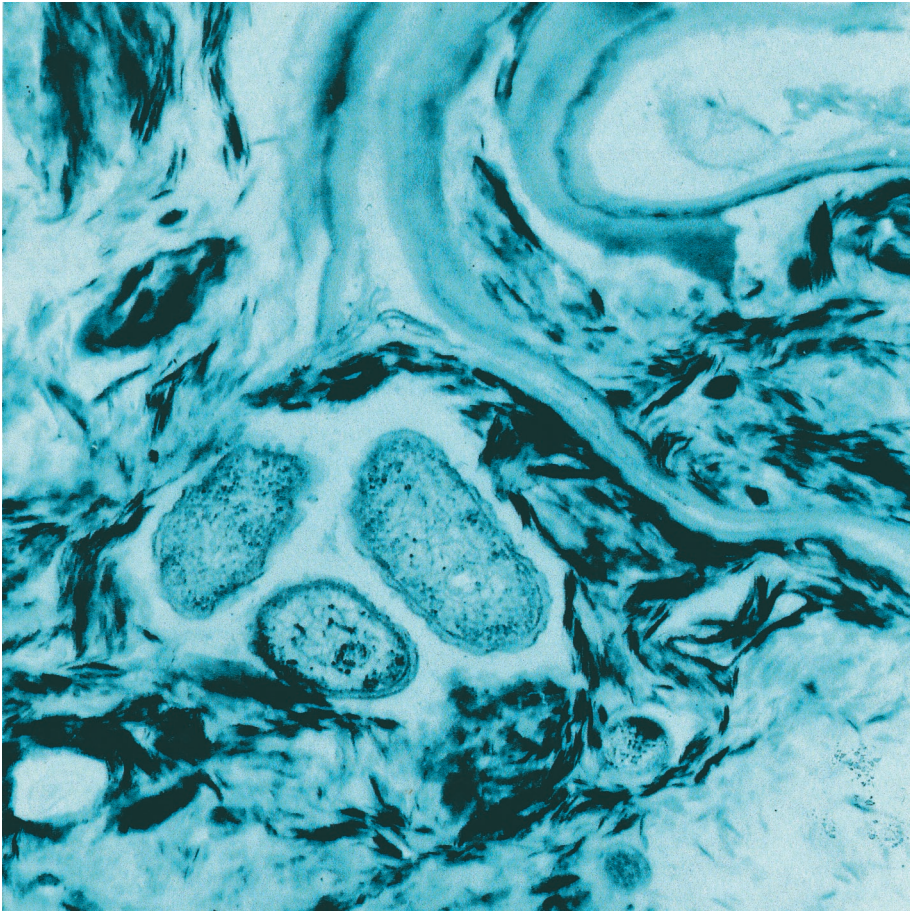


Synthèses

Principes de chimie redox en écologie microbienne

Alejandro Pidello



éditions
Quæ

Principes de chimie redox en écologie microbienne

Alejandro Pidello

Traduction de Robert Lensi et Lucile J. Monrozier

Éditions Quae
RD10, 78026 Versailles Cedex

Collection Synthèses

La symbiose mycorhizienne
Une association entre les plantes et les champignons
Jean Garbaye
2013, 280 p.

Les sols et leurs structures
Observations à différentes échelles
D. Baize, O. Duval, G. Richard, coord.
2013, 264 p.

S'adapter au changement climatique
Agriculture, écosystèmes et territoires
J.-F. Soussana, coord.
2013, 296 p.

Le virus du Nil occidental
D.J. Bicout, coord.
2013, 242 p.

Les milieux rupicoles
Les enjeux de la conservation des sols rocheux
P. Pech
2013, 168 p.

Flores protectrices pour la conservation des aliments
M. Zagorec, S. Christieans
2013, 160 p.

Table des matières

Avant-propos	5
Introduction	7
Chapitre 1. Notions de base, définitions et concepts	9
Chimie redox	9
Nombre d'oxydation	10
Réactions redox	14
Dismutation	16
Balance d'électrons	16
Concept d'électrons disponibles dans les systèmes microbiens	17
Chapitre 2. Bases de thermodynamique	27
Potentiel d'électrode et pile électrochimique productrice d'énergie électrique	27
Intensité redox et équation de Nernst	34
Eh et le concept de p_e	37
Influence du pH	38
L'eau, réducteur et oxydant	41
Diagrammes potentiel – pH	43
Capacité redox	47
Chapitre 3. Micro-organismes et systèmes redox	49
Écologie des micro-organismes et écosystème redox	49
Micro-organismes et chimie redox de la biosphère : environnements aérobies et anaérobies	52
Réactions assimilatives et dissimilatives	53
Intensité et capacité redox dans les systèmes biologiques	57
Utilisation des techniques électrochimiques	70
Tactisme redox	80
Systèmes bio-électrochimiques	81
Chapitre 4. Phénomènes d'oxydo-réduction dans la nature	85
Introduction	85
L'oxygène dans l'eau	86
Le système carbone	88
Le système azote	104

Le système fer et manganèse	106
Les surfaces naturelles	109
Le corps animal	117
Conclusion	134
Références bibliographiques	135

Avant-propos

*Savoir qu'un phénomène est présent ou qu'il existe ne suffit pas,
il faut savoir pourquoi il est présent ou pourquoi il existe*

M. Tschapek

L'objectif principal de cet ouvrage est de sensibiliser le lecteur au domaine de l'écologie des micro-organismes dans ses aspects relatifs aux réactions chimiques qui impliquent des transferts d'électrons (e^-) ou, en d'autres termes, les réactions chimiques de réduction-oxydation (redox). Ce champ de la biologie a connu, ces dernières années, un essor spectaculaire. Ses développements fondamentaux ou appliqués couvrent presque toutes les thématiques de l'étude du vivant : la durabilité des biosystèmes, la santé animale ou humaine ou la contamination de la biosphère soumise aux activités anthropiques.

