

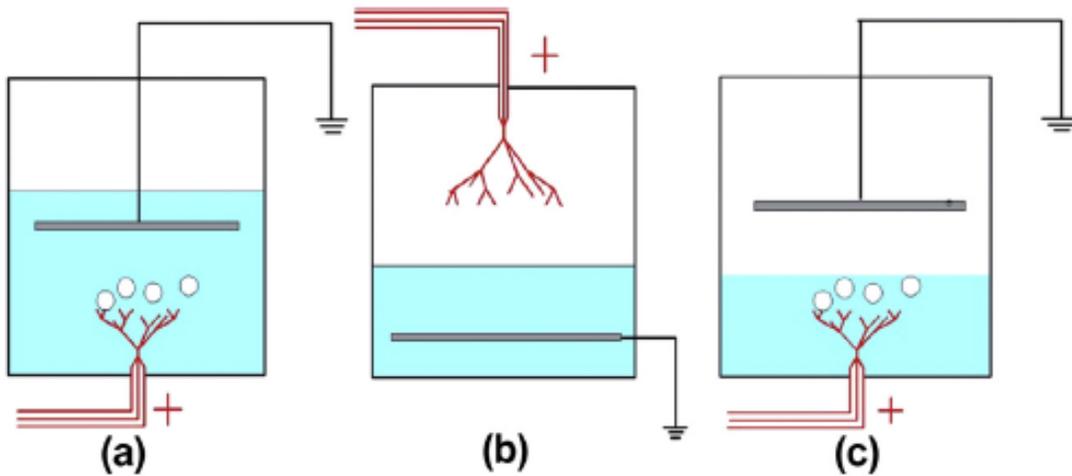
Chimie des Solutions

Pr Isabelle Lampre

Institut de Chimie Physique

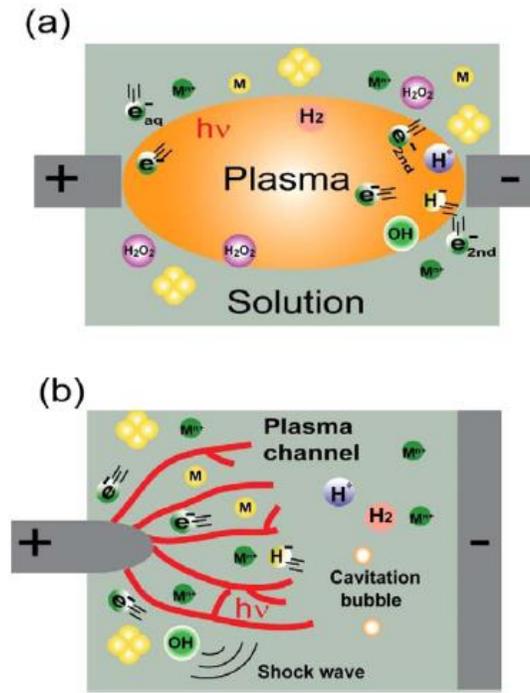
UMR 8000 CNRS / Université Paris-Saclay

- Génération des espèces en solution : différents types de décharges
 - Nature du liquide : eau, solvant organique
 - Nature du gaz : He, Ar, air...



Décharge dans le liquide

Décharge avec interface liquide-gaz



Décharge dans le liquide

B. Jiang et al. Chem. Eng. J. 236 (2014) 348

Q. Chen et al. J. Phys. D. Appl. Phys. 48 (2015) 424005

- Espèces provenant de l'ionisation et la dissociation du liquide RH
 - e^-_{solv} , RH_2^+ , R^\bullet , H^\bullet
 - Recombinaison – dimérisation : R_2 , H_2 , R^-
- Cas de l'eau : $\text{R} = \text{OH}$
 - e^-_{solv} , H_3O^+ , $\bullet\text{OH}$, H^\bullet
 - Recombinaison – dimérisation : H_2O_2 (HO_2^-), H_2 , $^- \text{OH}$
- Espèces solubilisées issues des gaz (O_2 , N_2)
 - O_2 , O^\bullet , O_3 , N^\bullet , $\bullet\text{NO}$, ...
 - $\text{O}_2^{\bullet-}$, NO_2^- (HNO_2), NO_3^- (HNO_3)

- Réactivité des espèces en solution : paramètres macroscopiques
 - Viscosité, constante diélectrique du liquide
 - pH de la solution
 - Présence de solutés, force ionique
 - Température
- Réactivité des espèces en solution : paramètres moléculaires
 - Stabilité
 - Propriétés acido-basiques
 - Propriétés d'oxydo-réduction
 - Propriétés de complexation

- Espèces provenant de l'ionisation et la dissociation du liquide RH
 - e^-_{solv} , RH_2^+ , R^\bullet , H^\bullet
 - Recombinaison – dimérisation : R_2 , H_2 , R^-
- Cas de l'eau : $\text{R} = \text{OH}$
 - e^-_{solv} , H_3O^+ , $\bullet\text{OH}$, H^\bullet
 - Recombinaison – dimérisation : H_2O_2 (HO_2^-), H_2 , $^- \text{OH}$
- Espèces solubilisées issues des gaz (O_2 , N_2)
 - O_2 , O^\bullet , O_3 , N^\bullet , $\bullet\text{NO}$, ...
 - $\text{O}_2^{\bullet-}$, NO_2^- (HNO_2), NO_3^- (HNO_3)

Principales espèces générées dans le liquide

- Espèces provenant de l'ionisation et la dissociation du liquide RH

- e^-_{solv} , RH_2^+ , R^\bullet , H^\bullet

- Recombinaison – dimérisation : R_2 , H_2 , R^-

- Cas de l'eau : $\text{R} = \text{OH}$

- e^-_{solv} , H_3O^+ , $\bullet\text{OH}$, H^\bullet

- Recombinaison – dimérisation : H_2O_2 (HO_2^-), H_2 , $^- \text{OH}$

Espèces radicalaires instables
 à courte durée de vie
 très réactives

- Espèces solubilisées issues des gaz (O_2 , N_2)

- O_2 , O^\bullet , O_3 , N^\bullet , $\bullet\text{NO}$, ...

