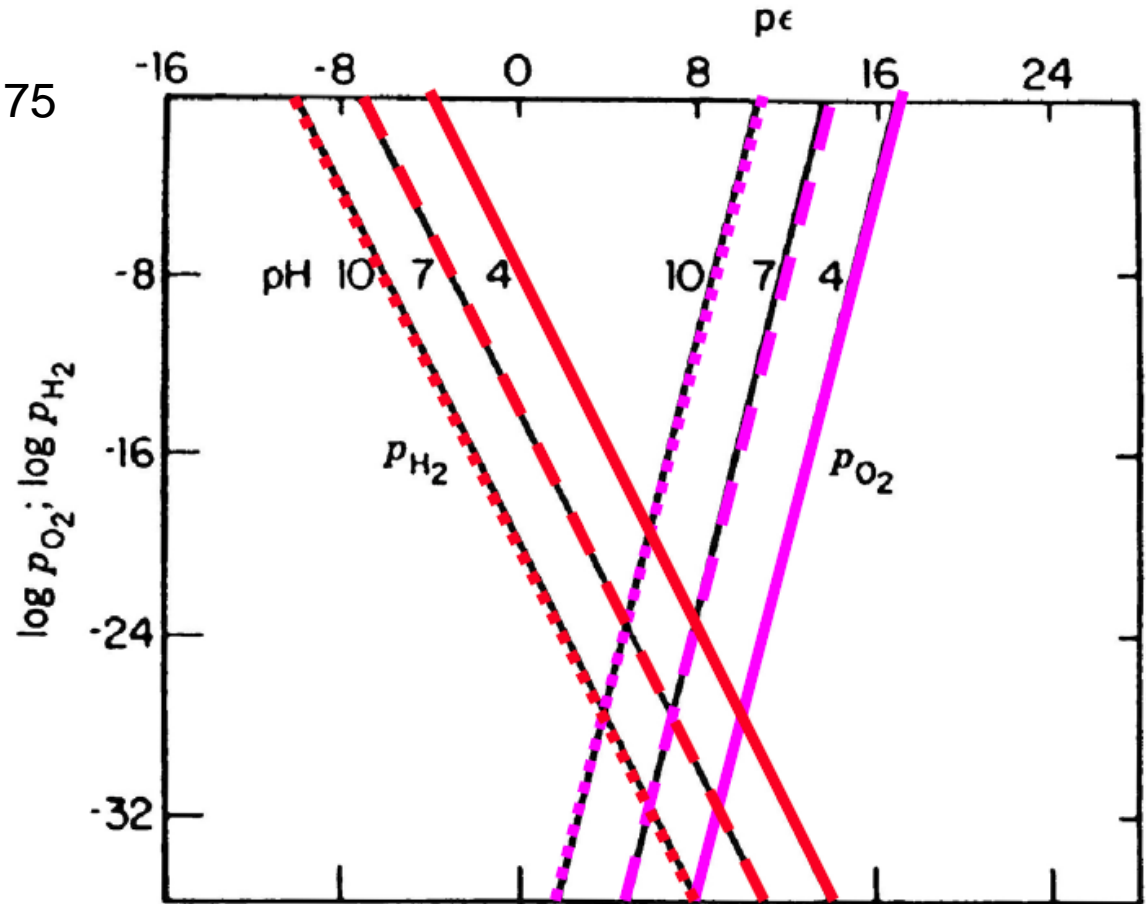
$\lg [O_2]$ vs $p\epsilon$ *pente* = 4

H₃O⁺/H₂ $\log K = 0$ $p\epsilon_0 = 0$

$E_0 = 0,06 \text{ V}$

$p\epsilon = p\epsilon_0 - \frac{1}{2} \lg [H_2] - pH$

$\lg [H_2]$ vs $p\epsilon$ *pente* = -2

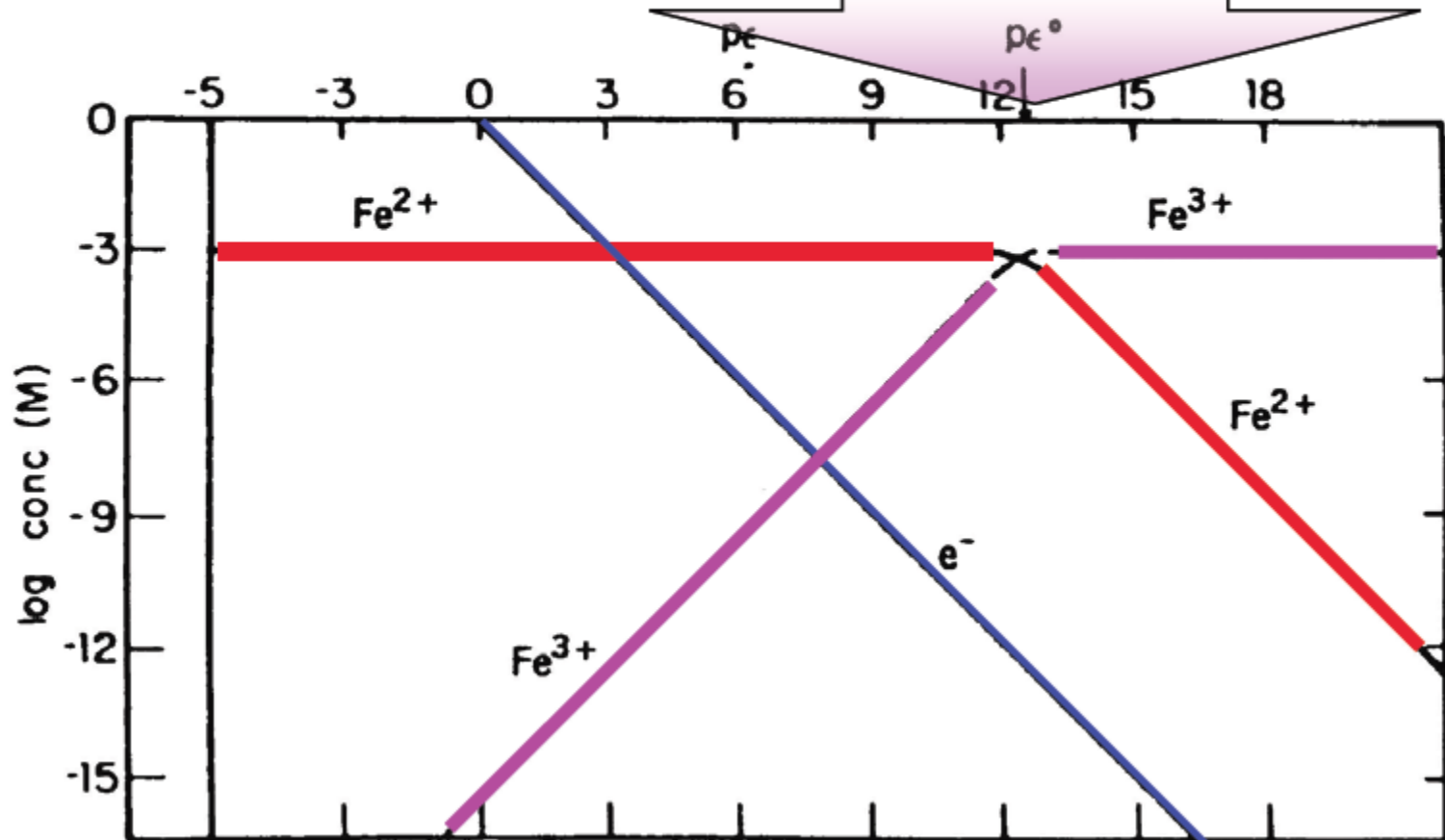


- Les diagrammes Diagramme $\log [] = f(p\epsilon)$

➡ Application au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

$E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,78\text{V}$; $\log K = 13$ ($p\epsilon_0$) = 13

