

## **Interactions plasma / solution :** *quelques expériences simples et illustratives*

par David MOUSSA, Frédéric MORAS, Jean-Louis BRISSET  
Laboratoire d'Électrochimie Interfaciale et de Chimie Analytique  
Université de Rouen - 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex  
Baghdad BENSTAALI et Ahmed ADDOU  
Institut de Chimie Industrielle  
Université de Mostaganem - Algérie

---

### **RÉSUMÉ**

*Quelques expériences pédagogiques faciles à réaliser veulent illustrer les propriétés chimiques élémentaires de plasmas particuliers. Des décharges électriques dans l'air humide induisent des réactions d'acidification, d'oxydation et de complexation. Une partie des réactions impliquées dans les traitements de matériaux ou dans la dépollution par plasma peut être rapportée aux réactions typiques décrites.*

### **INTRODUCTION**

Le plasma : tout le monde connaît ! Au mieux, tout le monde en a entendu parler, qu'il s'agisse de plasma stellaire dans le cosmos, d'effet corona dans les photocopieuses ou de tubes d'éclairage «au néon». Les plus savants ou les plus branchés penseront explosions nucléaires, tokamaks, torches à plasma ou peut-être même arcs électriques. Mais c'est sans doute surtout par leurs applications que les plasmas sont les mieux connus : applications analytiques avec les techniques spectrales ICP et ICP-MS ou utilisation dans le secteur des matériaux (PACVD, «etching», «sputtering», traitements de surface variés, ...). Il n'est peut-être pas inutile de tenter de dégager des caractères communs à tous ces domaines où interviennent des plasmas. Nous nous proposons donc d'aborder la question en chimistes et de présenter quelques expériences simples, voire simplistes, qui illustrent les propriétés chimiques de plasmas particuliers, dans le seul but de les démystifier. Ces expériences sont aisément réalisables et peu onéreuses : elles ont été proposées aux étudiants de Maîtrise de Chimie dans le cadre de l'option «Analyse».

Depuis Langmuir et Tonks (1923), le plasma est défini comme un milieu gazeux plus ou moins ionisé, mais électriquement neutre. Il comporte donc autant de charges

négatives (en majorité des électrons) que de cations. De plus, la formation de plasma s'accompagne de la présence de photons responsables des effets lumineux. On distingue les plasmas «froids» des plasmas thermiques selon que les électrons et les espèces lourdes (molécules, radicaux, atomes et ions) sont ou non en équilibre thermodynamique : si l'équilibre thermodynamique local ETL est réalisé, le plasma est dit thermique (figure 1). Il est caractérisé par une température élevée - ou mieux une énergie considérable - des constituants du plasma. L'ETL est obtenu pour des pressions supérieures à la pression atmosphérique. De tels plasmas sont réalisés par exemple dans les torches ou les pistolets à plasma. A l'inverse, l'ETL n'est pas établi pour de faibles pressions, et l'énergie des espèces lourdes est alors très inférieure à celle des électrons : il s'agit alors de plasmas «froids» qui sont mis en œuvre dans des tubes à décharge. Aux alentours de la pression atmosphérique, l'ETL n'est pas rigoureusement réalisé, mais la température macroscopique des gaz demeure proche de l'ambiante : on a mentionné le nom de «plasmas tièdes» à propos de tels plasmas. Cette catégorie de plasmas présente un intérêt particulier du fait qu'ils permettent de modéliser les propriétés des plasmas thermiques tout en s'affranchissant des effets de température, et surtout parce qu'il est possible de les mettre au contact de liquides. C'est ce type de plasma que nous avons retenu pour notre propos.

