

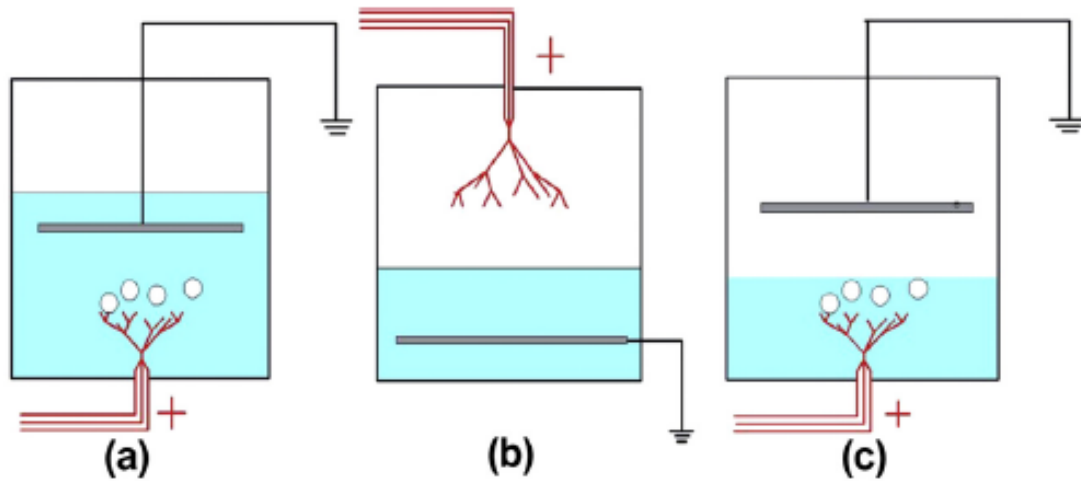
# Chimie des Solutions

Pr Isabelle Lampre

Institut de Chimie Physique

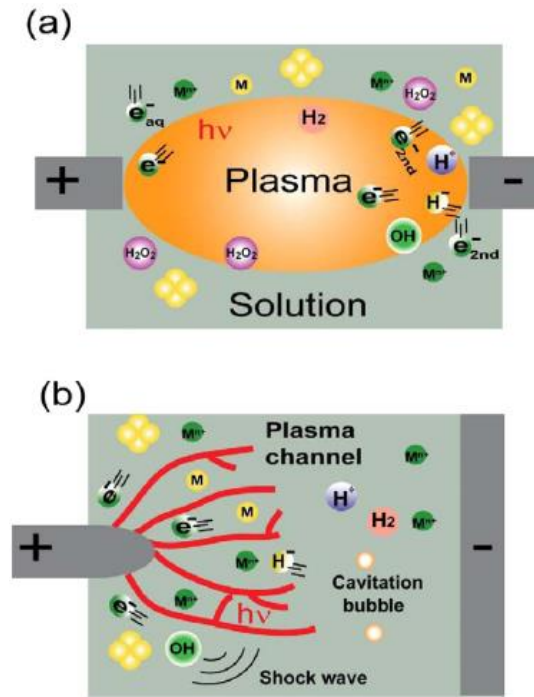
UMR 8000 CNRS / Université Paris-Saclay

- 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
  - $e^-_{\text{solv}}$ ,  $\text{RH}_2^+$ ,  $\text{R}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$
  - Recombinaison – dimérisation :  $\text{R}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{R}^-$
- Cas de l'eau :  $\text{R} = \text{OH}$ 
  - $e^-_{\text{solv}}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{H}^\bullet$
  - Recombinaison – dimérisation :  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{HO}_2^-$ ),  $\text{H}_2$ ,  $^- \text{OH}$
- Espèces solubilisées issues des gaz ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ )
  - $\text{O}_2$ ,  $\text{O}^\bullet$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}^\bullet$ ,  $\bullet\text{NO}$ , ...
  - $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  ( $\text{HNO}_2$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{HNO}_3$ )