On fixe $\text{Co} = 10^{-3} \text{ M}$

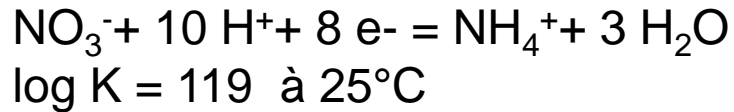




Les processus redox dans l'environnement

- Les diagrammes Diagramme $\log [] = f(p\varepsilon)$

⇒ Réduction de l'azote en ammonium à pH = 7 et 0,1mM



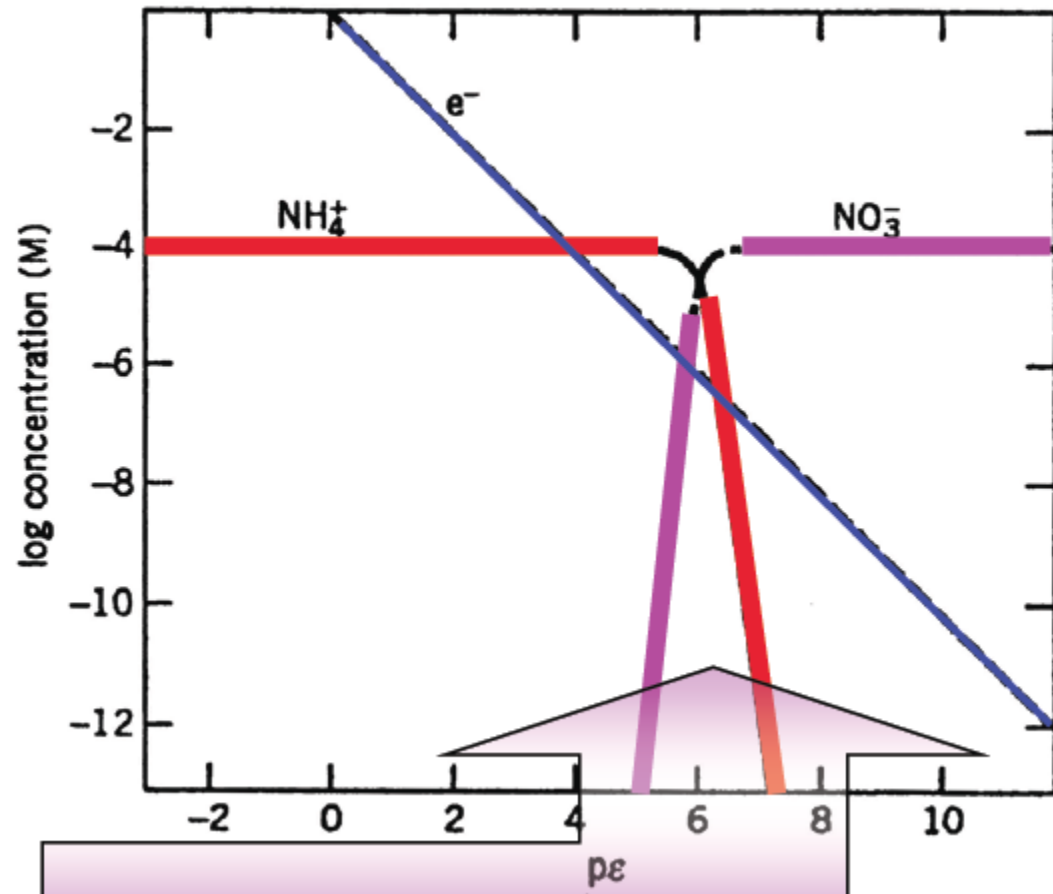
$$\frac{(\text{NH}_4^+)}{(\text{NO}_3^-) (\text{H}^+)^{10} (\text{e}^-)^8} = 10^{119}$$

$p\varepsilon_0 = 14,9$

A pH 7 :

$$\frac{(\text{NH}_4^+)}{(\text{NO}_3^-) (\text{e}^-)^8} = 10^{49}$$

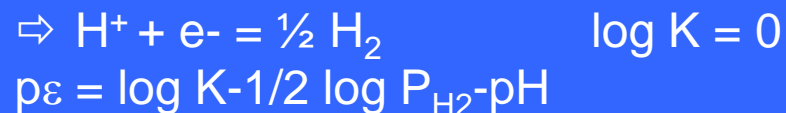
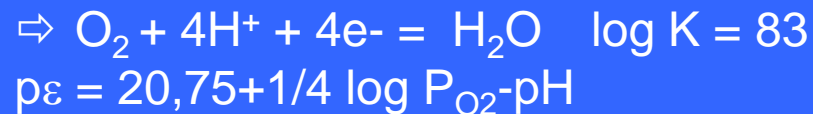
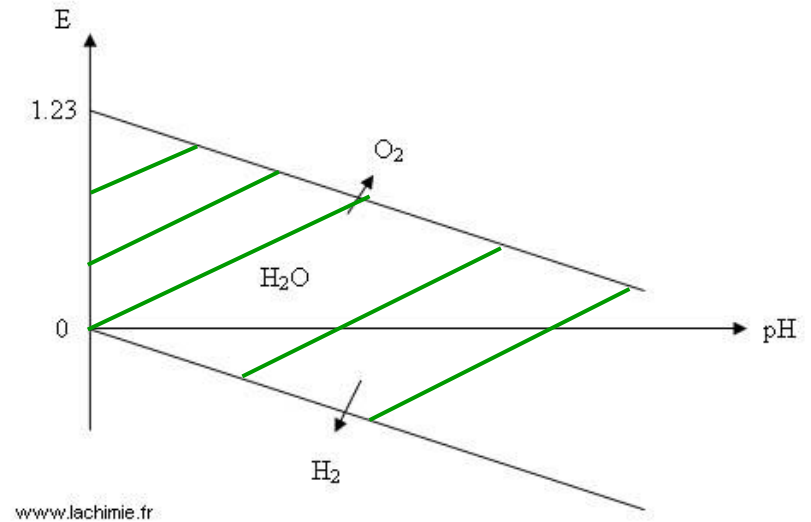
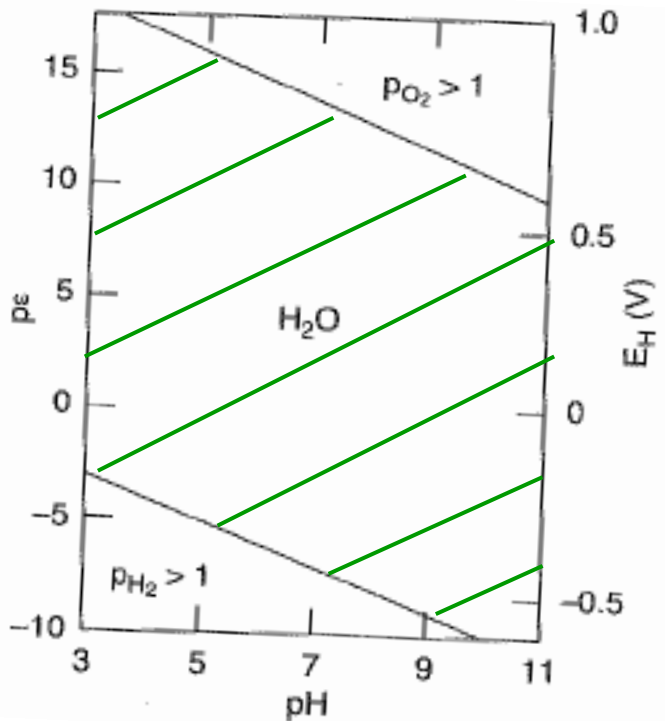
$\lg (\text{NH}_4^+)$ et $\lg (\text{NO}_3^-)$ vs $p\varepsilon$
 $p\varepsilon_0 = 6,1$ et pentes -8 et +8