L'écologie microbienne a pour objet l'étude des interrelations entre les micro-organismes et les composantes de l'écosystème où ils vivent. Un écosystème est un système limité dans l'espace, constitué par l'ensemble des communautés d'êtres vivants qui l'occupent et par l'ensemble des conditions énergétiques, physiques, chimiques et biologiques qui règnent à proximité immédiate des organismes.

Dans ce livre, les micro-organismes occupent une position dominante, en quelque sorte hiérarchique, par rapport aux réactions redox dans les écosystèmes. Deux faits principaux expliquent les raisons d'une telle hiérarchisation. D'une part, la disponibilité et les modalités de transfert des e^- sont parmi les principales variables qui définissent les caractéristiques et la diversité de la chimie et de la biochimie des systèmes vivants. D'autre part, les micro-organismes sont probablement la composante la plus importante dans la détermination du *statut redox* dans les écosystèmes ; en d'autres termes, ils influent sur l'ensemble des circonstances et des conditions particulières qui régulent l'*état redox*. Ce dernier est la variable qui définit, pour un système donné, la disponibilité des e^- (facteur de capacité redox) et le fait que cette quantité d' e^- se déplace dans le système (facteur d'intensité ou potentiel redox).

Un livre de petite taille doit être sélectif. Dans le cas présent, ceci s'avère particulièrement complexe. En effet, il est nécessaire de relier des aspects appartenant à des disciplines dont les vastes bases conceptuelles peuvent rendre l'exercice difficile. Néanmoins, j'ai décidé d'affronter ce risque de façon relativement simple. J'ai utilisé une stratégie de rédaction équivalente aux cours magistraux que j'ai délivrés aux étudiants pendant d'assez nombreuses années, en particulier pour développer les aspects théoriques de la chimie redox, c'est-à-dire en essayant de réduire la formulation mathématique au minimum indispensable. J'ai toujours tenté de présenter les notions fondamentales par le biais de démarches explicatives plutôt que descriptives, dans le but de mettre en évidence presque naturellement les interrelations au

niveau systémique. Indépendamment du caractère intellectuellement stimulant de cette manière de voir, je pense qu'elle permet sans aucun doute une relation directe avec les études expérimentales. L'utilisation de l'ensemble des outils analytiques disponibles permet alors d'obtenir des informations dans ce champ de connaissance, en faisant appel au développement et à la stimulation des capacités à développer des modèles conceptuels aptes à expliquer le fonctionnement des systèmes naturels.

Il me faut ajouter que j'ai toujours ressenti une prédilection pour les petits livres qui sont probablement les livres qui m'ont le plus marqué. En ce qui concerne les sujets chimiques, je n'oublierai jamais l'effet considérable que produisit sur mon jeune cerveau la lecture de *Qu'est-ce que la vie ?* d'Erwin Schrödinger (1946), ou *L'univers des sept éléments* de M. Vassiliev et K. Stanioukovitch (1960). Un peu plus tard, j'ai vécu en compagnie constante du petit livre *Thermodynamique chimique* de D.H. Everett (1964).

J'ai une très grande reconnaissance vis-à-vis de personnes qui m'ont guidé au travers de mes inquiétudes initiales : Anibal Merzari (†) (Universidad de Buenos Aires, Argentine), Néliida Giambiaggi (Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, Buenos Aires, Argentine), Lillian Frioni (Universidad de la Republica, Uruguay), Rodolfo Puche (Universidad Nacional de Rosario, Argentine), et plus tard, Gabriel Favelukes (Universidad Nacional de La Plata, Argentine) et Ramon Rosell (Universidad Nacional del Sur, Argentine).

J'ai une dette très importante vis-à-vis de mes maîtres et collègues du CNRS et de l'université de Nancy (France), en particulier pour Yvon Dommergues (†) qui a dirigé avec Jacques Balandreau mes premiers pas dans le monde spectaculaire des scénarios microbiens naturels, et pour L. Jocteur Monrozier dont les opinions et les travaux sur la chimie de l'azote et du carbone organique dans les environnements microbiens m'ont influencé et m'influencent encore profondément.

J'ai aussi une dette considérable vis-à-vis de mes amis et collègues français, Robert Lensi, Chantal Lescure et Bernard Montuelle, avec qui j'ai partagé de nombreux moments extraordinaires aussi bien dans le laboratoire d'Écologie microbienne (CNRS, Université Lyon 1) et au laboratoire d'Écodynamique des sédiments à Irstea (précédemment Cemagref) de Lyon. Cette dette amicale s'étend également à Thierry Heulin (CEA, Cadarache) et Hélène Cérémonie (CNRS, École centrale de Lyon, Ecully).