- 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

# Principales espèces générées dans le liquide

- Espèces provenant de l'ionisation et la dissociation du liquide RH
  - $e^-_{\text{solv}}$ ,  $\text{RH}_2^+$ ,  $\text{R}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$
  - Recombinaison – dimérisation :  $\text{R}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{R}^-$
- Cas de l'eau :  $\text{R} = \text{OH}$ 
  - $e^-_{\text{solv}}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{H}^\bullet$
  - Recombinaison – dimérisation :  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{HO}_2^-$ ),  $\text{H}_2$ ,  $^- \text{OH}$
- Espèces solubilisées issues des gaz ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ )
  - $\text{O}_2$ ,  $\text{O}^\bullet$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}^\bullet$ ,  $\bullet\text{NO}$ ,...
  - $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  ( $\text{HNO}_2$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{HNO}_3$ )

# Principales espèces générées dans le liquide

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

- $e^-_{\text{solv}}$ ,  $\text{RH}_2^+$ ,  $\text{R}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$

- Recombinaison – dimérisation :  $\text{R}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{R}^-$

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

- $e^-_{\text{solv}}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{H}^\bullet$

- Recombinaison – dimérisation :  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{HO}_2^-$ ),  $\text{H}_2$ ,  $^- \text{OH}$

Espèces radicalaires instables  
 à courte durée de vie  
 très réactives

- Espèces solubilisées issues des gaz ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ )

- $\text{O}_2$ ,  $\text{O}^\bullet$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}^\bullet$ ,  $\bullet\text{NO}$ , ...

- $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  ( $\text{HNO}_2$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{HNO}_3$ )

# Principales espèces générées dans le liquide

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

- $e^-_{\text{solv}}$ ,  $\text{RH}_2^+$ ,  $\text{R}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$

- Recombinaison – dimérisation :  $\text{R}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{R}^-$

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

- $e^-_{\text{solv}}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{H}^\bullet$

- Recombinaison – dimérisation :  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{HO}_2^-$ ),  $\text{H}_2$ ,  $^- \text{OH}$

Espèces radicalaires instables  
 à courte durée de vie  
 très réactives

- Espèces solubilisées issues des gaz ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ )

- $\text{O}_2$ ,  $\text{O}^\bullet$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}^\bullet$ ,  $\bullet\text{NO}$ , ...

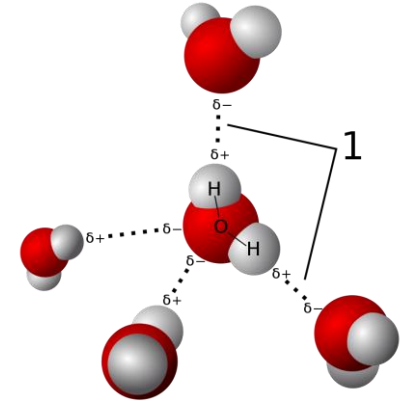
- $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  ( $\text{HNO}_2$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{HNO}_3$ )

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



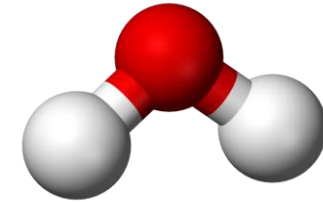
- Propriétés physiques de l'eau H<sub>2</sub>O
  - Masse volumique :  $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$  à 4°C
  - Point de fusion : 0° C (273,15 K) sous 1 bar
  - Point d'ébullition : 100° C (373,15 K) sous 1 bar
  - Faible conductivité thermique :  $0,604 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
  - Chaleur latente 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<sup>+</sup>)

- Moment dipolaire : 1,85 D (1 debye = 3,33 10<sup>-30</sup> 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)
- H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> acide le plus fort dans l'eau et HO<sup>-</sup> 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<sup>+</sup>/H<sub>2(g)</sub>) :  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$  et (O<sub>2(g)</sub>/H<sub>2</sub>O) :  $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$