- $\text{O}_2^{\bullet-}$, NO_2^- (HNO_2), NO_3^- (HNO_3)

Principales espèces générées dans le liquide

- Espèces provenant de l'ionisation et la dissociation du liquide RH

- e^-_{solv} , RH_2^+ , R^\bullet , H^\bullet

- Recombinaison – dimérisation : R_2 , H_2 , R^-

- Cas de l'eau : $\text{R} = \text{OH}$

- e^-_{solv} , H_3O^+ , $\bullet\text{OH}$, H^\bullet

- Recombinaison – dimérisation : H_2O_2 (HO_2^-), H_2 , $^- \text{OH}$

Espèces radicalaires instables
 à courte durée de vie
 très réactives

- Espèces solubilisées issues des gaz (O_2 , N_2)

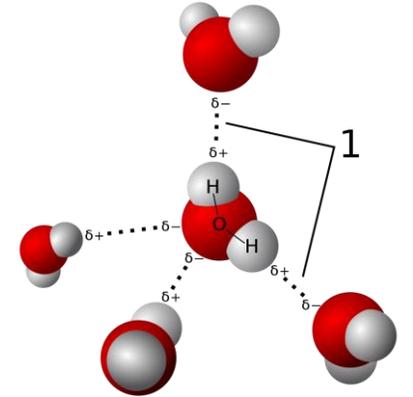
- O_2 , O^\bullet , O_3 , N^\bullet , $\bullet\text{NO}$, ...

- $\text{O}_2^{\bullet-}$, NO_2^- (HNO_2), NO_3^- (HNO_3)

Espèces stables
 à durée de vie longue
 moins réactives

- Cas de l'eau solvant
 - Propriétés physiques
 - Propriétés chimiques
- Propriétés chimiques des espèces en solution
 - Propriétés acido-basiques
 - Propriétés d'oxydo-réduction
- Réactivité et cinétique chimique
 - Vitesse de réaction – diffusion
 - Influence de la force ionique
- Réactivité des espèces avec des solutés

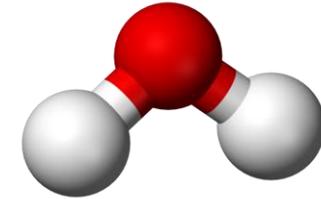
- Propriétés physiques de l'eau H₂O
 - Masse volumique : $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ à 4°C
 - Point de fusion : 0° C (273,15 K) sous 1 bar
 - Point d'ébullition : 100° C (373,15 K) sous 1 bar
 - Faible conductivité thermique : $0,604 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 - Chaleur latente d'évaporation élevée : $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 44,22 \text{ kJ mol}^{-1}$
 - Tension superficielle élevée : 72 mN/m à 20°C



- Propriétés chimiques de l'eau

- Solvant polaire et protique (donneur de H⁺)

- Moment dipolaire : 1,85 D (1 debye = 3,33 10⁻³⁰ C m)
- Constante diélectrique : $\epsilon = 78$ à 20°C
- Fort pouvoir dissociant des sels et bonne solubilisation des ions



- Caractère acide-base : composé amphotère

- $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$ K_e (autoprotolyse de l'eau)
- H₃O⁺ acide le plus fort dans l'eau et HO⁻ la base la plus forte

- Caractère redox : composé ampholyte

- $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2$
- Couples (H⁺/H_{2(g)}) : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ et (O_{2(g)}/H₂O) : $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$

- Caractère complexant : ligand monodentate

- Ex.: $\text{Cu}^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

- Théorie de Bronsted-Lowry, définitions :

- Acide : espèce susceptible de céder un proton $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$

- Base : espèces susceptible de capter un proton $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$

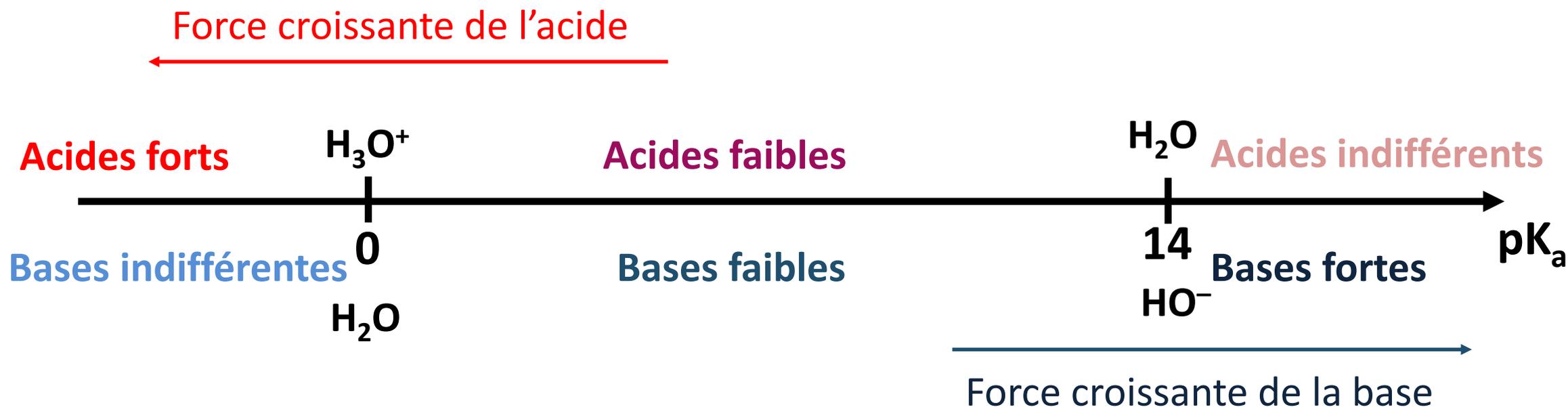
- Constante d'acidité K_a ou de basicité K_b dans l'eau :