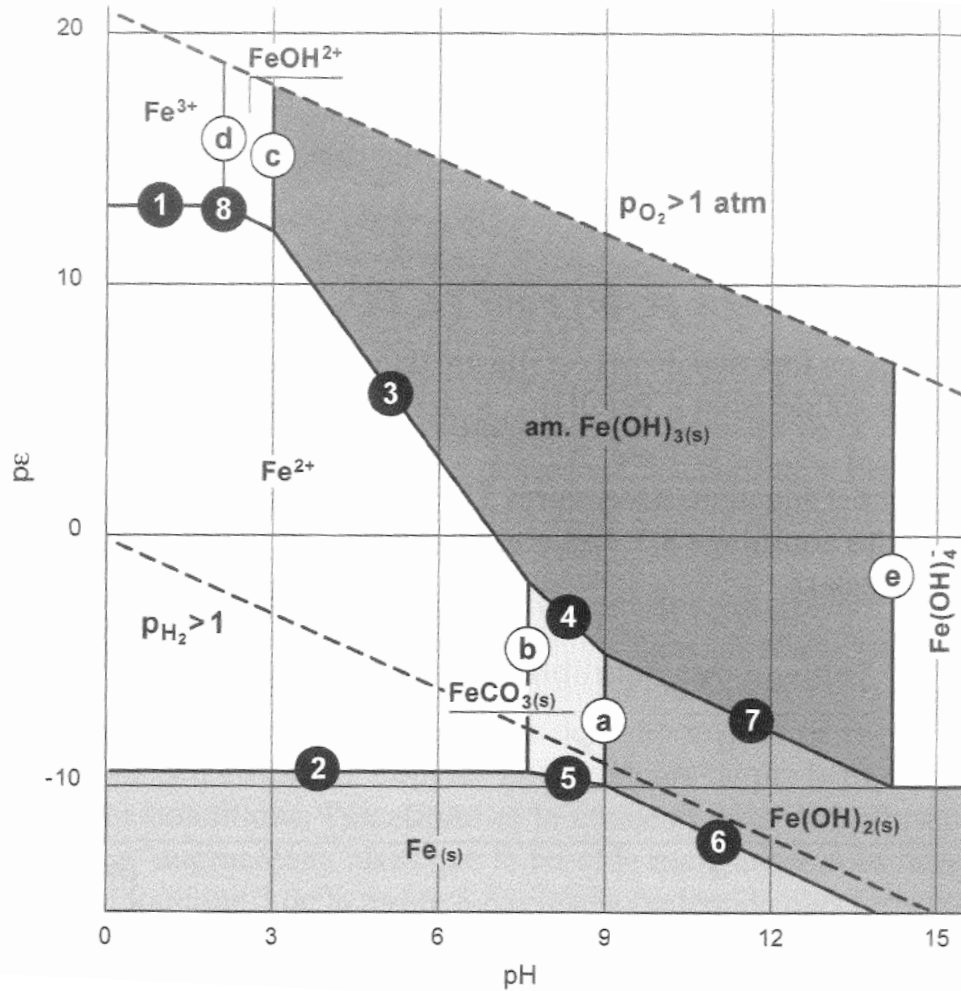
Les processus redox dans l'environnement

● Les diagrammes pε-pH : exemple de l'eau



**Domaine de stabilité
de l'eau**

● Les diagrammes pε-pH : exemple du système Fe, CO₂, H₂O

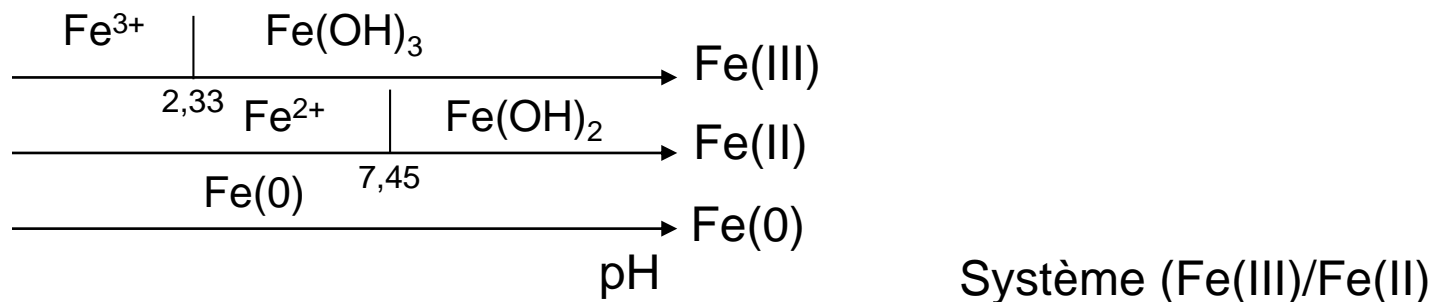


Les phases solides considérées sont « Fe(OH)₃ », FeCO₃, Fe(OH)₂ et Fe

Composants :	H ⁺	e ⁻	HCO ₃ ⁻	Fe ²⁺	log K	
Espèces :	H ⁺	1			0.0	
	OH ⁻	-1			-14.0	
	Fe ²⁺			1	0.0	
	Fe ³⁺			1	13.0	1
	Fe(s)			1	-14.9	2
	FeCO _{3(s)}	-1	1	1	0.2	b
	Fe(OH) _{2(s)}	-2		1	11.7	
	« Fe(OH) _{3(s)} »	-3	-1	1	-16.0	3
	FeOH ²⁺	-1	-1	1	-15.2	8
	Fe(OH) ₄ ⁻	-4	-1	1	34.6	
	H ₂ CO ₃ [*]	1	1		6.3	
	HCO ₃ ⁻		1		0.0	
	CO ₃ ²⁻	-1	1		-10.3	
Composition :	pH fixé	pε fixé	1 × 10 ⁻³	1 × 10 ⁻⁵		
* Les autres fonctions pε et pH résultent de la combinaison des relations précédentes, par exemple :						
pε = 16.4 - 2 pH + log [HCO ₃ ⁻]						4
pε = -7.0 - 0.5 pH - 0.5 log [HCO ₃ ⁻]						5
pε = -1.1 - pH						6
pε = 4.3 - pH						7
pH = 11.9 + log [HCO ₃ ⁻]						a