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

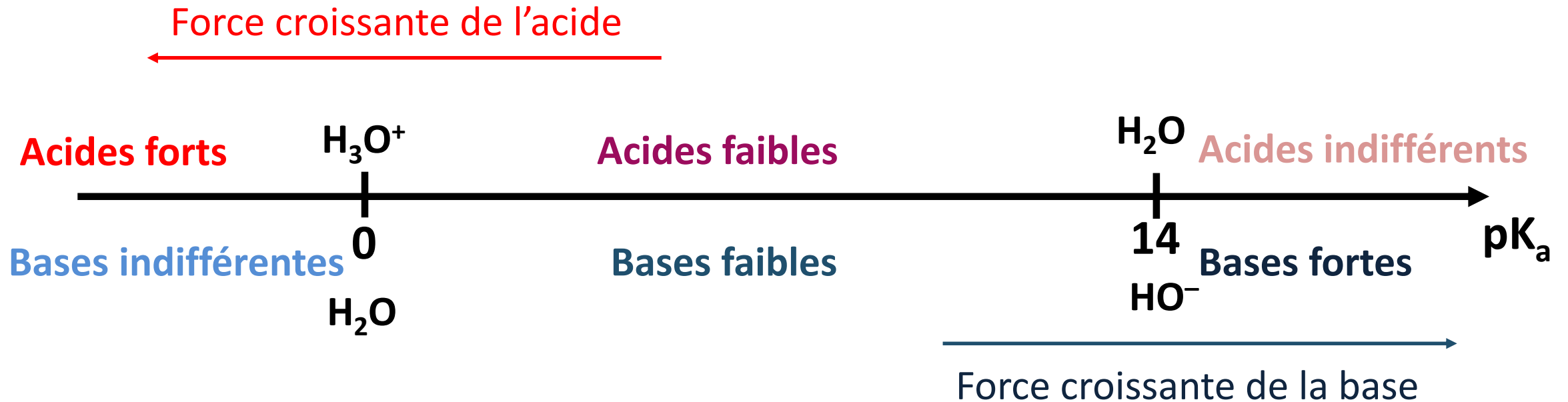
- $pK_a = -\log K_a$

- 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

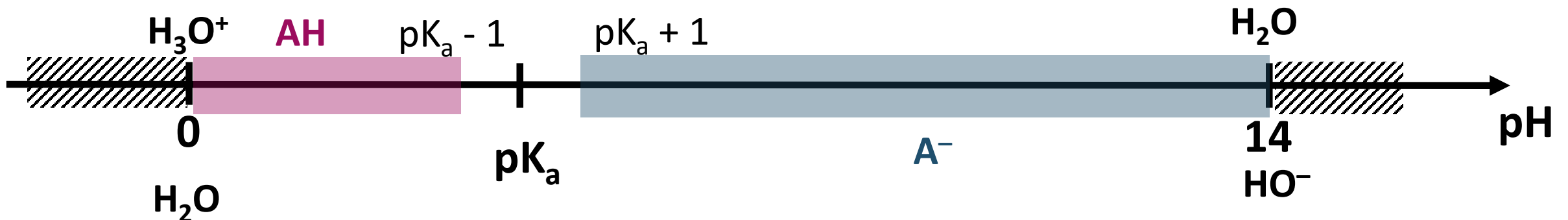


– Dans l'eau, l'acide le plus fort est  $\text{H}_3\text{O}^+$  et la base la plus forte est  $\text{HO}^-$ .

- **Domaine de prédominance**

- Couple AH/A<sup>-</sup>, 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%  $\text{CO}_2$  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  $\text{pK}_a$  d'un couple ( $\text{AH}/\text{A}^-$ ) en mélange équimolaire

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

- Ionisation de l'eau :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HO}^-$

- Espèces issues des gaz :  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$

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

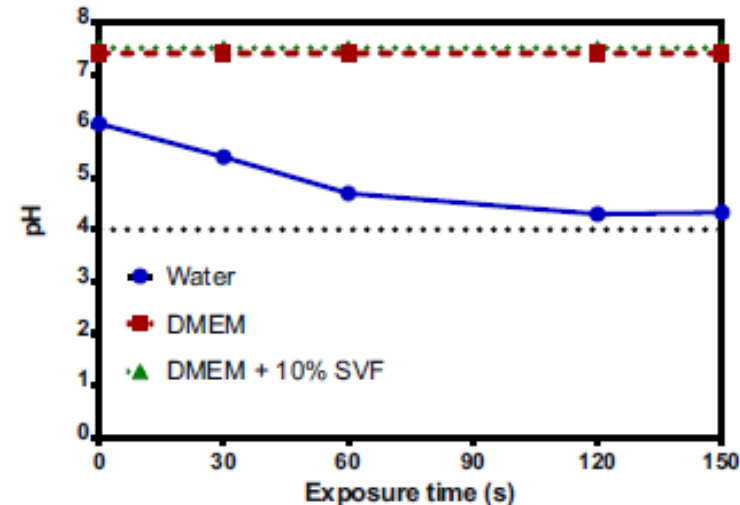
- Acide nitrique /nitrate :  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$   $\text{pK}_a = -1,37$