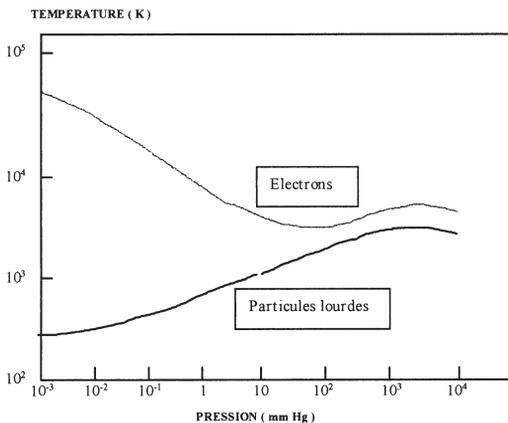


Figure 1 : Températures des électrons et des particules lourdes.

### Création de plasmas

Du fait de sa définition comme gaz ionisé, un plasma résulte de toute interaction entre la matière gazeuse et un vecteur d'énergie. De façon générale, tout transfert d'énergie à un gaz susceptible d'ioniser celui-ci sera source de plasma. Il peut s'agir, comme dans le cas le plus habituel, d'un champ électromagnétique (décharge électrique, champ

magnétique, décharge micro-onde, décharge laser par exemple), mais le transfert d'énergie au gaz peut aussi être réalisé par voie thermique (flamme), par onde de choc (ultrasons, ...). Nous utiliserons par la suite la décharge électrique comme source de plasma.

Lors de l'établissement d'un plasma, le transfert énergétique dépend du flux d'électrons puisque ceux-ci véhiculent seuls l'énergie. Les électrons entrent en collision avec les molécules de gaz M. Les chocs résultants, élastiques ou inélastiques, sont régis par les lois de conservation relatives à l'énergie, à la quantité de mouvement, au moment cinétique, aux charges et aux masses. Les collisions inélastiques sont associées à des modifications d'énergie interne importantes en liaison avec les propriétés réactionnelles du milieu gazeux. On observe ainsi plusieurs types de réactions élémentaires (voir tableau 1).

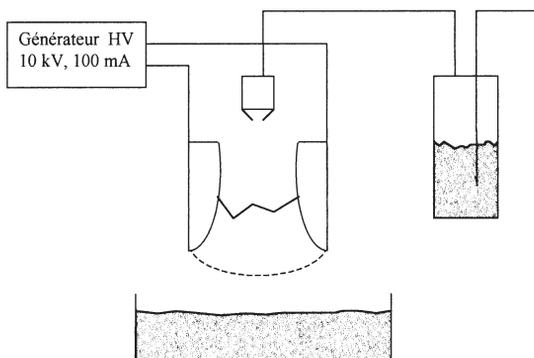
des réactions d'ionisation	$M + h\nu$	$\rightarrow M^+ + e^-$	(photoionisation)
	$M + A$	$\rightarrow M^+ + A + e^-$	
des réactions de transfert de charges	$M + A^+$	$\rightarrow M^+ + A$	
des réactions d'attachement	$M + e^-$	$\rightarrow M^-$	
	$MA + e^-$	$\rightarrow M^- + A$	
des réactions d'excitation	$M + h\nu$	$\rightarrow M^*$	(par photons)
	$M + e^-$	$\rightarrow M^* + e^-$	(par électrons)
	$M + A$	$\rightarrow M^* + A$	(par particule)
	$M + A^*$	$\rightarrow M^* + A$	(transfert d'état excité)
des réactions de dissociation	$M_2 + h\nu$	$\rightarrow M + M$	
	$M_2 + e^-$	$\rightarrow M + M + e^-$	
	$M_2 + A$	$\rightarrow M + M + A$	
	$MA^*$	$\rightarrow M + A$	
	$MA^+$	$= M^+ + A$	
des réactions de recombinaisons	$M + A + A$	$\rightarrow M + A_2$	(entre atomes)
	$MA^+ + e^-$	$\rightarrow M + A$	(entre ions et électrons)
	$M^+ + e^-$	$\rightarrow M + h\nu$	(entre ions et électrons)
	$M^+ + A^-$	$\rightarrow MA$	(entre ions)
	$M^\circ + A^\circ$	$\rightarrow MA$	(entre radicaux)
	Polymérisation		(entre molécules monomères)