Je remercie particulièrement ceux qui m'ont accompagné depuis le début dans le laboratoire Química Biológica de la F.C.V., Universidad Nacional de Rosario, Hugo Faienza (notamment pour les commentaires pertinents sur l'enseignement de la chimie redox, et ses intelligentes suggestions sur ce texte), Victor Cortés, Ana Smacchia, Elda Perotti. Ces derniers et ceux qui ont suivi ainsi que la Carrera del Investigador Científico et le Consejo de Investigaciones de la Universidad Nacional de Rosario ont rendu possible la réalisation de ce livre.

En addition à l'édition originale, il m'est agréable de remercier les traducteurs bénévoles, mes collègues et amis écologistes microbiens, Robert Lensi, directeur de recherche au CNRS (dont l'espagnol est la langue maternelle) et Lucile J. Monrozier, chercheur (retraîtée) au CNRS (dont l'électrochimie est une des spécialités), qui ont proposé et réalisé, en plus de leurs obligations, la traduction d'espagnol en français.

Je remercie également le professeur J.L. Dandurand pour son investissement dans la révision finale de cet ouvrage.

Introduction

Les micro-organismes ont créé et créent les conditions d'habitabilité de la planète ; ils ont généré et continuent à contribuer à la diversité des scénarios biotiques présentés par la planète Terre. Néanmoins, dans l'imaginaire populaire les micro-organismes font peur. Cette idée, relativement ancienne, s'est renforcée à partir de faits qui mettaient les micro-organismes en relation directe avec un nombre considérable d'effets nocifs pour l'humanité : nombre d'entre eux sont la cause de maladies pour les animaux et pour les plantes cultivées (micro-organismes pathogènes), sont responsables de la détérioration des aliments, de contamination des habitations et des outils nécessaires au développement des activités humaines. De plus, leur diversité est également facteur de peur. Ainsi les micro-organismes pathogènes se répartissent en quatre groupes : les bactéries, les champignons ou fonges, les protozoaires et les virus (on n'en trouve ni dans les *Archae*, ni dans les algues). D'autre part, si les progrès réalisés par la science à partir du XIX^e siècle ont réduit significativement la morbidité et la mortalité dues à de nombreux agents microbiens pathogènes, la lutte de l'humanité contre ces organismes est loin d'être terminée. Par exemple, l'infection par le virus de l'immunodéficience humaine (VIH), identifié pour la première fois en 1981, fut la cause d'une pandémie, toujours active de nos jours, qui affecte 33 millions d'humains et dont on estime qu'elle a provoqué la mort de plus de 15 millions de personnes. Ces effets nocifs qui nous ont affectés et qui nous affectent encore en tant qu'espèce, ont en réalité à voir avec un fait qui, en tant que postulat biologique, cause plus que de la peur, de la terreur : les micro-organismes sont partout dans toutes les parties de la biosphère. En parallèle avec des effets pour nous indésirables, les micro-organismes ont eu, ont et auront des effets très positifs pour la biosphère, incluant le développement de l'espèce humaine. Les effets bénéfiques des micro-organismes dérivent, à l'instar des effets indésirables déjà évoqués, de leur diversité métabolique qui leur permet de récupérer de l'énergie et de croître en utilisant une quantité incroyable de composés chimiques, y compris les plus inattendus. On peut également noter leur capacité à coloniser une pluralité d'environnements, à s'adapter aux variations de ces environnements et à s'associer avec des plantes et des animaux.

Dans ce livre, j'ai privilégié la problématique du fonctionnement des micro-organismes en relation avec les réactions chimiques au travers desquelles se cèdent ou s'acceptent des électrons (e^-), réactions dites de réduction-oxydation (réactions redox). Les mécanismes fondamentaux de cette relation bilatérale agissent de la même manière dans les scénarios les plus divers. Cela signifie qu'ils fonctionnent en accord avec les lois fondamentales de la thermodynamique et de la bioénergétique. Ce livre traite donc d'analyse (avec les outils conceptuels de ces disciplines) de l'impact des micro-organismes qui vivent dans les environnements naturels sur les réactions redox, et de l'impact de ces réactions sur le fonctionnement des micro-organismes eux-mêmes et de leurs environnements.

Chapitre 1

Notions de base, définitions et concepts

► Chimie redox

Les réactions chimiques au cours desquelles se transfèrent des électrons (e^-) ont une importance à la fois pratique et fondamentale. Aussi bien dans les environnements naturels que les systèmes industriels, ces réactions occupent une place prépondérante.

Dans la nature (incluant des processus technologiques conduits par l'homme), l'oxygène joue un rôle important car il intervient dans des réactions productrices d'énergie telle que la combustion du carbone organique. Dans ce processus, l'oxygène moléculaire (O_2 ; état d'oxydation 0) gagne des e^- ce qui aboutit à la formation d'un oxyde très commun, l'eau (H_2O ; état d'oxydation de l'oxygène égal à -2). Les e^- gagnés par l'oxygène proviennent du composé carboné (glucose par exemple) : le composé organique, ayant perdu des e^- , change aussi d'état d'oxydation. La réaction globale de combustion du glucose peut s'écrire de la manière suivante (l'énergie étant exprimée en Joules¹) :



Alors que dans un processus de combustion technique cette réaction se déroule telle qu'elle est écrite ci-dessus, dans les organismes vivants la réaction se déroule en quatre étapes :

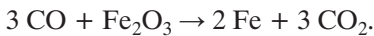
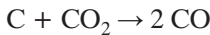
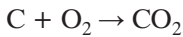
- la glycolyse, qui transforme le glucose en 2 molécules de pyruvate ($CH_3-CO-COO^-$);
- la décarboxylation oxydative de 2 molécules de pyruvate qui produit 2 molécules de CO_2 et 2 molécules d'acetylCoA ;
- le cycle de l'acide citrique qui transforme successivement les 2 molécules d'acetylCoA en 4 molécules de CO_2 ;
- la chaîne respiratoire dans laquelle O_2 est réduit (gagne des e^-) et produit H_2O .