● Etablissement du diagramme E (pε) -pH du fer « simplifié »

Données : $E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ V}$ $E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(0) = -0,5 \text{ V}$ $\text{pK}_s \text{Fe}(\text{OH})_3 = 37$ $\text{pK}_s \text{Fe}(\text{OH})_2 = 15,1$



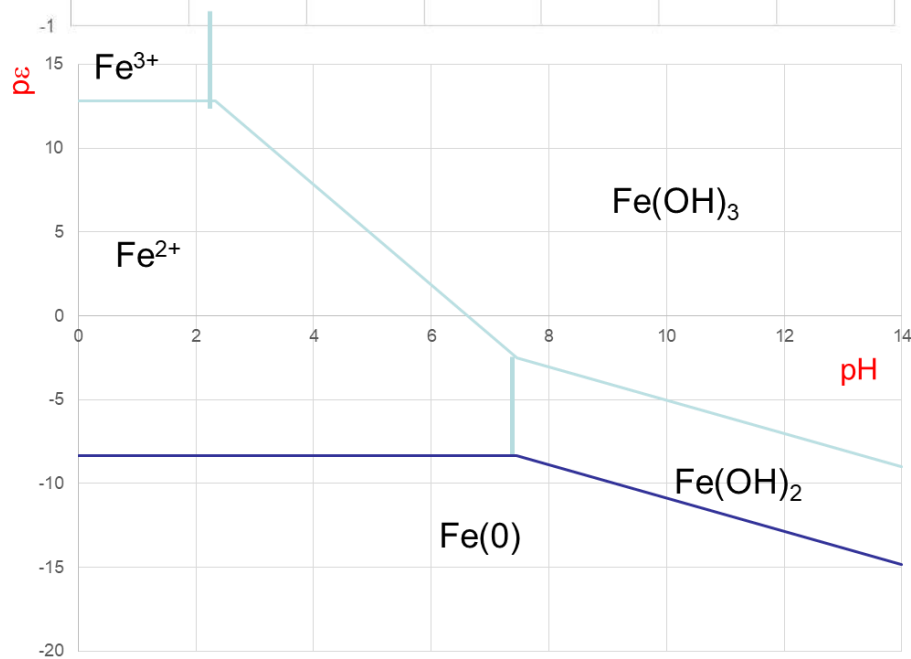
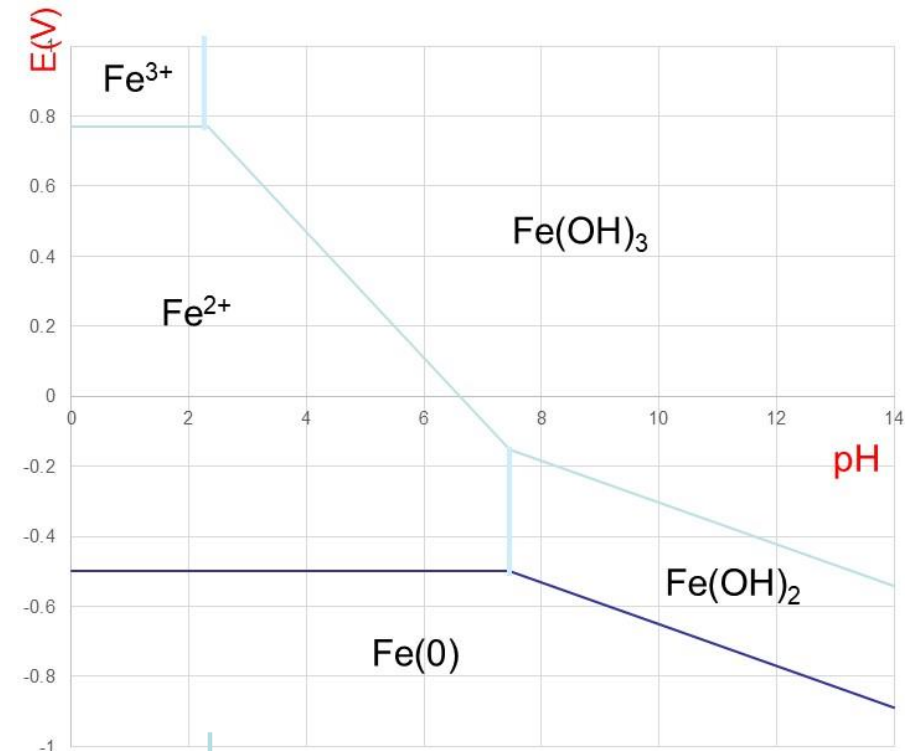
➤ $\text{pH} < 2,33$

➤ $2,33 < \text{pH} < 7,45$

➤ $\text{pH} > 7,45$

➤ $\text{pH} < 7,45$

➤ $\text{pH} > 7,45$



Représentation $E=f(\text{pH})$



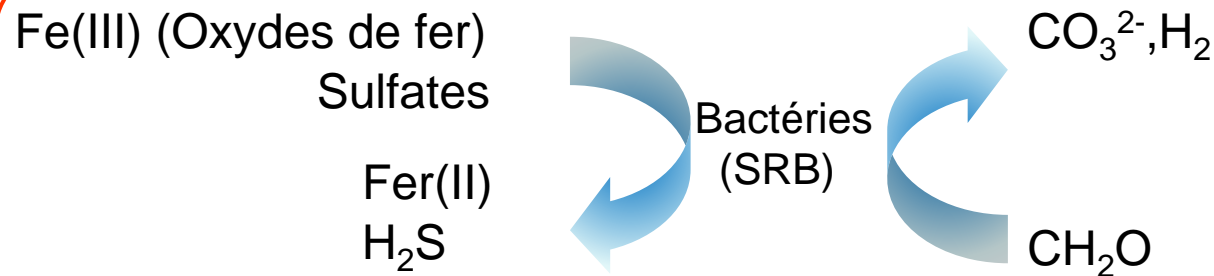
Changement d'échelle !