- Couple acide/base (AH/A^-) : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = 10^{-pK_a}$
 - $pK_a = -\log K_a$

- Couple acide/base (BH^+/B) : $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + HO^-$ $K_b = \frac{[BH^+][HO^-]}{[B]} = 10^{-pK_b}$
 - $pK_b = -\log K_b$

- Pour un couple acide/base, on a : $K_a K_b = K_e = 10^{-14}$ à 25°C

- Echelle des acides et des bases dans l'eau

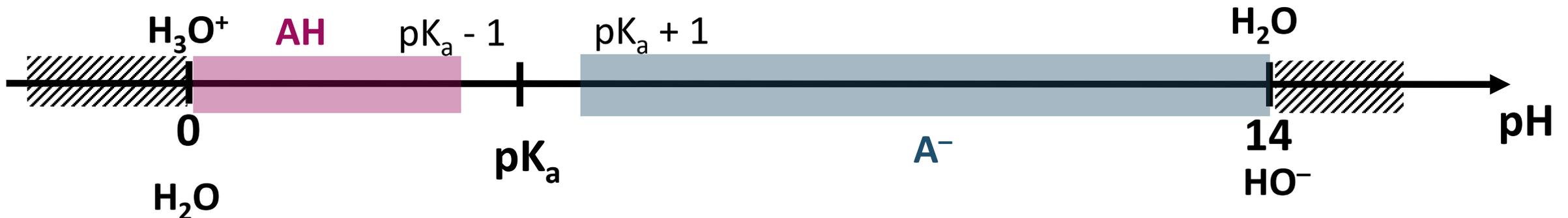


– Dans l'eau, l'acide le plus fort est H_3O^+ et la base la plus forte est HO^- .

- **Domaine de prédominance**

- Couple AH/A⁻, à l'équilibre en solution aqueuse : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$

- $\text{pH} < \text{pK}_a \Rightarrow [\text{AH}] > [\text{A}^-]$
- $\text{pH} = \text{pK}_a \Rightarrow [\text{AH}] = [\text{A}^-]$
- $\text{pH} > \text{pK}_a \Rightarrow [\text{AH}] < [\text{A}^-]$



- pH de solution aqueuse : $\text{pH} = \log [\text{H}_3\text{O}^+]$
 - Pour l'eau pure, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 7,0$
 - L'eau n'est jamais vraiment pure !
 - Eau « pure » en contact avec l'air ambiant : dissolution de $\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
 - $\text{pK}_a (\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,5$ (et $\text{pK}_a (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$)
 - Loi de Henri : $H = 3,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \Rightarrow$ pour 0,04% CO_2 dans l'air, $[\text{CO}_2(\text{aq})] \approx 1,4 \times 10^{-5} \text{ M}$ d'où $\text{pH} \approx 5,7$
 - Solution tampon : pH (quasi-)constant fixé par le pK_a d'un couple (AH/A^-) en mélange équimolaire

- Espèces acides/bases générées par plasma dans l'eau

- Ionisation de l'eau : H_3O^+ , HO^-

- Espèces issues des gaz : HNO_2 , HNO_3

- Acide nitreux / nitrite : $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{pK}_a = 3,3$

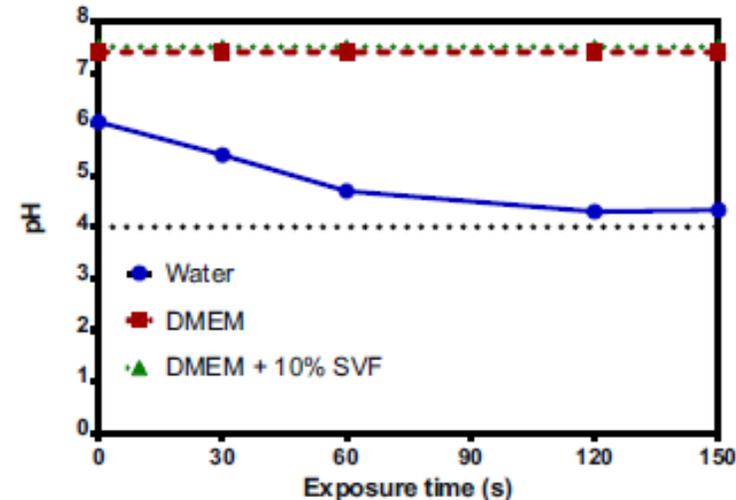
- Acide nitrique /nitrate : $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{pK}_a = -1,37$

⇒ Acidification de la solution

Ex. variation du pH après traitement plasma He en fonction du temps d'exposition

Eau \neq solutions tamponnées

J. Chauvin et al. Sci. Rep.. 7 (2017) 4562



- Définitions :

- Oxydant : espèce susceptible de capter des électrons
- Réducteur : espèce susceptible de céder des électrons



- Potentiel d'oxydo-réduction, équation de Nerst :

- Couple (Ox/Red) :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b} \right)$$

E° potentiel standard du couple Ox/Red

R constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

F constante de Faraday (96485 C mol^{-1})

a_{Ox} (a_{Red}) activité de l'oxydant (du réducteur)

$$E \approx E^\circ + \frac{0,059}{n} \ln \left(\frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \right)$$