Dans la photosynthèse, qui se situe au premier rang des cycles de la biosphère, la réaction globale inverse se produit grâce à l'énergie solaire et l' O_2 se recycle.

1. Le Joule (J) dans le système SI (système international d'unités) représente l'unité de travail et d'énergie. Il équivaut à 0,2388 calories et à 10^7 ergs.

D'autre part, l'accumulation de CO_2 , qui est une molécule extrêmement stable, est à l'origine de problèmes de réchauffement de l'atmosphère (phénomène généré par les gaz à effet de serre) et, au travers de ce processus le CO_2 est une cause importante de modification des équilibres écologiques de la planète.

Dans les grands cycles industriels, la production d'énergie thermique repose sur des réactions redox qui, dans de nombreux cas, conduisent à la libération de CO_2 . Un exemple serait la première étape de la sidérurgie qui fournit énergie et dioxyde de carbone nécessaires pour les étapes ci-dessous :



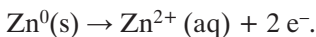
Les sols représentent d'autres sources de gaz à effet de serre, tels que la vapeur d'eau, CH_4 et N_2O . Les mécanismes impliqués, essentiellement catalysés par les micro-organismes, sont régulés par la disponibilité de trois facteurs majeurs : O_2 , NO_3^- et carbone organique, qui interagissent de façon complexe au travers de mécanismes redox.

►► Nombre d'oxydation

L' O_2 et le carbone, en intervenant de manière conjointe dans le processus de combustion, changent d'état d'oxydation, ce qu'on exprime par un changement du nombre d'oxydation.

Le nombre d'oxydation caractérise l'état d'oxydation d'un élément dans un composé déterminé et est le reflet d'une propriété des atomes nommée *électronégativité* (encadré 1.1). Le nombre d'oxydation est un nombre, positif ou négatif, qui indique la quantité d' e^- perdus ou gagnés par l'élément (élément réducteur ou oxydant, respectivement) dans un composé donné par rapport à l'atome neutre. Autrement dit c'est une mesure du contrôle que possède l'atome en question sur les e^- , comparé avec l'atome dans l'état élémentaire. Le signe indique si le contrôle a augmenté (négatif) ou diminué (positif).

Sa valeur indique le nombre des e^- mis en jeu. Le nombre d'oxydation se représente par un exposant à côté du symbole de l'élément ou de l'ion. Les atomes neutres sans liaison ont un nombre d'oxydation égal à 0 par définition. Les ions monoatomiques ont un nombre d'oxydation égal à la valeur algébrique de leur charge ionique comme par exemple :



Le nombre d'oxydation d'un élément constitutif d'une molécule peut être calculé indirectement à partir de sa formule générale. Pour cela on utilise (i) le nombre d'oxydation de l'*hydrogène* qui, dans tous les composés, excepté dans les hydrures métalliques², est égal à + 1 et (ii) celui de l'*oxygène* qui, dans tous les composés, exceptés les peroxydes et les super-oxydes³, est égal à - 2.

2. Le nombre d'oxydation de l'hydrogène dans les hydrures métalliques est - 1 (exemple: Li^+H^-)

3. Le nombre d'oxydation de l'oxygène dans les peroxydes est - 1 (exemple : le peroxyde de baryum (O_2)⁻² Ba^{+2}) et de - 1 et 0 dans les superoxydes.

Encadré 1.1. L'électronégativité

L'électronégativité est une mesure de la tendance de l'atome, inclus dans une molécule stable, à attirer les e^- impliqués dans une liaison. Les valeurs numériques de l'électronégativité (qui sont incluses normalement dans les versions du tableau périodique des éléments) ont été calculées par Linus Pauling à partir des énergies de dissociation des liaisons chimiques covalentes et des énergies d'ionisation. L'électronégativité augmente dans le tableau périodique de la gauche vers la droite et de bas en haut, comme l'indique la représentation simplifiée suivante :

H				
2,1				
Li	C	N	O	F
1,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Si	P	S	Cl
0,9	1,8	2,1	2,5	3,0
Br				
2,8				
I				
2,5				

On considère également que les métaux alcalins dans tous les composés ont un nombre d'oxydation égal à + 1, et les éléments alcalino-terreux un nombre d'oxydation égal à + 2. La somme des nombres d'oxydation de tous les éléments constitutifs est égale à 0 pour les composés neutres, ou égale à la charge de l'ion pour les espèces ioniques. Le nombre d'oxydation de tous les autres éléments dans un composé donné se calcule par différence. Par exemple, le nombre d'oxydation du carbone (C) dans Na_2CO_3 , en prenant en compte les règles énoncées, se calcule de la manière suivante : Na^+ correspond à une valeur de + 1 et chaque O à une valeur de - 2. De ce fait, le nombre d'oxydation du C sera de + 4, puisque l'état d'oxydation global du composé doit être égal à 0 et que les éléments auxquels est lié le carbone présentent un nombre d'oxydation de $(3 \times - 2)$ pour l'oxygène et de $(2 \times + 1)$ pour le sodium, soit une somme égale à - 4.