Tableau 1

### *Les plasmas tièdes*

Les plasmas tièdes sont très schématiquement représentés par la décharge couronne et par l'arc rampant. La décharge couronne correspond à la décharge électrique établie entre deux conducteurs de géométries respectives différentes (une pointe et un plan par exemple) portés à une différence de potentiel supérieure à un potentiel seuil et inférieure au potentiel de claquage. La décharge couronne est très largement utilisée à l'échelle industrielle dans les photocopieurs (effet corona), mais aussi dans les appareils générateurs d'ozone ainsi que dans les procédés de traitement de surface de polymères (par exemple pour le nettoyage et le conditionnement des films polymères avant encrage).

Le plasma d'arc rampant (figure 2) est constitué par un couple d'électrodes divergentes portées à une différence de potentiel telle qu'un arc s'amorce entre les électrodes au point d'écartement minimum. Sous l'effet du flux gazeux dirigé selon l'axe du dispositif, l'arc se déplace le long des électrodes avant d'éclater en panache. Un nouvel arc se reforme alors et le processus se reproduit. Des études industrielles récentes ont établi la possibilité d'utiliser ce dispositif pour réaliser des réactions en phase gazeuse et de l'adapter à la dépollution de mélanges gazeux (tels que la désulfuration).



**Figure 2** : Schéma de montage de l'arc rampant.

Les deux dispositifs sont actuellement développés en vue d'applications à la dépollution.

### *Le plasma d'arc rampant*

Le dispositif plasma retenu pour l'illustration que nous présentons est un arc rampant. Des exemples très similaires auraient pu être choisis à partir de la décharge couronne, puisque nous avons établi que les mêmes types de réactions se produisaient.

L'arc rampant présente toutefois sur la décharge couronne l'avantage de mettre en jeu des intensités moyennes largement supérieures du courant, et par là même de créer un nombre plus élevé d'espèces actives.

Par ailleurs, le fonctionnement à pression atmosphérique de l'arc rampant n'induit qu'un accroissement limité de la température macroscopique de la cible, ce qui permet de traiter des liquides (comme d'ailleurs la décharge couronne) mais avec une efficacité supérieure.

Le panache de plasma lèche la surface liquide qui fonctionne alors en point d'arrêt. Les entités réactives portées par le plasma sont alors aptes à réagir à l'interface plasma/solution avec les solutés convenables et y forment les produits de réaction. Le gradient de concentration des produits de réaction entre l'interface et le sein de la solution induit alors un processus de diffusion dans le liquide, diffusion qui est facilitée par la convection de la phase liquide sous l'effet du flux gazeux.

### *Nature des espèces présentes dans le plasma d'air humide*

Les espèces présentes dans le plasma dépendent de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas de l'air humide, ces espèces dérivent donc de  $N_2$ ,  $O_2$  et  $H_2O$ . L'odeur caractéristique de l'ozone peut être perçue, mais la présence d'eau n'est pas favorable à la production d'ozone. L'analyse spectroscopique a établi en outre l'existence des radicaux  $NO^\circ$  et  $OH^\circ$ .

Il n'est pas dans nos objectifs de discuter ici des mécanismes de formation dans le plasma des différentes espèces. La présence de certaines d'entre elles peut *a priori* être conjecturée sur la base d'études de photochimie et de radiochimie et par comparaison avec la décharge couronne, pour laquelle nous disposons de résultats expérimentaux confirmés. C'est par exemple le cas de  $HO_2^\circ$ , du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) ou des divers oxydes d'azote qui seront désignés sous la nomenclature générique de  $NO_x$ . Il faut adjoindre à ces espèces toutes les espèces ionisées dérivées ainsi que les espèces atomiques. On se rappellera à ce propos les propriétés d'oxydant puissant de l'oxygène atomique qui en font un agent plus oxydant que l'ozone.