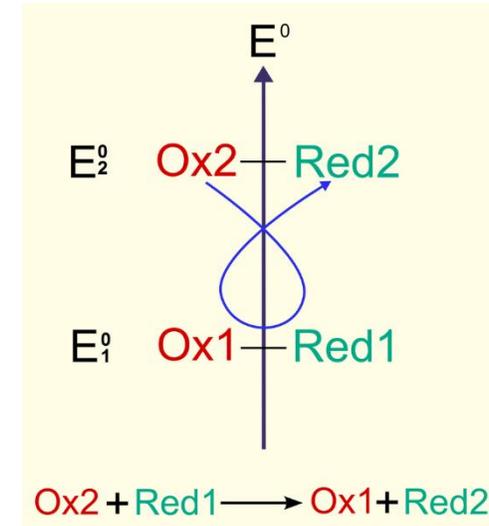
À 25°C et en solution diluée, activité = concentration ($a = []$)

- Réactions d'oxydo-réduction



L'oxydant Ox_2 oxyde le réducteur Red_1 si $E^\circ_1 > E^\circ_2$

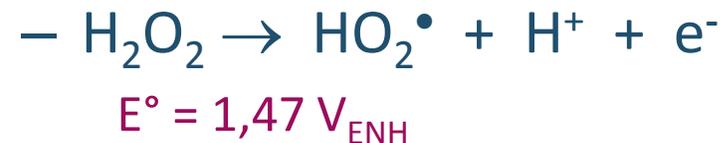
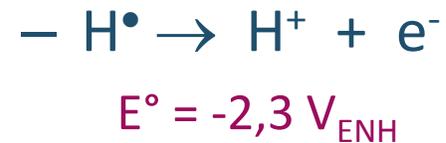
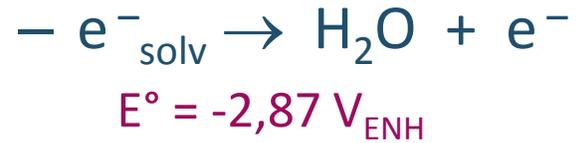
Règle du gamma



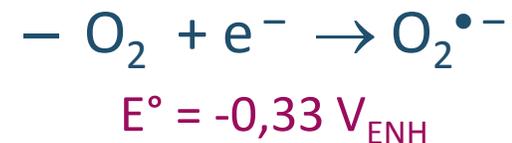
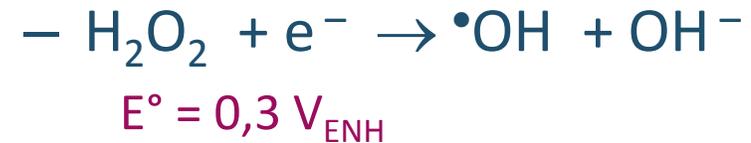
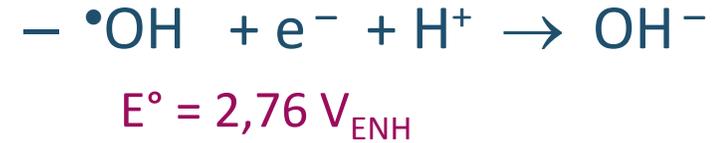
- Valeurs de potentiels redox

- « Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution » P. Wardman *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18 (1989)1637

- Espèces réductrices



- Espèces oxydantes



Potentiel d'oxydo-réduction à 25°C et pH = 0 sauf
pour e^-_{solv} pH = 14

- Propriétés d'oxydo-réduction

- Espèces réductrices

- $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/e^-_{\text{solv}}) = -2,87 \text{ V}_{\text{ENH}}$
- $E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^\bullet) = -2,3 \text{ V}_{\text{ENH}}$
- $E^\circ(\text{HO}_2^\bullet/\text{H}_2\text{O}_2) = -0,05 \text{ V}_{\text{ENH}}$

- Espèces oxydantes

- $E^\circ(\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,76 \text{ V}_{\text{ENH}}$
- $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\bullet\text{OH}) = 0,87 \text{ V}_{\text{ENH}}$
- $E^\circ(\text{O}_2/\text{HO}_2^\bullet) = -0,05 \text{ V}_{\text{ENH}}$