Dans un composé covalent de structure connue, le nombre d'oxydation de chaque atome est la charge permanente dudit atome, quand chaque paire d' e^- partagée est assignée au plus électronégatif des deux atomes qui sont en liaison. Un même atome peut donc avoir un nombre d'oxydation très différent selon le composé considéré : par exemple le carbone du CO_2 a un nombre d'oxydation de + 4 alors que dans l'acide méthanoïque (acide formique) HCOOH la valeur est de + 2, et de - 4 dans CH_4 .

Si cette manière de calculer le nombre d'oxydation est pratique, elle peut néanmoins conduire à des résultats erronés. Dans une molécule polycarbonée, les différents atomes de C ne se trouvent généralement pas dans le même état d'oxydation. En appliquant à cette situation les règles énoncées pour calculer le nombre d'oxydation, on obtient une valeur moyenne qui ne reflète pas la situation réelle de chaque atome de carbone dans les différentes parties de la molécule. Le tableau 1.1 montre

l'échelle de variation que présente le carbone lorsqu'il constitue certains groupes fonctionnels simples sans tenir compte du reste de la molécule. Néanmoins, pour certains calculs, la valeur moyenne est utile (comparaison de l'aptitude de différents substrats à produire de la biomasse microbienne par exemple, tableau 1.2).

Tableau 1.1. Nombre d'oxydation du carbone selon le groupe fonctionnel dans lequel il est intégré.

- 3	- 2	- 1	0	+ 1	+ 2	+ 3
R-CH ₃	RR'-CH ₂	R-CH ₂ OH	RR'-CHOH	R-CHO	RR'-CO	R-COOH
		RR'R''-CH		RR'R''-COH		

R : représente le reste du squelette carboné.

Tableau 1.2. Valeurs du nombre d'oxydation de différents composés carbonés qui peuvent être utilisés par les cellules microbiennes comme sources de carbone (synthèse de biomasse) ou d'énergie.

Composé	Formule moléculaire	$[(+ 1) \times n H] + [(- 2) \times m O]$	Nombre d'oxydation par atome de carbone (valeur moyenne)
Méthanol	CH ₄ O	$[(+ 1) \times 4] + [(- 2) \times 1] = + 2$	$- 2/1 = - 2$
Éthanol	C ₂ H ₆ O	$[(+ 1) \times 6] + [(- 2) \times 1] = + 4$	$- 4/2 = - 2$
Formaldéhyde	HCHO	$[(+ 1) \times 2] + [(- 2) \times 1] = 0$	0
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	$[(+ 1) \times 12] + [(- 2) \times 6] = 0$	0
Acide Pyruvique	C ₃ H ₄ O ₃	$[(+ 1) \times 4] + [(- 2) \times 3] = - 2$	$+ 2/3 = + 0,66$
Acide Succinique	C ₄ H ₆ O ₄	$[(+ 1) \times 6] + [(- 2) \times 4] = - 2$	$+ 2/4 = + 0,5$
Acide Malique	C ₄ H ₆ O ₅	$[(+ 1) \times 6] + [(- 2) \times 5] = - 4$	$+ 4/4 = + 1$
Acide Citrique	C ₆ H ₈ O ₇	$[(+ 1) \times 8] + [(- 2) \times 7] = - 6$	$+ 6/6 = + 1$

Le concept d'*e⁻ disponibles* a été développé en premier lieu par Mayberry, Prochzka et Payne (Mayberry *et al.*, 1967). Le nombre d'équivalents (ou moles) (encadré 1.2) de *e⁻ disponibles* est une valeur quantitative qui informe sur le contenu en énergie des substrats et peut être utilisée pour exprimer le rendement énergétique de la croissance de la biomasse, pour étudier des processus de transfert de *e⁻*, soit à l'échelle cellulaire soit à l'échelle de la biosphère, ou dans des études sur la biodégradation de composés xénobiotiques. Conceptuellement proche du nombre d'oxydation, il informe sur le niveau de réduction de chaque atome de carbone dans une molécule déterminée (encadré 1.3).

Si on considère une molécule polycarbonée (relativement simple comme un saccharide ou un phénol, ou de grande complexité comme les acides humiques), les processus de réduction ou d'oxydation vont être centrés dans les parties les plus vulnérables de la molécule. C'est-à-dire sur les groupes fonctionnels présents qui soient les plus aptes à recevoir ou donner *e⁻* : dans un milieu réducteur, recevront les *e⁻* les groupes qui présentent les numéros d'oxydation les plus élevés donc les groupes où il y a le moins d'*e⁻ disponibles*.