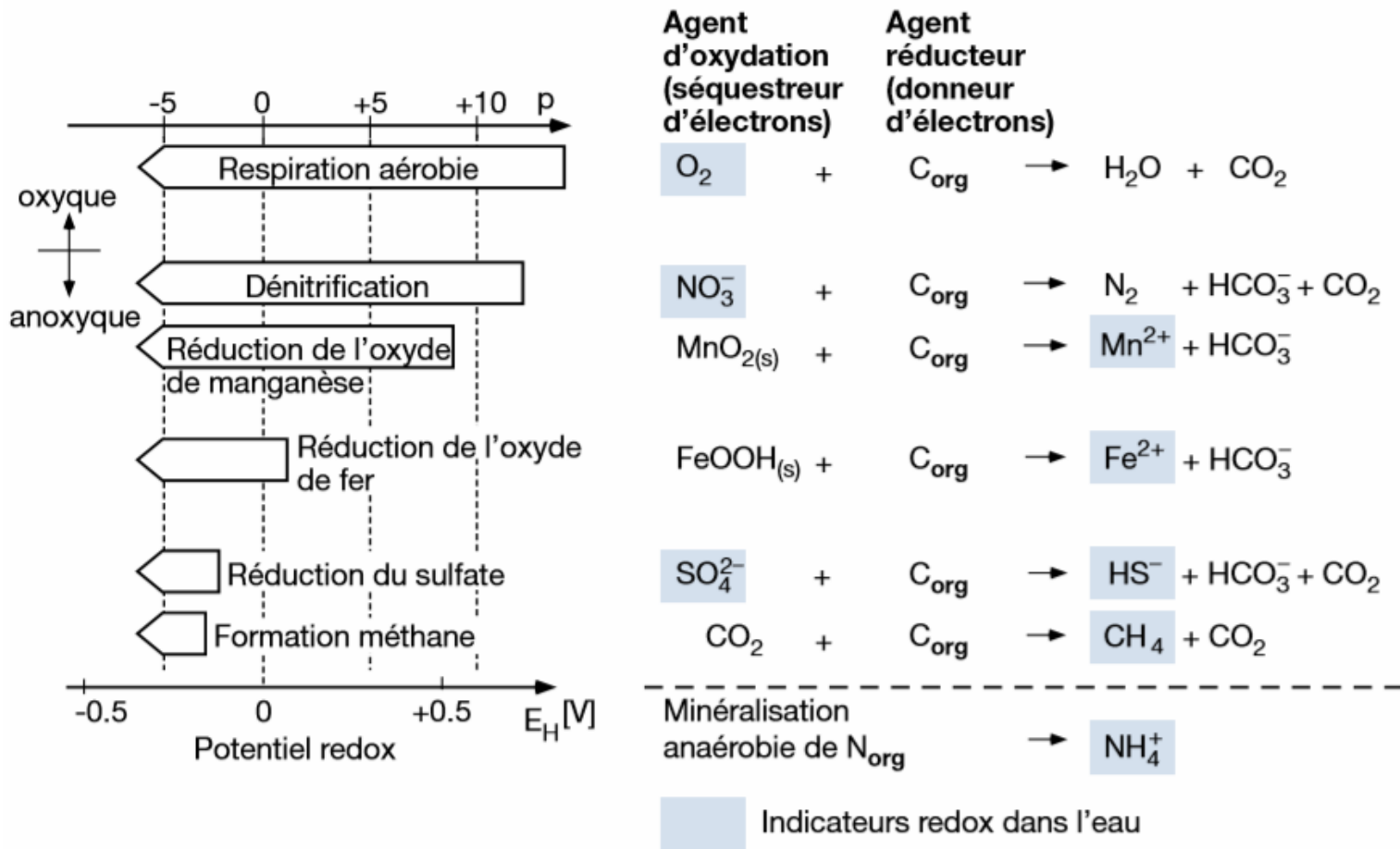
Mêmes informations

Représentation $p\varepsilon=f(\text{pH})$

● Réactions d'oxydoréduction catalysées par des micro-organismes :

Bactéries = catalyseurs ou intermédiaires cinétiques d'une réaction d'oxydoréduction





Séquence des principaux processus redox catalysés par les microorganismes présents dans les systèmes aquatiques.

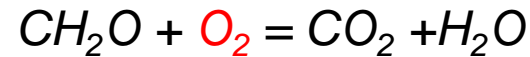
➡ Les bactéries transfèrent les e^- du C_{org} aux agents d'oxydation ;
Utilisation de l'énergie libérée pour leur métabolisme et leur croissance

Les agents oxydants/produits de réactions \equiv indicateurs redox
(séquences de réactions en cours/terminées)

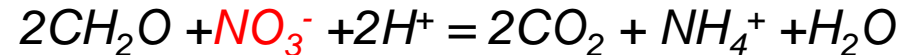
● La chaîne redox dans les eaux et les sédiments

□ Réactions globales essentielles associées au processus de respiration :