Potentiel d'oxydo-réduction à 25°C et pH = 0 sauf pour e^-_{solv} pH = 14

- Propriétés acido-basiques

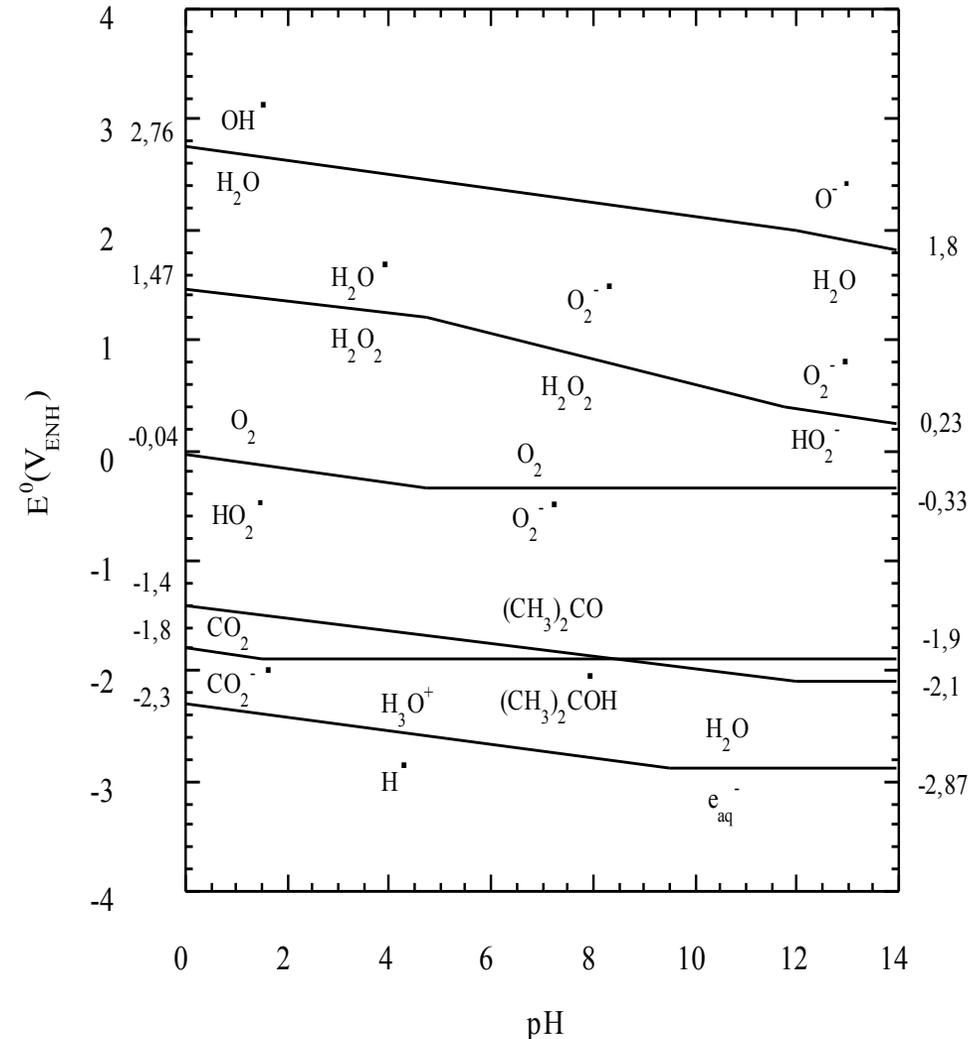
- Espèces radicalaires

- $\text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons e^-_{\text{solv}} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad \text{pK}_a = 9,6$
- $\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad \text{pK}_a = 4,9$
- $\bullet\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}^{\bullet-} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad \text{pK}_a = 11,9$

- Espèces stables

- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad \text{pK}_a = 11,7$
- $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad \text{pK}_a = 3,3$
- $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad \text{pK}_a = -1,37$

- Influence du pH de la solution

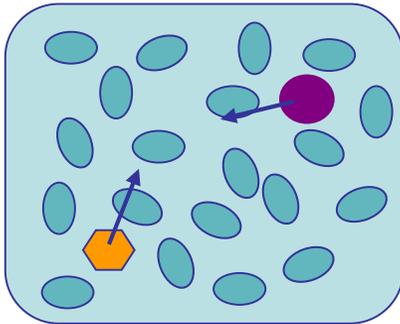


- Vitesse de réaction en solution

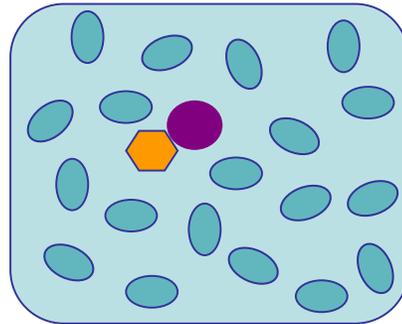
Réaction élémentaire : $A + B \rightarrow P$ $k(T)$ constante de vitesse

Vitesse : $v = k(T) [A] [B]$

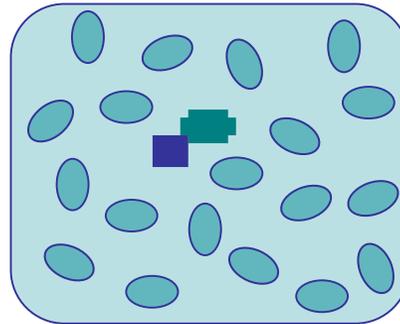
3 grandes étapes :



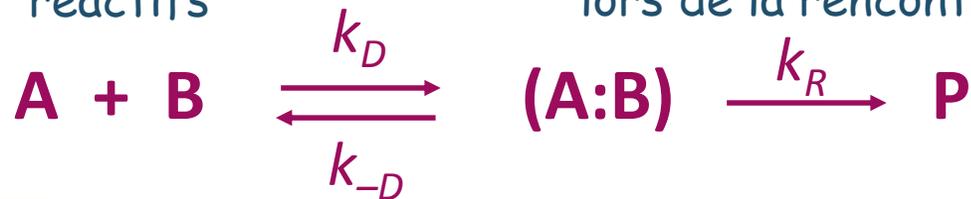
Diffusion des réactifs



Transformation chimique lors de la rencontre



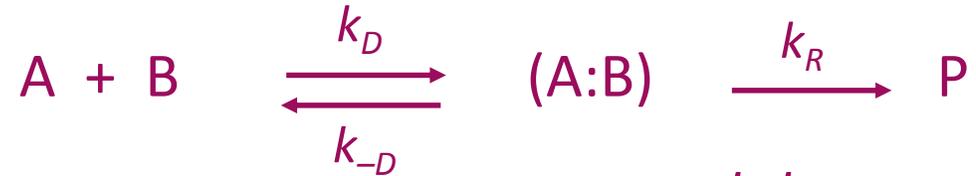
Diffusion des produits



- Vitesse de réaction en solution

Réaction élémentaire : $A + B \rightarrow P$ $k(T)$ constante de vitesse

Formation d'une paire de rencontre (A:B) :



Constante de vitesse : $k(T) = \frac{k_R k_D}{k_{-D} + k_R}$

Si $k_R \gg k_D$ et $k_R \gg k_{-D}$ alors $k(T) \approx k_D$: réaction contrôlée (ou limitée) par la diffusion

Si $k_R \ll k_{-D}$ alors $k(T) = \frac{k_R k_D}{k_{-D}}$: réaction limitée par l'activation