⇒ Acidification de la solution

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

Eau ≠ 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) :

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

$E^\circ$  potentiel standard du couple Ox/Red

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

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

$a_{\text{Ox}}$  ( $a_{\text{Red}}$ ) 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  $25^\circ\text{C}$  et en solution diluée, activité = concentration ( $a = [ ]$ )

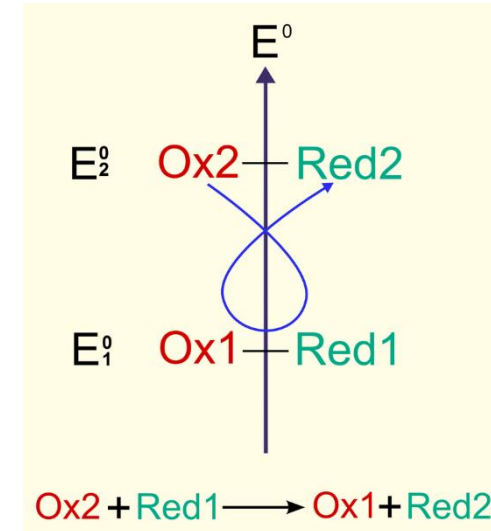


- Réactions d'oxydo-réduction



L'oxydant  $\text{Ox}_2$  oxyde le réducteur  $\text{Red}_1$  si  $E^\circ_1 > E^\circ_2$

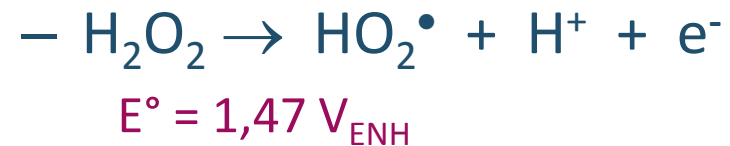
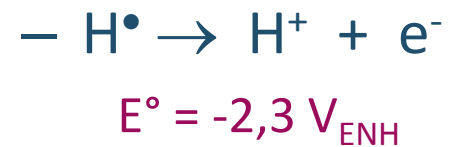
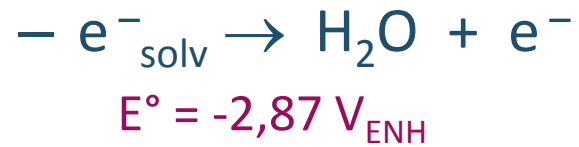
Règle du gamma



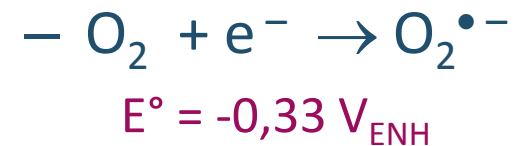
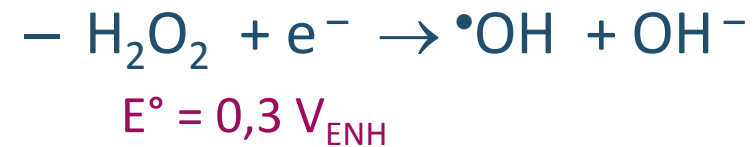
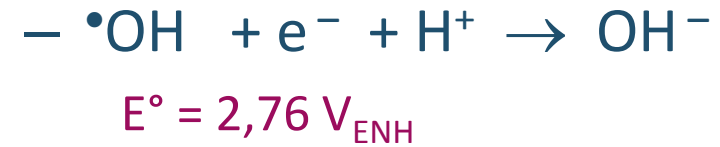
- Valeurs de potentiels redox

- « 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  $e^-_{\text{solv}}$  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  $e^-_{\text{solv}}$  pH = 14