La grande quantité d'espèces présentes dans le plasma explique la complexité d'un tel milieu, du fait qu'elles peuvent intervenir dans de très nombreuses réactions. Il n'est donc pas inutile de tenter une approche systématique de classification.

### *Réactivité des espèces composant le plasma*

Le transfert d'énergie aux molécules de gaz qui s'opère dans un plasma induit plusieurs effets. Les molécules gazeuses (ou les ions) sont portées à un niveau énergétique

supérieur qui peut correspondre à une répartition électronique différente sur les orbitales moléculaires. Par exemple, le dioxygène qui est dans un état triplet au niveau fondamental ( $3\Sigma_g^-$ ) peut être porté à l'état singulet  $O_2(1\Delta_g)$  à 94,3 kJ ou à l'état ( $1\Sigma_g^+$ ) à 157 kJ. Une réactivité chimique de nature différente peut être associée à ces états dans la mesure où le couplage des électrons dans la configuration ( $1\Delta_g$ ) libère une case quantique et confère alors à l'oxygène moléculaire excité  $O_2(1\Delta_g)$  des propriétés d'acide de Lewis.

Par ailleurs, la présence d'un champ électrique intense conduit à une polarisation des orbitales moléculaires, ce qui est facilement associé à une réactivité accrue.

### ***Propriétés chimiques des espèces composant un plasma d'air humide***

La formation d'acides nitreux et nitrique résulte de la présence simultanée d'oxydes d'azote et de vapeur d'eau. Il s'ensuit que des propriétés acidifiantes à l'interface plasma/cible peuvent être prévues.

Par ailleurs, plusieurs des entités gazeuses formées interviennent dans des systèmes oxydoréducteurs de potentiels normaux très élevés. On peut en conclure que ces plasmas présentent des propriétés fortement oxydantes à l'interface plasma/solution. L'acidification simultanée du milieu favorise d'ailleurs les processus d'oxydation. A titre d'information et d'illustration, nous avons rassemblé en annexe les potentiels normaux de quelques systèmes pertinents et pour la plupart plus oxydants que le système de l'eau.

Nous pouvons dès à présent prévoir des propriétés acidifiantes et oxydantes pour un plasma d'air humide. La dernière grande famille de réactions chimiques en solution (hors réactions radicalaires) est constituée par les réactions de complexation. Celles-ci mettent en jeu l'acido-basicité de Lewis, c'est-à-dire la mise en commun partielle d'un doublet électronique entre l'accepteur et le donneur. En ce sens, l'acidité de Lewis peut être considérée comme un cas particulier des échanges électroniques des réactions d'oxydoréduction. Les réactions de complexation associées aux espèces formées dans un plasma sont difficiles à prévoir, du fait que la plupart d'entre elles sont radicalaires.

### **DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX**

L'alimentation électrique est assurée par un transformateur délivrant un courant périodique d'environ 100  $\mu$ A sous une dizaine de kV. Les électrodes sont préparées à partir d'un profilé plat (d'aluminium par exemple) d'environ 2 mm d'épaisseur. L'écartement maximal entre les électrodes est de l'ordre de 4 mm au plus près et distantes de la solution (immobile) de 5 à 8 cm. La connexion entre le générateur et les électrodes

utilise des câbles HT soigneusement isolés, mais on pourra respecter des conditions de sécurité minimales lors d'expériences de démonstration en utilisant du câble électrique standard gainé par un tuyau « cristal » commun au laboratoire. Les jonctions électriques seront également soigneusement protégées.

Le gaz employé est de l'air provenant de l'alimentation de la paillasse, ou directement d'un compresseur. L'air passe dans un barboteur rempli d'eau d'où il sort saturé avant d'être dirigé vers la buse d'admission (pour jet cylindrique de diamètre 1 mm) située entre les électrodes et de pénétrer dans le réacteur. Le débit gazeux est fixé de telle sorte (de l'ordre de  $15 \text{ Lmin}^{-1}$ ) qu'un vortex de 0,5 à 1 cm de profondeur se forme dans le liquide.