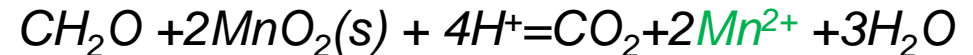
- Consommation d'oxygène



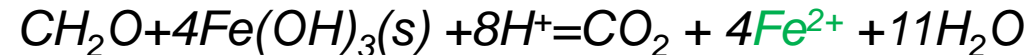
- Consommation des nitrates



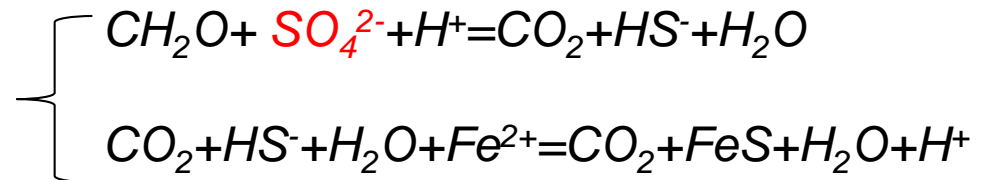
- Formation d'ions manganèse



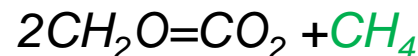
- Apparition d'ions ferreux

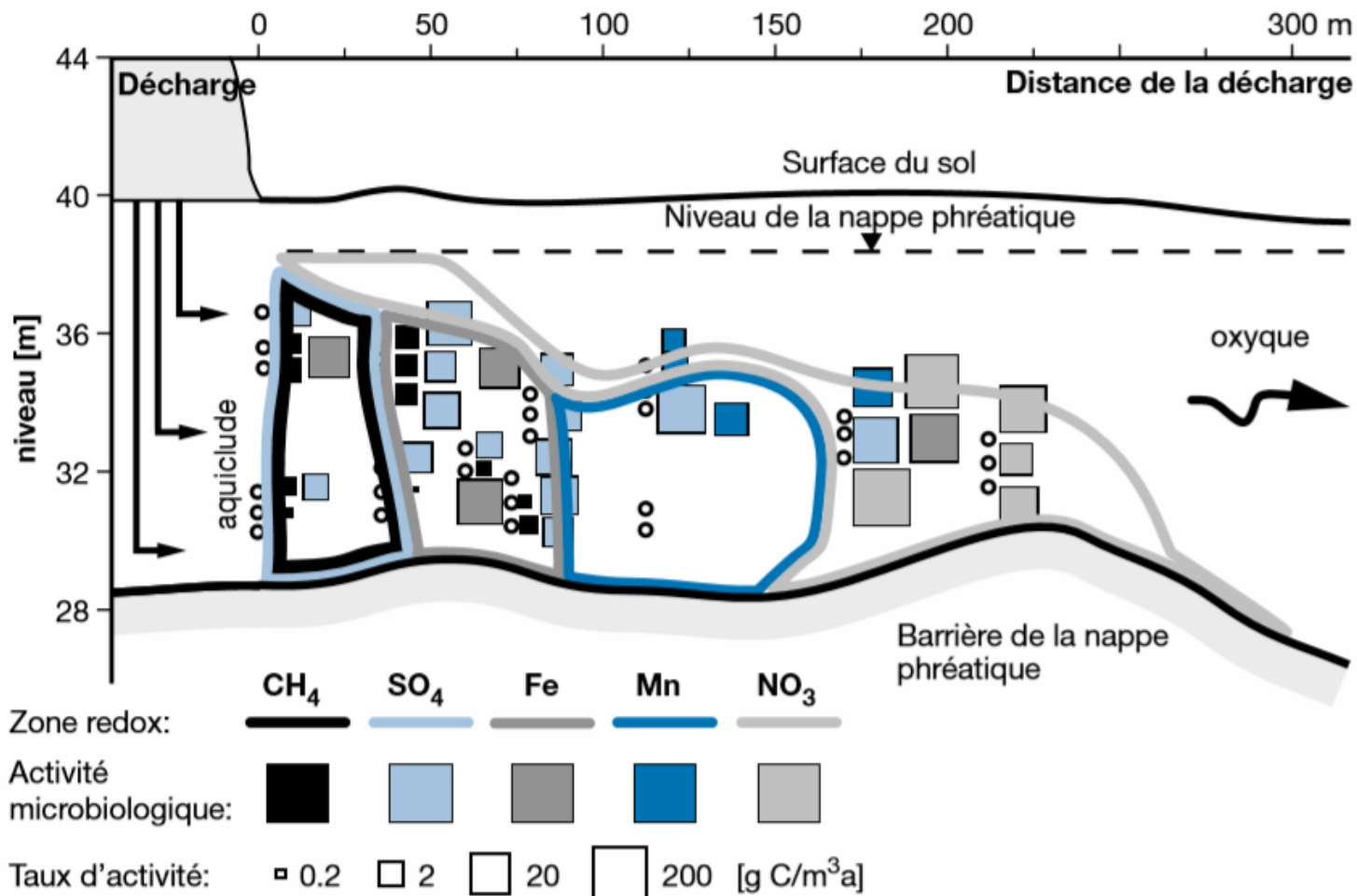


- Elimination des sulfates



- Formation de méthane





Répartition des zones d'oxydoréduction et de l'activité microbiologique dans l'aquifère. Coupe longitudinale à travers l'aquifère de Grinsted (DK), pollué par les lixiviats provenant de la décharge voisine. Les nombreux points de prélèvement pour l'échantillonnage des indicateurs redox n'ont pas été reportés sur le schéma.

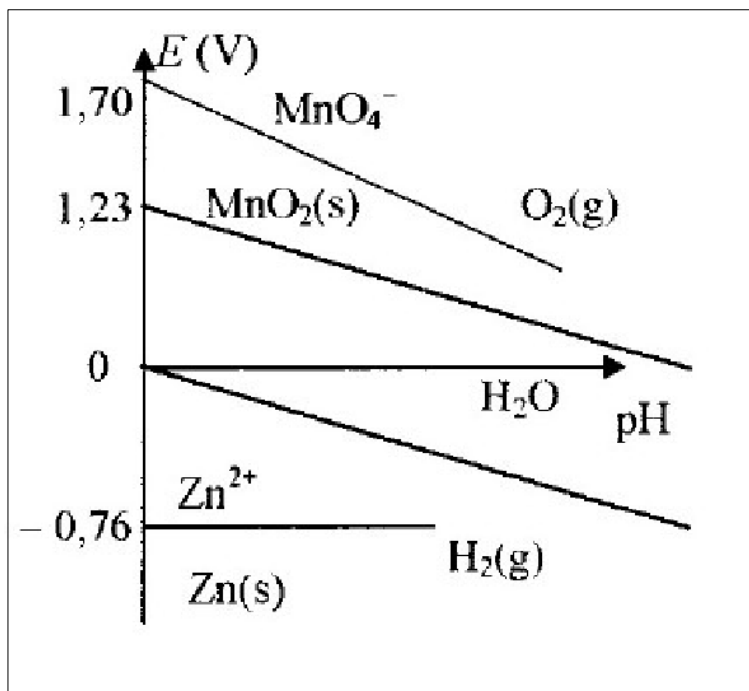
- Absence d'oxy(hydr)oxydes de fer et de manganèse à proximité de la décharge
- Formation de méthane
- Activité bactérienne

● Cinétique des processus d'oxydoréduction :



$$E = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} + 0,06/3 \log [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^4$$

Diagramme E_{H} -pH indépendant du pH dans le cas du zinc



Thermodynamiquement MnO_4^- peut oxyder l'eau mais la réaction est cinétiquement lente; une solution de MnO_4^- est donc stable.

Le zinc n'est pas stable dans l'eau à la fois sur des considérations d'ordre cinétique et thermodynamique

● Cinétique des processus d'oxydoréduction :

Processus de transfert d' e- = **LENT** ➡ Catalyseurs ou micro-organismes

La vitesse d'une réaction chimique est définie :

$$V_R = - d[R]/dt \quad \text{par rapport à un réactif}$$

$$V_P = +d[P]/dt \quad \text{par rapport à un produit}$$



Peu importe le type de transformation, des **cinétiques d'ordre 0, 1 ou 2** sont souvent utilisées

Ordre	$V = -d[A]/dt =$	Intégrale de V	$t_{1/2}$
0	k_0	$[A]_t = -k_0 t + [A]_0$	$[A]_0 / 2k_0$ (fonction de [A])
1	$k_1 [A]$	$\ln ([A]_t / [A]_0) = -k_1 t$	$\ln 2 / k_1$ (constante)
2	$k_2 [A]^2$	$1/[A]_t = k_2 t + 1/[A]_0$	$1 / k_2 [A]_0$ (fonction de $[A]_0$)

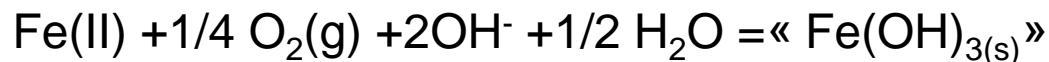
● Cinétique des processus d'oxydoréduction :

⇒ Un exemple : oxydation du Fe(II) en Fe(III)