- Propriétés acido-basiques

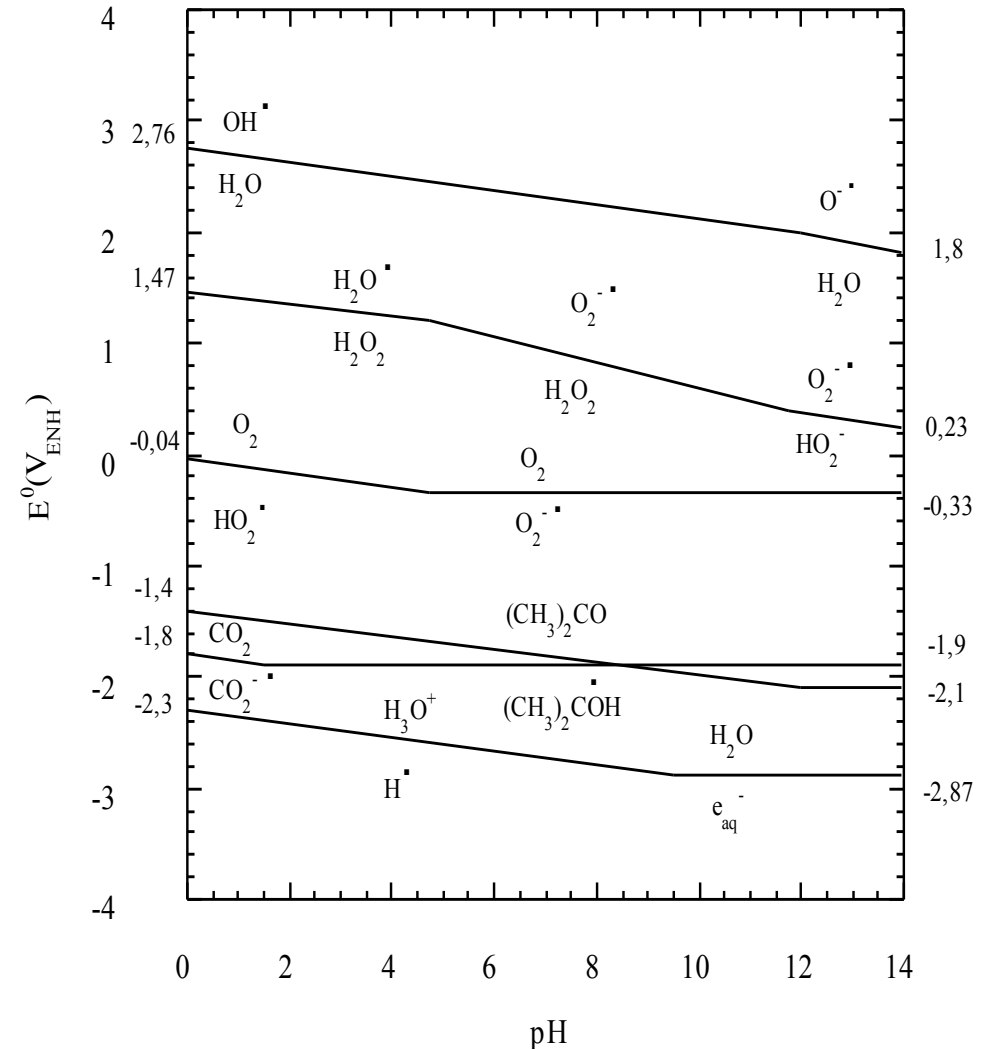
- Espèces radicalaires

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

- 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

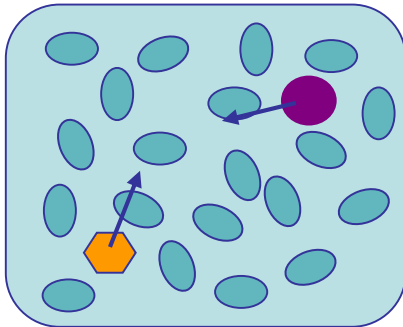


- Vitesse de réaction en solution

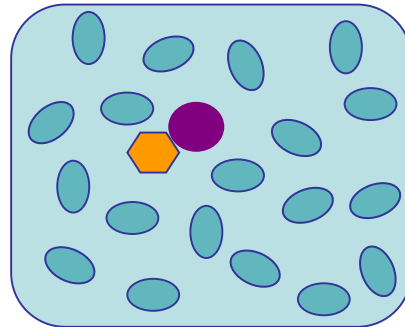
Réaction élémentaire :  $A + B \rightarrow P$   $k(T)$  constante de vitesse