Les solutions aqueuses sont disposées dans une cellule à double enveloppe permettant une régulation de la température par simple circulation d'eau. Pour des démonstrations on pourra se limiter à un bécher disposé dans un cristalliseur rempli d'eau : la température de la solution traitée (et de son récipient) ne dépasse guère une soixantaine de degrés.

Les produits chimiques employés sont commerciaux.

## ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ACIDES

Les propriétés acidifiantes d'un arc rampant d'air humide vis-à-vis d'une solution aqueuse sont aisément mises en évidence. Une approche qualitative consiste à traiter une solution basique d'indicateur coloré (par exemple du bleu de bromothymol de  $pK = 7,1$ ) qui vire ainsi du bleu au jaune. Cette solution peut être immobilisée sur un papier-filtre.

On peut également mesurer les variations d'acidité en fonction de divers paramètres de fonctionnement, et en particulier de la durée  $t$  d'exposition au plasma : il suffit de relever le pH de la solution pour diverses valeurs de  $t$ . Une précaution utile consiste à faire fonctionner alternativement le générateur plasma et le pH-mètre, car l'influence électrique du générateur perturbe fortement le fonctionnement du millivoltmètre. La solution est homogénéisée continuellement par un agitateur magnétique.

Les résultats présentés sur la figure 3 sont relatifs au traitement de 50 mL de soude (5 mM). L'aspect du graphe  $\text{pH} = f(t)$  est celui d'une courbe de titrage d'un acide fort par une base forte dont le point équivalent est caractérisé par la valeur  $t_{\text{eq}}$ .

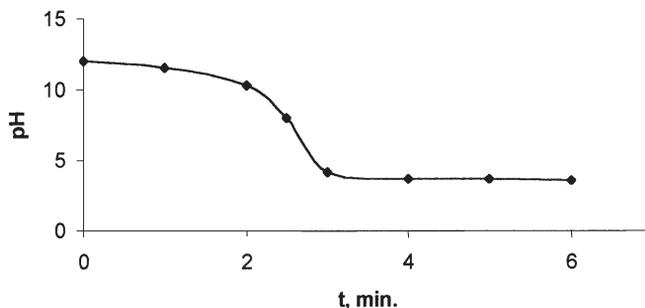


Figure 3 : Effet d'acidification.

L'effet fortement acidifiant d'un plasma d'air humide est ainsi mis en évidence puisqu'il résulte d'une variation de pH de près de dix unités en quelques minutes. Il s'agit donc là d'un saut d'acidité, considérable en termes de concentration de protons, qui s'effectue d'ailleurs sans variation notable de volume : ainsi, l'évaporation de la solution sous l'effet du balayage gazeux, qui est de l'ordre de 1 mL/ min, ne peut-elle expliquer l'importance de la variation d'acidité observée.

La valeur de  $t_{eq}$  dépend des conditions opératoires : la figure 4 illustre, à titre d'exemple, l'influence du diamètre de la buse d'admission des gaz. Pour des conditions expérimentales fixées, la valeur de  $t_{eq}$  dépend linéairement du nombre de moles de  $\text{OH}^-$  introduites dans la cible.

On peut aussi noter que le pH évolue au-delà du point équivalent vers une valeur proche de 2,5 quelle que soit la concentration en base titrée. Cette valeur particulière est à rapprocher de la constante d'acidité de l'acide nitreux, car nous avons montré l'apparition de nitrites dans une solution traitée par effluage, qu'il s'agisse d'une exposition à la décharge couronne ou à l'arc rampant.