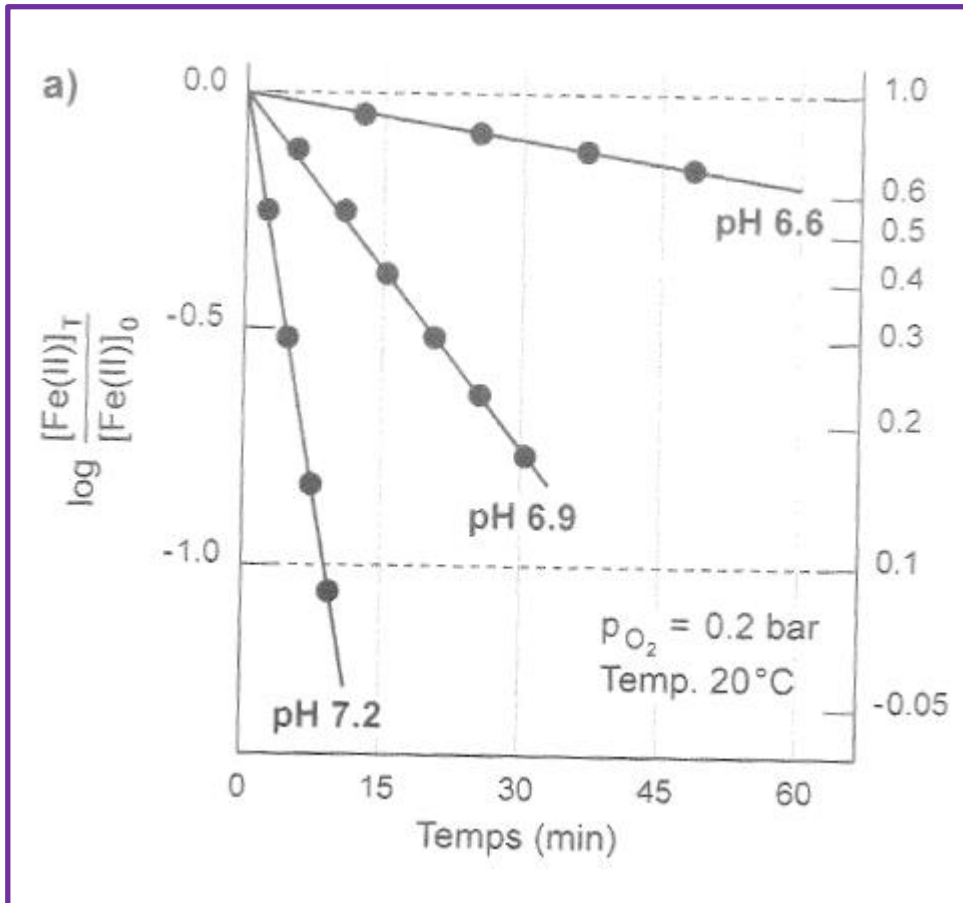
Rôle important dans le cycle du fer dans les lacs/eaux souterraines

L'oxydation du Fe(II) en Fe(III) est en relation avec la diminution significative de la solubilité du $\text{Fe}_{(\text{aq})}$



⇒ Quelle loi de vitesse ?

➤ Expériences d'oxydation de Fe(II) dissous à l'échelle du laboratoire



$P_{\text{O}_2} = \text{constante}$

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = ?$$

➡ Détermination de la pente de la courbe à chaque pH

➡ Cinétique du **premier ordre** par rapport à $[\text{Fe(II)}]$

● Cinétique des processus d'oxydoréduction :

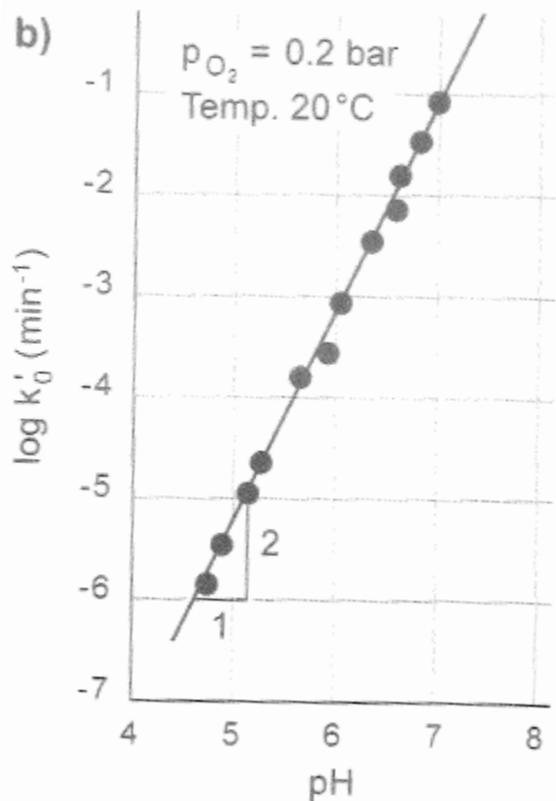
La vitesse d'une réaction chimique est définie :

$$V_R = - d[R]/dt \quad \text{par rapport à un réactif}$$

$$V_P = +d[P]/dt \quad \text{par rapport à un produit}$$



Ordre	$V = -d[A]/dt =$	Intégrale de V	$t_{1/2}$
0	k_0	$[A]_t = -k_0 t + [A]_0$	$[A]_0 / 2k_0$ (fonction de [A])
1	$k_1 [A]$	$\ln ([A]_t / [A]_0) = -k_1 t$	$\ln 2 / k_1$ (constante)
2	$k_2 [A]^2$	$1/[A]_t = k_2 t + 1/[A]_0$	$1 / k_2 [A]_0$ (fonction de $[A]_0$)



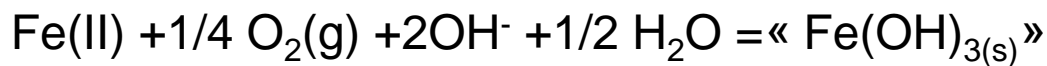
$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k' [\text{Fe(II)}] [\text{H}^+]^{-2} [\text{O}_2]$$

↑
Constante de vitesse ($\text{M}^{-2} \text{atm}^{-1} \text{min}^{-1}$)
ou encore

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k [\text{Fe(II)}] [\text{OH}^-]^2 p_{O_2}$$



Ordre 2 par rapport à $[\text{OH}^-]$ (-2 par rapport à H^+)



● Détermination du potentiel des eaux naturelles/usées :

☑ Nécessité de deux électrodes : mesure de ΔE

⇒ **Electrode indicatrice inattaquable**

⇒ **Electrode de référence**

⇒ Millivoltmètre à haute impédance

☑ **Electrode indicatrice : électrode de platine**

⇒ Fil ou plaque de platine (poli ou platiné)

⇒ Métal « noble » peu réactif

⇒ Entretien par polissage, dépôt de platine...

☑ **Electrode de référence :**

⇒ Electrode normale à hydrogène (ENH) Non utilisée

⇒ Dans la pratique, utilisation d'électrode Ag/AgCl, KCl saturé (ECS).