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

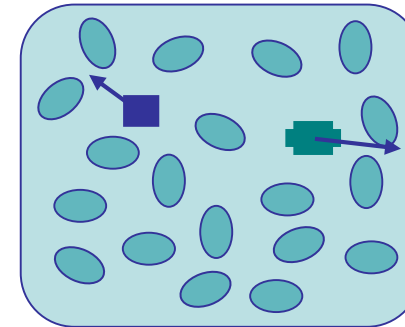
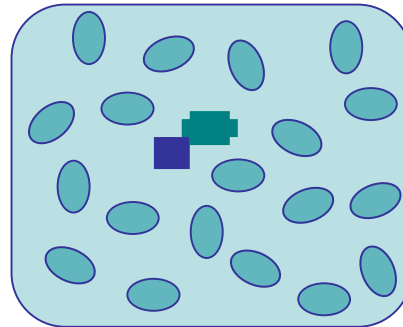
3 grandes étapes :



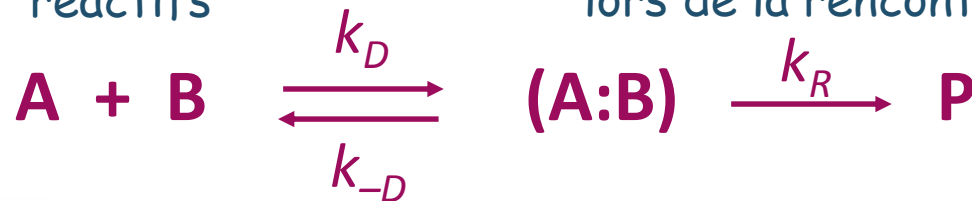
Diffusion des réactifs



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  $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )
- $d_{AB}$  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 <sub>2</sub>	$2,2 \times 10^{-9}$	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	$9,1 \times 10^{-9}$	HO <sup>-</sup>	$5,2 \times 10^{-9}$
N <sub>2</sub>	$2,0 \times 10^{-9}$	Na <sup>+</sup>	$1,3 \times 10^{-9}$	Cl <sup>-</sup>	$2,0 \times 10^{-9}$

- 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  $\eta$  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  $z_B e$

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

$P_{es}$  facteur d'interaction électrostatique

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

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

$\epsilon_0$  permittivité du vide

$\epsilon_r$  permittivité relative du solvant

Dans l'eau ( $\epsilon_r = 78$  at  $25^\circ\text{C}$ ) 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 :  $v = k_0[A][B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{A:B}}$

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

$\gamma_A, \gamma_B$  et  $\gamma_{AB}$  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  $25^\circ\text{C}$ )

- 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 <sup>-1</sup> L s <sup>-1</sup> )
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-_{\text{solv}} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^\bullet$	$3,2 \times 10^{10}$
$\bullet\text{OH} + \text{e}^-_{\text{solv}} \rightarrow \text{HO}^-$	$3,0 \times 10^{10}$
$\text{e}^-_{\text{solv}} + \text{e}^-_{\text{solv}} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{HO}^-$	$5,4 \times 10^9$
$\text{e}^-_{\text{solv}} + \text{O}^{\bullet-} \rightarrow 2 \text{HO}^-$	$2,2 \times 10^{10}$
$\text{e}^-_{\text{solv}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{HO}^-$	$1,1 \times 10^{10}$
$\text{e}^-_{\text{solv}} + \text{HO}_2^- \rightarrow \bullet\text{OH} + 2 \text{HO}^-$	$3,5 \times 10^9$
$\text{e}^-_{\text{solv}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$	$1,9 \times 10^{10}$
$\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$2,1 \times 10^{10}$

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

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<sup>-1</sup>)

$k_{BC}$  et  $k_{AD}$  constantes de vitesse de 2<sup>e</sup> ordre (mol<sup>-1</sup>L s<sup>-1</sup>)

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

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

[A], [B], [C] et [D] concentrations d'espèces arbitraires (mol L<sup>-1</sup>)

$k_{BC}$  et  $k_{AD}$  constantes de vitesse de 2<sup>e</sup> ordre (mol<sup>-1</sup>L s<sup>-1</sup>)