Encadré 1.2. Équivalent chimique

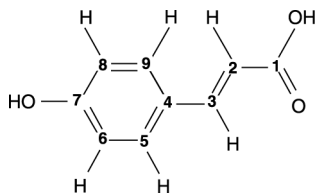
En général, l'utilisation du concept d'équivalent chimique est déconseillée. Il est néanmoins employé tant dans des articles scientifiques que dans des textes universitaires récents. Dans les réactions redox, un équivalent est une mole d' e^- . En partant du concept que la masse molaire d'un atome, d'une molécule ou d'un ion est la masse d'une mole d'atome (ou d'une mole de molécule ou d'une mole d'ion), la masse équivalente est la masse de substance (gramme) qui contient ou génère une mole d' e^- . En accord avec ce qui a été dit par Brito Evora (2006), on peut comprendre que le concept d'équivalent e^- constitue une alternative qui s'avère utile dans certaines procédures de calculs chimiques, comme les réactions redox et acide-base, et particulièrement pour visualiser, probablement de manière plus intuitive qu'à travers les réactions molaires, certains exemples qui sont présentés p. 19 (Cupples *et al.*, 2005 ; D'Hondt *et al.*, 2002 ; Eroshin, 1977 ; Freedman *et al.*, 2004 ; Harvey, 2002 ; Riondet *et al.*, 2000 ; Rubinson et Rubinson 2000 ; Scott et Ludwig, 2004).

Encadré 1.3. Calcul du nombre d'électrons disponibles dans une molécule

Le nombre d' e^- disponibles par atome (γ) ou la quantité (gramme) de carbone peut se calculer en appliquant la formule suivante : $\gamma = 4 + m - 2l$, où m et l correspondent au nombre d'atomes d'hydrogène et d'oxygène respectivement, qui accompagnent chaque atome de carbone. La valeur 4 se réfère au nombre d' e^- disponibles par atome de carbone (Eroshin, 1977). Pour obtenir la quantité d'équivalent ou de moles d' e^- disponibles par gramme de composé, on divise γ par la masse de carbone contenue dans la molécule (quantité d'atomes de C \times 12 g, 12 g étant la masse atomique du carbone).

Exemple : calcul de la quantité d'équivalents (ou moles) d' e^- disponibles de l'acide p-coumarique par gramme de C et par masse de C dans une mole.

9 \times masse de C dans une mole \rightarrow 108,09 g
 108,09 g C \rightarrow 38 équiv. e^-



$$\begin{aligned} \gamma_1 &= 4 + 1 - (2 \times 2) = 1 \\ \gamma_2 &= 4 + 1 - (2 \times 0) = 5 \\ \gamma_3 &= 4 + 1 - (2 \times 0) = 5 \\ \gamma_4 &= 4 + 0 - (2 \times 0) = 4 \\ \gamma_5 &= 4 + 1 - (2 \times 0) = 5 \\ \gamma_6 &= 4 + 1 - (2 \times 0) = 5 \\ \gamma_7 &= 4 + 1 - (2 \times 1) = 3 \\ \gamma_8 &= 4 + 1 - (2 \times 0) = 5 \\ \gamma_9 &= 4 + 1 - (2 \times 0) = 5 \end{aligned}$$

équiv. de e^- : 38

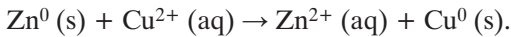
D'où :

1 g C \rightarrow 0,351 équiv. e^-

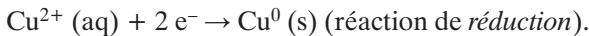
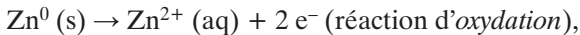
12 g C (masse de C dans 1 mole) \rightarrow 4,21 équiv. e^-

► Réactions redox

La réaction de réduction-oxydation (redox) est une réaction chimique dans laquelle se produit un transfert d' e^- depuis une espèce chimique⁴ vers une autre et qui résulte en un changement d'état d'oxydation. Les e^- sont des particules fondamentales qui n'existent pas en conditions normales à l'état libre⁵. Pour cette raison, ni la réduction ni l'oxydation ne peuvent se réaliser de manière individuelle, les deux réactions partielles interviennent toujours simultanément, on dit qu'elles sont couplées. La réduction utilise les e^- produits par l'oxydation. Analysons un exemple :



Le zinc est oxydé puisque son niveau d'oxydation change de 0 à + 2 (c'est l'espèce qui joue comme réducteur dans cette réaction, c'est-à-dire qui cède e^-). Le cuivre est réduit puisque son état d'oxydation passe de + 2 à 0 (c'est l'espèce qui joue comme oxydant dans cette réaction, c'est-à-dire qui gagne e^-). Toutes les réactions redox peuvent se séparer en deux semi-réactions ; une réaction dans laquelle le réducteur s'oxyde et l'autre dans laquelle l'oxydant se réduit. En utilisant le même exemple que précédemment nous avons :

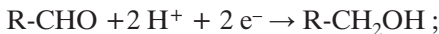


Dans la chimie de nombreux composés, l'oxydation se traduit parfois par une perte d'hydrogène et/ou une incorporation d'oxygène dans la molécule, et la réduction correspond dans de nombreux cas à un enrichissement en hydrogène et/ou une perte d'oxygène. Exemples :

– réaction d'oxydation de la fonction alcool primaire en acide carboxylique



– réaction de réduction de la fonction aldéhyde en alcool primaire



– réduction du groupe quinonique en anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS)⁶ (figure 1.1).