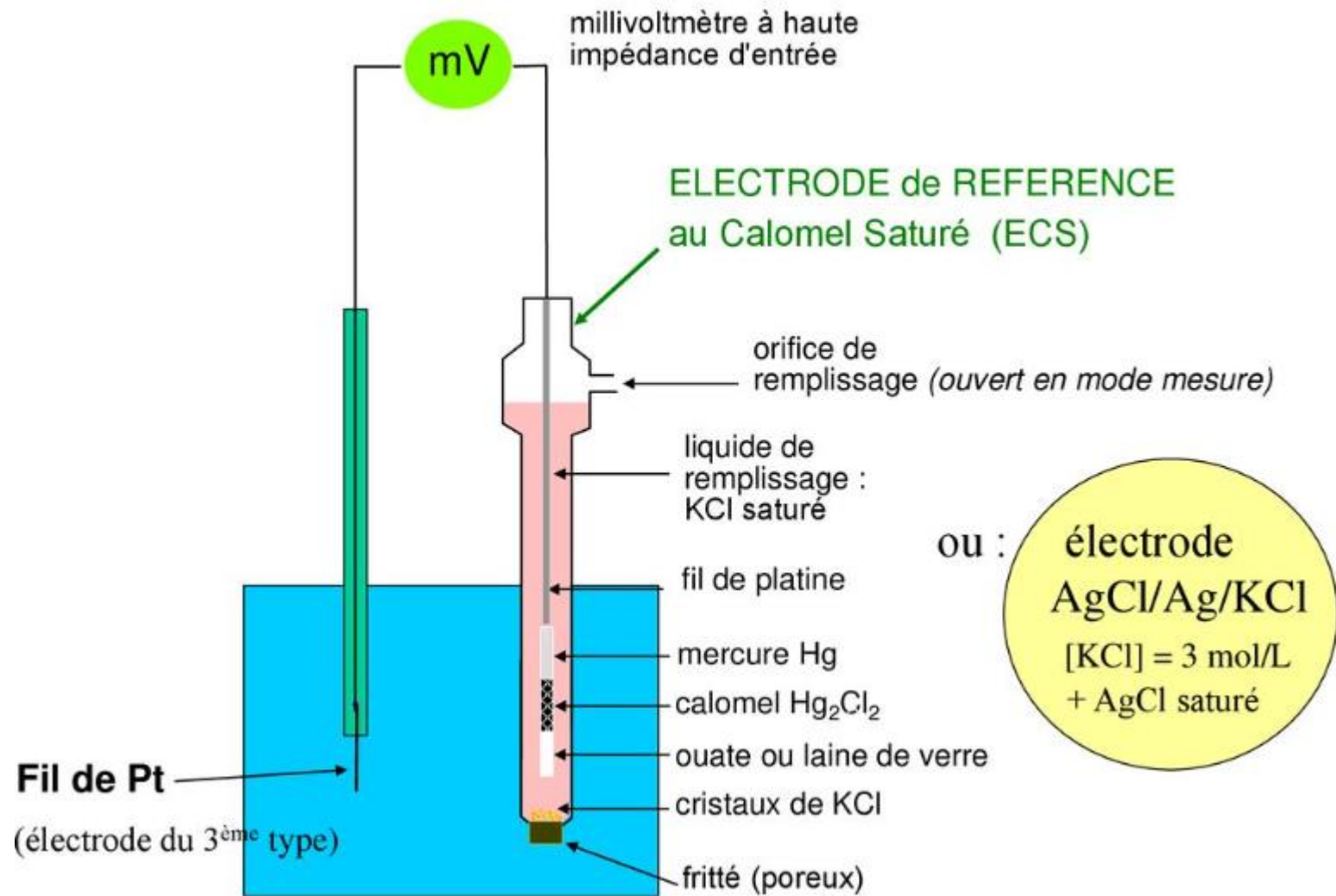
☑ Conditions de validité de la mesure de ΔE

⇒ Vitesse d'échanges d'e- avec solutés >> vitesses de diffusion des espèces : systèmes électrochimiques rapides

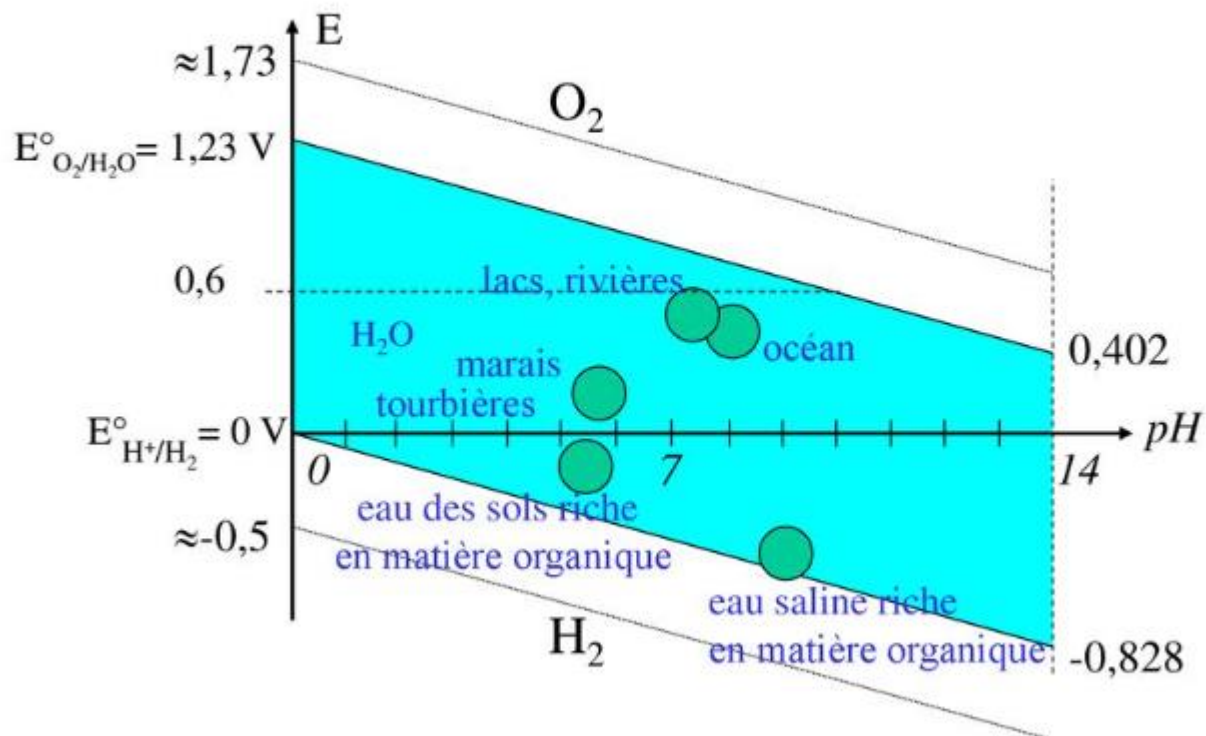
⇒ Concentrations en oxydants et réducteurs assez élevées ≥ 1 mM

⇒ Equilibre redox atteint en solution

Mesure du pe (E ou ORP Oxydo-Reduction Potential)



Domaines des eaux naturelles



☑ Cas des systèmes rapides :

- ⇒ Exemples : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$; $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}/\text{Cu}$; $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$
- ⇒ Valeur de ΔE d'équilibre rapidement atteinte
- ⇒ Analyse quantitative et en accord avec les grandeurs thermodynamiques

☑ Cas des systèmes lents :

- ⇒ Exemples : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (stabilité redox de l'eau); $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-/\text{N}_2/\text{N-organique}$; $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}/\text{H}_2\text{S}$; $\text{CH}_4/ <\text{CH}_2\text{O}>/\text{CO}_2$
- ⇒ ΔE équilibre long à s'établir, valeurs peu reproductibles, mauvais accord avec la thermodynamique
- ⇒ **Réactions redox souvent lentes : systèmes hors équilibre**

● Conclusion :

- Importance des processus d'oxydoréduction dans l'environnement
- Deux formalismes = deux échelles proportionnelles
 - $p\varepsilon$ ou $E(V/ENH)$
 - $p\varepsilon = (2,3RT/F) = E/0,058$ à 25°C
 - $E(V/ENH)$ mesuré ou estimé expérimentalement
- Réactions catalysées par les microorganismes
- Prise en considération de la cinétique des processus redox