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



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



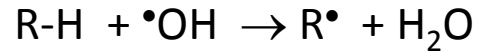
$$[O_2] \approx 2 \times 10^{-4} \text{ M à } 1,2 \times 10^{-3} \text{ M selon la pression}$$



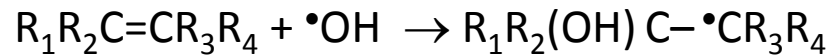
- Processus oxydants

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

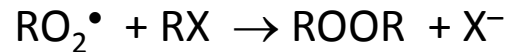
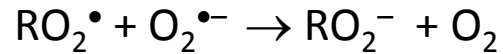
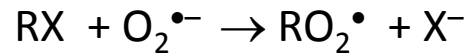
- Abstraction d'un atome H (cas des hydrocarbures aliphatiques saturés ou alcools)



- 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

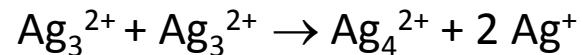
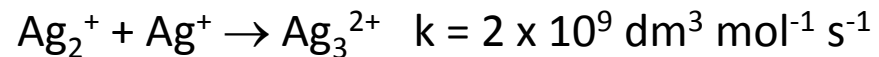
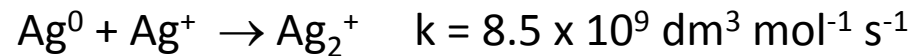
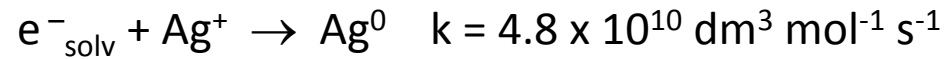
$\text{RO}^-$	$E^\circ(\text{RO}/\text{RO}^-)$ ( $V_{\text{ENH}}$ )	$\text{pK}_a$	$E^\circ(\text{RO},\text{H}^+/\bullet\text{ROH})$ ( $V_{\text{ENH}}$ )
$\text{CH}_2\text{O}^-$	-1.81	10.71	-1.18
$\text{CH}_3\text{CHO}^-$	-1.93	11.51	-1.25
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}^-$	-2.10	12.03	-1.3
$\text{CO}_2^-$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

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

- Processus réducteurs

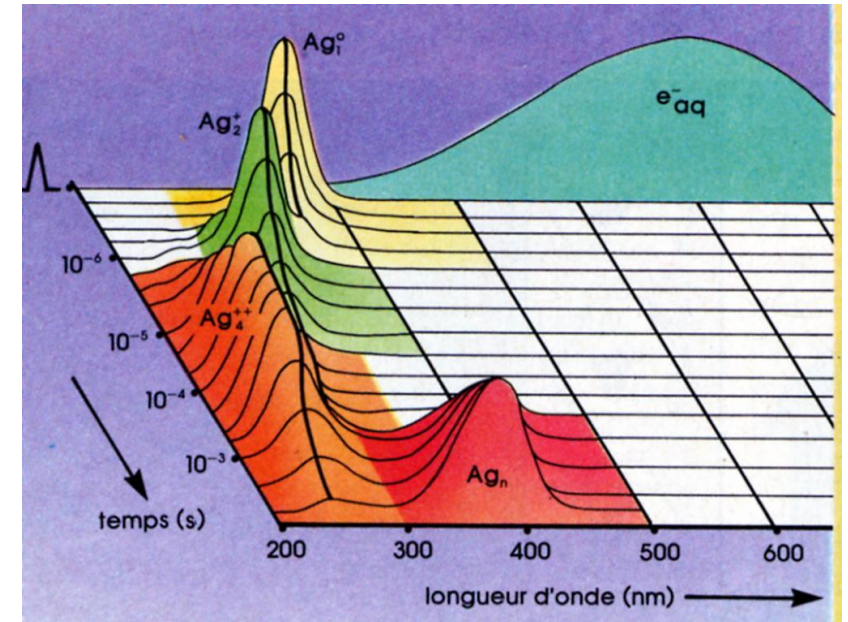
- Réactions des  $e^-_{\text{solv}}$  (et radicaux réducteurs) avec des ions métalliques