- Vitesse de réaction en solution limitée par la diffusion
 - Equation de Smoluchowski
 - Réactifs neutres sans interaction avec le solvant

$$k_D = 4\pi\mathcal{N}(D_A + D_B)d_{AB}$$

- D_A et D_B coefficients de diffusion des réactifs (souvent en m^2s^{-1})
- d_{AB} distance critique de réaction
- \mathcal{N} nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Coefficients de diffusion en solution aqueuse à 298 K

Espèce	D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	Espèce	D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	Espèce	D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
O ₂	$2,2 \times 10^{-9}$	H ₃ O ⁺	$9,1 \times 10^{-9}$	HO ⁻	$5,2 \times 10^{-9}$
N ₂	$2,0 \times 10^{-9}$	Na ⁺	$1,3 \times 10^{-9}$	Cl ⁻	$2,0 \times 10^{-9}$

- Vitesse de réaction en solution limitée par la diffusion

- Equation de Smoluchowski

- Réactifs neutres sans interaction avec le solvant
- Réactifs sphériques de même rayon r avec $d_{AB} = 2r$

- Loi de Stokes-Einstein : $D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta}$ avec η viscosité du solvant

$$k_D = \frac{8k_B T \mathcal{N}}{3\eta(T)}$$

- For water at 25°C, $\eta = 1 \text{ cP} = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_D = 6.6 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \approx 7 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

- Vitesse de réaction en solution limitée par la diffusion

- Equation de Smoluchowski

- Réactifs chargés : ions de charge $z_A e$ et $z_B e$

$$k_D = 4\pi\mathcal{N}(D_A + D_B)d_{AB} P_{es} \quad P_{es} = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r d_{AB} k_B T} \frac{1}{\exp\left(\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r d_{AB} k_B T}\right) - 1}$$

P_{es} facteur d'interaction électrostatique

$P_{es} < 1$ pour des charges de même signe

$P_{es} > 1$ pour des charges de signes opposés

ϵ_0 permittivité du vide

ϵ_r permittivité relative du solvant

Dans l'eau ($\epsilon_r = 78$ at 25°C) en prenant $d_{AB} = 300$ pm pour des ions de :

- même charge $z_A = z_B = 2$: $P_{es} = 6.6 \times 10^{-4}$

- charges opposées $z_A = -z_B = 2$: $P_{es} = 9.6$

- Vitesse de réaction en solution limitée par la diffusion

- Influence de la force ionique I

- Expression proposée par Brønsted : $v = k_0[A][B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{A:B}}$

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{A:B}} \quad k_0 \text{ constante de vitesse à T donnée}$$

γ_A, γ_B et γ_{AB} coefficients d'activité des réactants et de la paire de rencontre

- Expression des coefficients d'activité

- Théorie de Debye-Hückel : $\log_{10} \gamma_i = -Bz_i^2 I^{1/2} \quad (I < 0,01 \text{ M})$

» B constante dépendant du solvant et de T (pour l'eau, $B = 0,509$ à 25°C)

- Théorie de Debye-Hückel étendue : $\log_{10} \gamma_i = -Bz_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + B' a_i \sqrt{I}} \right) \quad (I < 0,1 \text{ M})$

» B et B' constantes dépendant du solvant et a_i taille de l'ion

- Modèle de Davis : $\log_{10} \gamma_i = -Bz_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - bI \right) \quad (I < 0,5 \text{ M})$

- Vitesse de réaction en solution limitée par la diffusion
 - Cas des plasmas : présence d'un champ électrique
 - Résolution de l'équation de Debye-Smoluchowski en tenant compte d'un champ électrique (potentiel extérieur)
 - Expression proposée par Kuskova (Sov. Phys. Tech. Phys. 28 (1983) 591)

$$k(E) = k(0) \exp\left(\frac{2\sqrt{e^3 E / \varepsilon}}{kT}\right)$$

- Quelques réactions entre les espèces produites

Réaction	Constante de vitesse (mol ⁻¹ L s ⁻¹)
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-_{\text{solv}} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^\bullet$	$3,2 \times 10^{10}$
$\bullet\text{OH} + \text{e}^-_{\text{solv}} \rightarrow \text{HO}^-$	$3,0 \times 10^{10}$
$\text{e}^-_{\text{solv}} + \text{e}^-_{\text{solv}} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{HO}^-$	$5,4 \times 10^9$
$\text{e}^-_{\text{solv}} + \text{O}^{\bullet-} \rightarrow 2 \text{HO}^-$	$2,2 \times 10^{10}$
$\text{e}^-_{\text{solv}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{HO}^-$	$1,1 \times 10^{10}$
$\text{e}^-_{\text{solv}} + \text{HO}_2^- \rightarrow \bullet\text{OH} + 2 \text{HO}^-$	$3,5 \times 10^9$
$\text{e}^-_{\text{solv}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$	$1,9 \times 10^{10}$
$\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$2,1 \times 10^{10}$

Réaction	Constante de vitesse (mol ⁻¹ L s ⁻¹)
$\bullet\text{OH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,3 \times 10^9$
$\bullet\text{OH} + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$3,2 \times 10^{10}$
$\bullet\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$4,2 \times 10^7$
$\bullet\text{OH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{O}^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$1,3 \times 10^{10}$
$\bullet\text{OH} + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$3,2 \times 10^{10}$
$\text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2$	$7,8 \times 10^9$
$\text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	9×10^7
$\text{H}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$\sim 10^{10}$

G. V. Buxton et al *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513

- Evolution des concentrations des espèces

$$\frac{d[A]}{dt} = \underbrace{k_{BC}(T)[B][C]}_{\text{Formation}} - \underbrace{k_{AD}(T)[A][D]}_{\text{Disparition}} - \dots + \dots$$

[A], [B], [C] et [D] concentrations d'espèces arbitraires (mol L⁻¹)

k_{BC} et k_{AD} constantes de vitesse de 2^e ordre (mol⁻¹L s⁻¹)

Beaucoup d'espèces et de réactions avec des équations différentielles couplées

Résolution par simulation numérique (ex. programme open-source Copasi

<http://copasi.org/>)

Données : constantes de vitesse et concentrations initiales

- Evolution des concentrations des espèces

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{BC}(T)[B][C] - k_{AD}(T)[A][D] - \dots + \dots$$

Formation

Disparition

[A], [B], [C] et [D] concentrations d'espèces arbitraires (mol L⁻¹)

k_{BC} et k_{AD} constantes de vitesse de 2^e ordre (mol⁻¹L s⁻¹)

Nombreuses valeurs de k disponibles à partir de NDRL/NIST Solution Kinetics Database on the Web (<https://kinetics.nist.gov/solution/>)

Valeurs souvent déterminées par radiolyse ou photolyse

Conditions en général indiquées (T, pH, force ionique...)