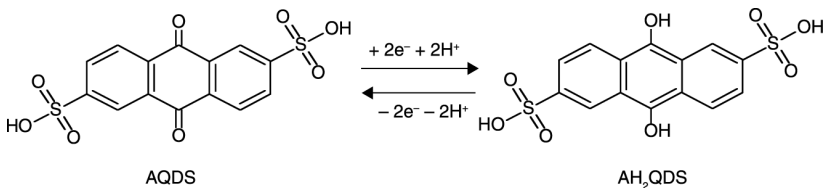


Figure 1.1. Réduction de l'anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS).

4. Une *espèce chimique* est une entité chimique, comme un atome particulier, un ion ou une molécule.

5. Bien que les e^- libres n'existent pas en solution aqueuse, la quantité d' e^- disponibles (qui parfois est appelée activité virtuelle d' e^-) peut se quantifier en utilisant l'expression $p_e = -\log$ (l'activité de e^-), qui se définit de manière analogue au pH qui est discutée p. 37.

6. Les quinones jouent un rôle important dans les organismes vivants (par exemple : transfert d' e^- dans la photosynthèse ou dans la vitamine K) et sont utilisées dans une large gamme de procédés industriels. Majoritairement elles sont représentées par des benzoquinones, naphthoquinones et anthraquinones. Une caractéristique importante est leur aptitude à jouer réversiblement dans les processus redox (voir p. 44 et 93).

Tableau 1.3. Mécanismes électrochimiques impliqués dans des réactions chimiques. D'après Mabbott, 1983.

I Transfert réversible d'e ⁻ , sans complication chimique	$O + n e^- \leftrightarrow R$
II Transfert réversible d'e ⁻ , suivi d'une réaction chimique réversible (mécanisme RErRQr)*	$O + n e^- \leftrightarrow R$ $R \leftrightarrow Z$
III Transfert réversible d'e ⁻ , suivi d'une réaction chimique (mécanisme RErRQirr)	$O + n e^- \leftrightarrow R$ $R \rightarrow Z$
IV Réaction chimique réversible précédant un transfert réversible d'e ⁻ (mécanisme RQRREr)	$Z \leftrightarrow O$ $O + n e^- \leftrightarrow R$
V Réaction chimique réversible précédant un transfert irréversible d'e ⁻ (mécanisme RQRREirr)	$Z \leftrightarrow O$ $O + n e^- \rightarrow R$
VI Transfert réversible d'e ⁻ , suivi d'une régénération irréversible du matériel de départ (mécanisme catalytique)	$O + n e^- \leftrightarrow R$ $R + Z \rightarrow O$
VII Transfert irréversible d'e ⁻ , suivi d'une régénération irréversible du matériel de départ	$O + n e^- \rightarrow R$ $R + Z \rightarrow O$
VIII Transfert multiple d'e ⁻ , avec intervention d'une réaction chimique (mécanisme RERQRE)	$O + n_1 e^- \leftrightarrow R$ $R \leftrightarrow Y$ $Y + n_2 e^- \leftrightarrow Z$

*RE : réaction électrochimique ; RQ : réaction chimique.

r et irr signifient réversible et irréversible.

O : oxydant ; R : réducteur ; Z, Y : espèces impliquées dans des réactions chimiques couplées.

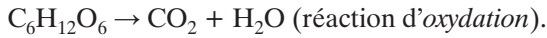
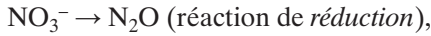
Lorsque on considère les différents champs de la chimie de manière individuelle — inorganique, coordination, organique, organo-métallique —, on observe que beaucoup de réactions différentes sont considérées comme du même type. Inversement, on considère de nombreuses réactions comme étant de différents types, alors qu'en réalité elles ont beaucoup en commun. Malheureusement, ces situations sont basées sur des conventions qui ne suivent pas toujours des règles objectives et cohérentes (Imyanitov, 1993). Néanmoins, les différentes classifications peuvent être correctes et il est normal que, dans un domaine déterminé, l'une d'entre elles soit préférée à une autre. Dans notre cas, il peut être instructif de considérer une oxydation-réduction comme une substitution nucléophile, une substitution électrophile comme un transfert anionique et un transfert de e⁻ comme une substitution⁷ de e⁻.

7. L'affinité pour les e⁻ (tendance à gagner des e⁻) d'un atome combiné est connue comme *électrophilie*, et inversement la tendance à céder des électrons se nomme *nucléophilie*. Les ions positifs (comme H⁺) sont électrophiles et les ions négatifs (comme Cl⁻) sont nucléophiles. Un composé peut être considéré comme étant la combinaison d'un radical électrophile avec un radical nucléophile et les réactions peuvent être supposées comme le produit du déplacement d'un radical électrophile ou nucléophile faible par un autre plus fort.

Exemple : l'hydrolyse du chlorure de méthyle est une réaction de substitution nucléophile où l'ion OH⁻, qui est un agent nucléophile, attaque l'extrémité positive (δ+) de la molécule polaire CH₃Cl avec celui qui partage ses e⁻, déplaçant ainsi l'ion Cl⁻.

(δ+)H : OH(δ-) + CH₃(δ+) : Cl(δ-) → CH₃ : OH + Cl⁻ : H⁺.