- Exemple : ion  $\text{Ag}^+$



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

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

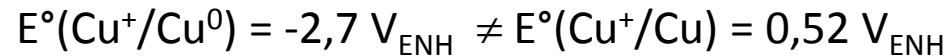


- Processus réducteurs

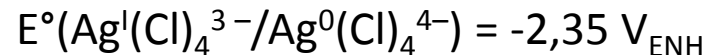
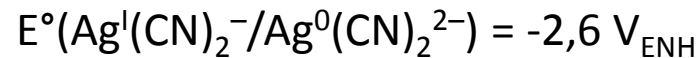
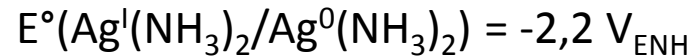
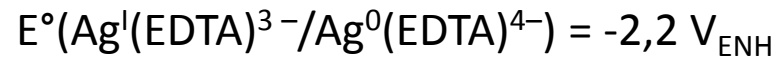
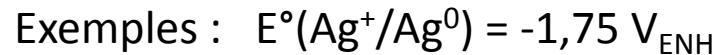
- Réactions des  $e^-_{\text{solv}}$  (et radicaux réducteurs) avec des ions métalliques

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

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



Effet de ligands ou de complexation



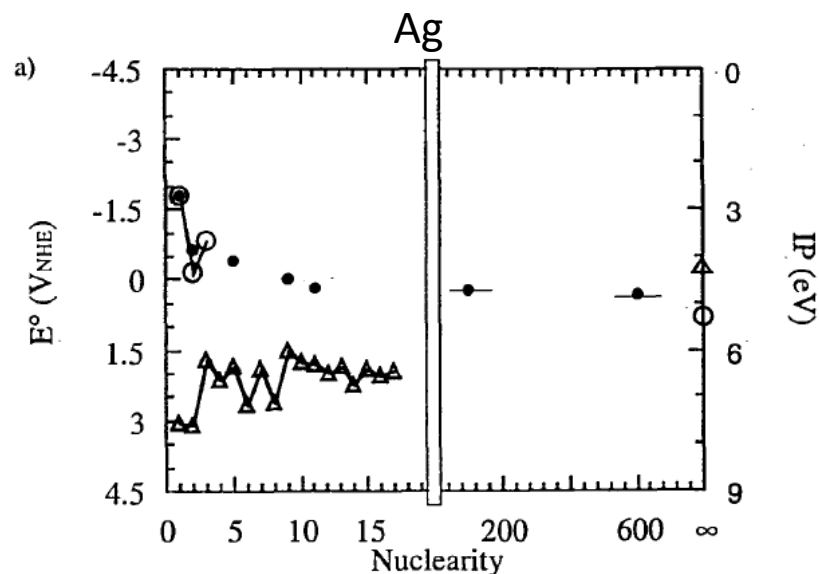
I. Lampre et al *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6233

- Processus réducteurs

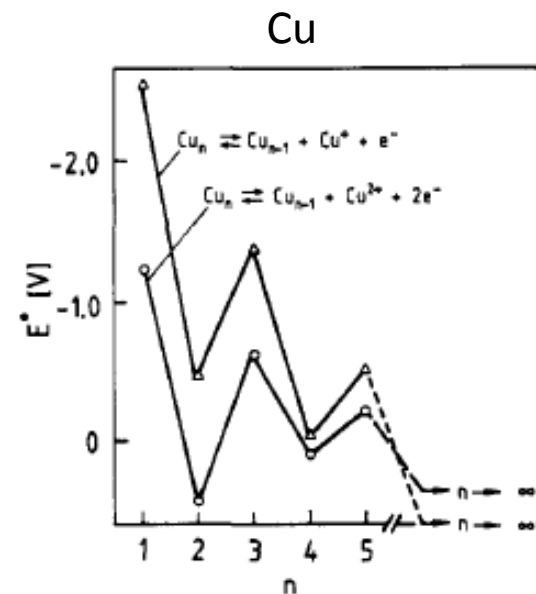
- Réactions des  $e^-_{\text{solv}}$  (et radicaux réducteurs) avec des ions métalliques

- 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  $\text{Cl}^-$ 
      - (Photo-)ionisation de  $\text{Cl}^-$  :  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^\bullet + e^-$
      - $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2^{\bullet-}$ 
 $k_1 = 2,1 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$   
 $k_{-1} = 1,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
      - 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
    - ...