G. V. Buxton et al *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513

P. Neta et al al *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 1027

P. Neta et al al *J. Phys. Chem. Ref. Data* 19 (1990) 413

G. V. Buxton et al *J. Phys. Chem. Ref. Data* 24 (1995) 1055

- Influence sur certains processus
- Processus oxydants
 - La présence de gaz dissous comme O_2 , O_3 ou encore N_2O , qui vont réagir avec e^-_{solv} et générer des espèces oxydantes



$$[N_2O] \approx 2 \times 10^{-2} \text{ M}$$



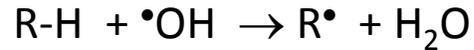
$$[O_2] \approx 2 \times 10^{-4} \text{ M à } 1,2 \times 10^{-3} \text{ M selon la pression}$$



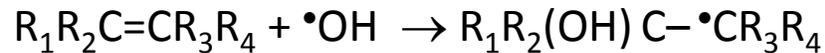
- Processus oxydants

- Réactions des radicaux $\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ avec des solutés organiques

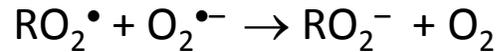
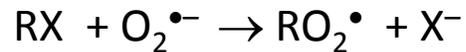
- Abstraction d'un atome H (cas des hydrocarbures aliphatiques saturés ou alcools)



- Addition électrophile sur une double (triple) liaison (cas des hydrocarbures insaturés)



- $\text{S}_\text{N}2$ multi-étapes sur des halogénures d'alkyles



- Processus réducteurs

- La présence d'alcools ou d'ions formiate pouvant capter les radicaux $\bullet\text{OH}$ (aussi $\text{H}\bullet$) et produire des radicaux réducteurs favorise les réactions de réduction



- Processus réducteurs

- La présence d'alcools ou d'ions formiate pouvant capter les radicaux $\bullet\text{OH}$ (aussi $\text{H}\bullet$) et produire des radicaux réducteurs favorise les réactions de réduction

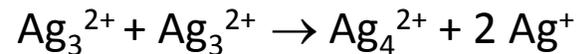
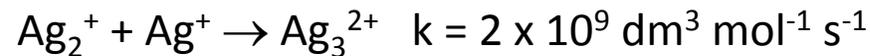
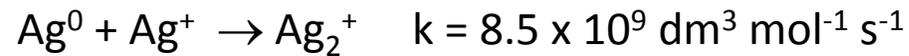
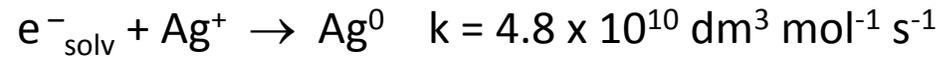
RO^-	$E^\circ(\text{RO}/\text{RO}^-)$ (V_{ENH})	pK_a	$E^\circ(\text{RO}, \text{H}^+/\bullet\text{ROH})$ (V_{ENH})
CH_2O^-	-1.81	10.71	-1.18
CH_3CHO^-	-1.93	11.51	-1.25
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}^-$	-2.10	12.03	-1.3
CO_2^-	-1.90	1.4	-1.82

H. A. Schwarz and R.W. Dodson, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 409

- Processus réducteurs

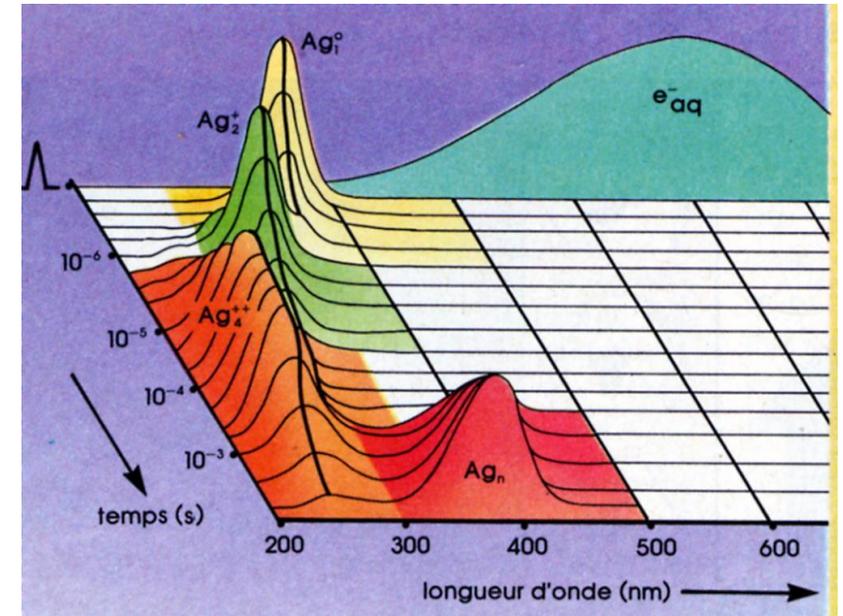
- Réactions des e^-_{solv} (et radicaux réducteurs) avec des ions métalliques