– Les deux semi-réactions qui interviennent dans la réaction redox s'écrivent séparément

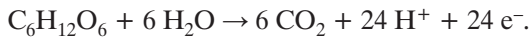
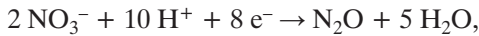


– Les deux membres de chaque semi-réaction s'équilibrent comme suit :

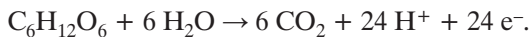
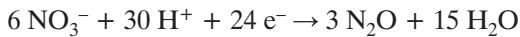
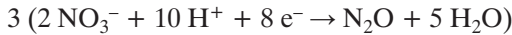
- dans une réaction acide, équilibrer O et H en utilisant H_2O et H^+ en quantité nécessaire pour équilibrer électriquement en ajoutant e^- ;

- dans une réaction basique, équilibrer O et H en utilisant H_2O et OH^- en quantité nécessaire et équilibrer électriquement en apportant e^- .

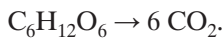
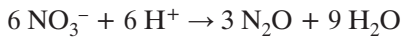
Ainsi, les semi-réactions sont les suivantes :



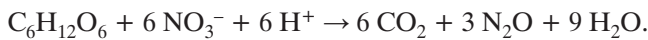
– On multiplie les semi-réactions par des facteurs appropriés de façon à ce que le nombre d' e^- associés à chaque réaction soit égal dans les deux. Dans notre cas :



– On réduit les coefficients des réactions au nombre le plus petit possible. Ainsi :



– Dans ce cas la réaction globale s'écrit de la manière suivante :



►► Concept d'électrons disponibles dans les systèmes microbiens

Identification de substrats carbonés efficaces pour maintenir une activité microbienne hétérotrophe⁹ déterminée

Le calcul du pouvoir réducteur théorique (quantité d'équivalents ou moles d' e^- disponibles) s'avère d'une grande utilité quand il s'agit de déterminer le type de substrats qui permettent une efficacité supérieure dans l'expression d'une fonction microbienne dans un écosystème donné (fixation biologique de l'azote ou dénitrification, par exemple).

9. Les micro-organismes hétérotrophes utilisent des composés organiques pour leur croissance (voir p. 53).

L'efficacité de l'expression des fonctions microbiennes se définit à la fois par une vitesse spécifique maximale dans la transformation et par une production de biomasse minimale. Le bilan des équivalents d'e⁻ permet de classer l'aptitude des différents composés carbonés pour soutenir par exemple une dénitrification efficace dans des milieux avec un fort contenu en nitrates, comme dans les stations d'épuration (Fass, 1994). Dans ce cas, le substrat carboné représente pour la bactérie dénitrifiante à la fois la source de carbone pour son matériel cellulaire et la source d'énergie. Plus la source de carbone est réduite, plus élevée est sa valeur énergétique, parce qu'elle peut transférer une quantité d'e⁻ importante *via* la chaîne respiratoire à un accepteur d'électrons déterminé (dans le cas de la dénitrification, c'est le nitrate). En conséquence, un composé comme l'acétate (état d'oxydation moyen par atome de C égal à 0) devrait générer une réduction moindre du nitrate qu'un composé comme le propionate (état d'oxydation moyen par atome de C égal à -0,66) pour un poids de carbone égal (voir exemple p. 20). Tant dans des systèmes naturels que dans des processus biotechnologiques, ces principes généraux peuvent ne pas se réaliser totalement en raison de l'existence de nombreux facteurs (qui jouent en général de manière simultanée) : entre autres, la diversité de la population microbienne fonctionnelle, ou la co-existence de voies métaboliques, qui peuvent utiliser le même substrat donneur d'électrons pour différents accepteurs.

La figure 1.2 montre, à titre d'exemple, l'impact produit par quatre sources de carbone qui possèdent différentes quantités d'équivalents e⁻ disponibles par masse molaire (glucose, acétate, malate et citrate), sur la dénitrification biologique

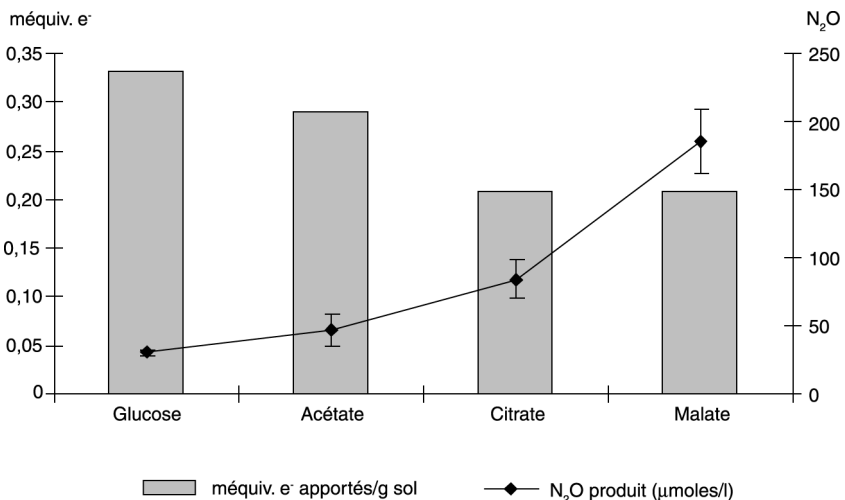


Figure 1.2. Production de N₂O en microcosmes de sol (Mollisol vertique, Casilda, Argentine) enrichis avec des sources de carbone (1 mg C/g sol) qui possèdent différentes quantités d'équivalents e⁻ par g de carbone. D'après Lescure *et al.*, 1992.