- Exemple : ion Ag^+



E. Janata *et al.*, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 10888

E. Janata, *J. Phys. Chem.* 107 (2003) 7334,



- Processus réducteurs

- Réactions des e^-_{solv} (et radicaux réducteurs) avec des ions métalliques

- Potentiels d'oxydo-réduction des ions métalliques en solution

Attention : $E^\circ (M^+/M^0) \neq \text{couple } (M^+/M_{\text{solide}})$

Exemples : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = -1,75 \text{ V}_{\text{ENH}} \neq E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,79 \text{ V}_{\text{ENH}}$

$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}^0) = -2,7 \text{ V}_{\text{ENH}} \neq E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}_{\text{ENH}}$

Effet de ligands ou de complexation

Exemples : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = -1,75 \text{ V}_{\text{ENH}}$

$E^\circ(\text{Ag}^+(\text{EDTA})^3-/ \text{Ag}^0(\text{EDTA})^{4-}) = -2,2 \text{ V}_{\text{ENH}}$

$E^\circ(\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2/ \text{Ag}^0(\text{NH}_3)_2) = -2,2 \text{ V}_{\text{ENH}}$

$E^\circ(\text{Ag}^+(\text{CN})_2^-/ \text{Ag}^0(\text{CN})_2^{2-}) = -2,6 \text{ V}_{\text{ENH}}$

$E^\circ(\text{Ag}^+(\text{Cl})_4^{3-}/ \text{Ag}^0(\text{Cl})_4^{4-}) = -2,35 \text{ V}_{\text{ENH}}$

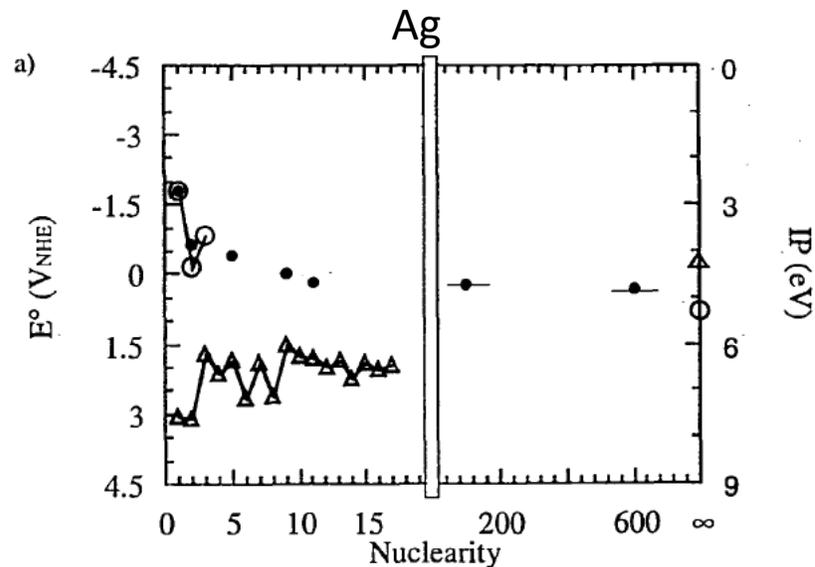
I. Lampre et al *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6233

- Processus réducteurs

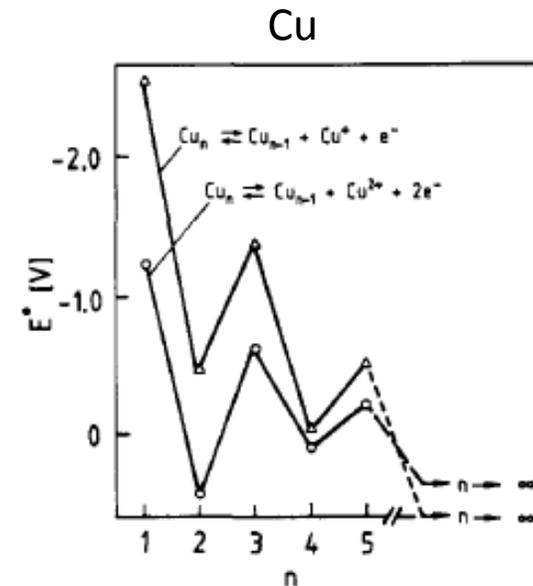
- Réactions des e^-_{solv} (et radicaux réducteurs) avec des ions métalliques

- Potentiels d'oxydo-réduction des ions métalliques en solution

Evolution avec l'agrégation



J. Belloni, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1 (1996) 184



A. Henglein, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5457

- Effets physiques du plasma sur les solutés
 - Effet non négligeable si solutés en forte concentration
 - Cas des ions Cl^-
 - (Photo-)ionisation de Cl^- : $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^\bullet + e^-$
 - $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2^{\bullet-}$
 $k_1 = 2,1 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
 $k_{-1} = 1,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
 - Réaction avec $^\bullet\text{OH}$:
 - $\text{Cl}^- + ^\bullet\text{OH} \rightleftharpoons \text{ClOH}^{\bullet-}$
 $k_2 = 4,3 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
 $k_{-2} = 6,1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$
 - $\text{ClOH}^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$
 $k_3 = 2,1 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
 $k_{-3} = 1,3 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
 - $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ espèce oxydante $E^\circ(\text{Cl}_2^{\bullet-} / 2 \text{Cl}^-) \approx 2,1 \text{ V}_{\text{ENH}}$

G.G. Jayson et al, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1* 69 (1973) 1597

- Chimie induite par plasma dans les liquides est complexe
 - Beaucoup d'espèces produites (radicalaires, ioniques, moléculaires)
 - Nombreuses réactions possibles
 - Influence de plusieurs paramètres
 - Gaz
 - Conductivité de la solution (force ionique)
 - pH de la solution
 - ...