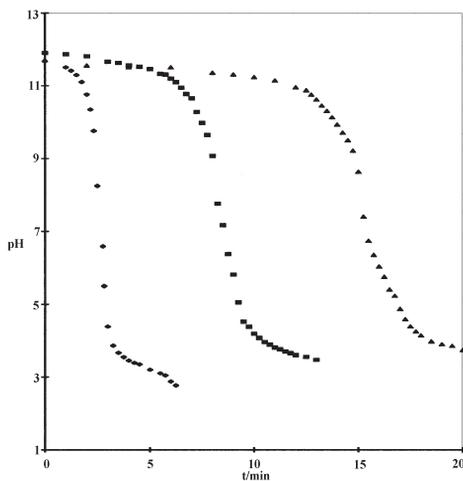


Figure 4 : Neutralisation de 125 mL de soude 5 mM par plasma d'arc rampant dans l'air humide. Effet du diamètre de la buse (diamètres respectifs : 1 mm ; 1,5 mm et 2 mm).

### ***Discussion***

La formation d'acide nitreux et nitrique est établie à partir de tests (de type HACH) réalisés sur une cible aqueuse exposée à la décharge. L'effet d'acidification n'est d'ailleurs pas sans évoquer les phénomènes de pluies acides, puisque les éclairs ne sont que l'établissement de décharges électriques entre des masses nuageuses chargées d'eau.

La présence d'oxydes d'azote NOx et de vapeur d'eau conduit à la formation d'ions nitrites et nitrates. On peut donc considérer que la soude de la solution est neutralisée par l'acide nitrique introduit par le plasma, ou plus probablement, par un mélange d'acide nitreux et nitrique. La quantité de protons formée est proportionnelle à la durée de l'effluvage (qui met en jeu une intensité moyenne constante) : ceci suggère qu'un processus de type électrolytique soit à l'origine de la formation de protons.

### **ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OXYDANTES**

#### ***Premier exemple : système de l'iode***

Disposer dans un bécher de 250 mL ou dans un cristalliseur en Pyrex environ 50 mL de solution d'iodure et 0,5 mL de tétrachlorure de carbone. L'exposition de la solution au plasma va entraîner une légère coloration de la solution (qui peut être suivie par spectrophotométrie) et l'apparition rapide de la teinte caractéristique de I<sub>2</sub> dans CCl<sub>4</sub>.

Il y a bien eu oxydation des iodures en iode moléculaire sous l'effet de l'exposition au plasma. Il s'est donc formé dans le milieu gazeux des espèces très oxydantes qui ont réagi avec le soluté I<sup>-</sup> à l'interface gaz-solution.

#### ***Second exemple : système de l'alizarine***

Le second exemple est encore qualitatif et peut être réalisé en quelques minutes. Il illustre les possibilités de dégradation d'un colorant, le rouge d'alizarine S.

L'alizarine présente en outre des propriétés d'indicateur acide-base : la solution est rouge violet en milieu basique, rouge en milieu neutre et jaune en milieu acide.

On prépare une solution d'alizarine en milieu sodique en dissolvant 30 mg d'alizarine et 1 g de soude dans une fiole de 200 mL d'eau. On prépare ensuite 50 mL de cette solution par dilution au 1/10. Le milieu est alors rouge violet soutenu.

On traite alors les 50 mL préparés par le plasma jusqu'à décoloration.

La solution est récupérée, réajustée à 50 mL pour compenser l'évaporation possible, et son pH est mesuré. Le pH est resté basique, ce qui montre que l'effet acidifiant du plasma a été masqué par un autre phénomène.

On acidifie alors la solution par addition d'acide (chlorhydrique par exemple) afin de vérifier que cette modification de pH n'induit aucune variation de coloration.

On peut alors conclure que l'évolution de la solution sous l'effet du plasma est dû à la dégradation oxydante du soluté. Une étude quantitative peut être réalisée en suivant l'évolution du système par méthodes spectrophotométriques en fonction de la durée d'exposition et des conditions de traitement, ou par mesure de DCO sur des échantillons prélevés à des temps variables.

### ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS COMPLEXANTES

L'exemple choisi est celui de la formation de complexe de stœchiométrie 1:1 entre le titane (IV) et le peroxyde d'hydrogène,  $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)^{++}$ , de constante de stabilité  $\log \beta = 4,0$ . Ce complexe est coloré en jaune-orangé et son spectre d'absorption présente une large bande autour de 400 nm. La préparation du complexe s'effectue «classiquement» en milieu très acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M) et demande un certain temps d'induction et de développement (environ une demi-heure) pendant lequel le mélange  $\text{TiCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  est abandonné à l'obscurité.

L'expérience proposée pour illustrer les propriétés du plasma repose sur la même démarche.

La solution soumise à l'effluage (volume 30 mL) est prélevée sur une solution stock aqueuse violette de trichlorure de titane (III) à la concentration de 4 mL de  $\text{TiCl}_3$  par litre d'eau.

La distance électrodes-cible est fixée à 7 cm.

Pour diverses durées d'exposition, l'effluage est interrompu, un prélèvement effectué et l'absorbance de l'échantillon mesurée au spectrophotomètre à 400 nm. On constate que la coloration de la solution, initialement violette (couleur du titane III) s'affadit ; la solution devient incolore après trente minutes d'exposition environ, puis la coloration orangée caractéristique du complexe  $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)^{++}$  apparaît après vingt autres minutes de traitement.

L'évolution de l'absorbance à 400 nm en fonction de la durée d'exposition est présentée sur la figure 5.

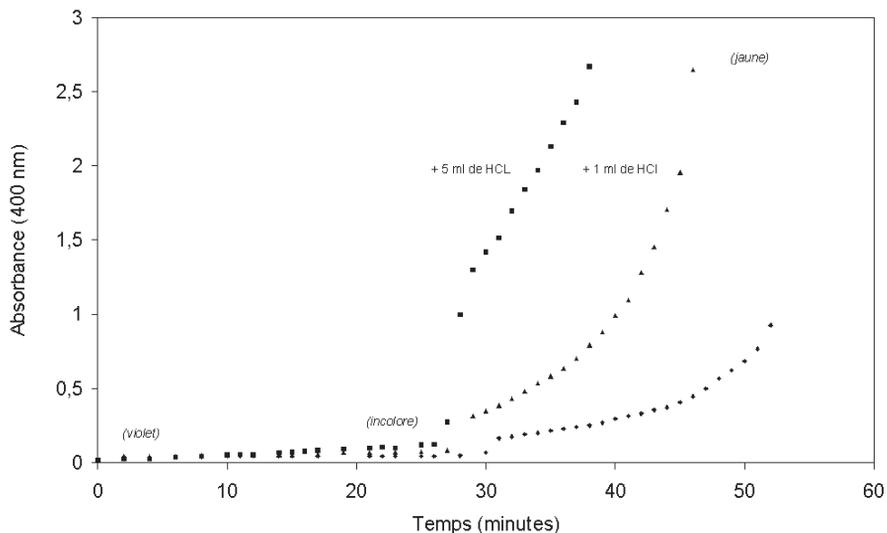


Figure 5

### Discussion

La manipulation décrite établit formellement la formation de complexe Ti(IV) avec  $H_2O_2$  à partir d'une solution de Ti(III) soumise à l'effluage. On peut donc conclure que sous l'effet de l'effluage :

- le titane (III) a été oxydé en titane (IV),
- le peroxyde d'hydrogène a été formé en solution,
- la quantité de  $H_2O_2$  apparue est relativement importante, car le complexe formé est de stabilité moyenne,
- la cinétique de formation de complexe nécessite un temps d'induction par technique d'effluage, comme par la méthode de préparation habituelle,
- en revanche, la formation du complexe par effluage s'effectue en milieu initialement neutre du point de vue de l'acidité.

On peut en outre légitimement s'interroger sur l'influence de l'acidité sur la cinétique de formation de complexe. L'expérience décrite est reprise en ajoutant à la solution traitée des quantités variables d'acide chlorhydrique à 37 % pour la même concentration en titane. L'évolution de l'absorbance avec la durée de traitement confirme

le rôle catalytique des protons (puisque la formation de complexe est fortement accélérée), mais la durée du temps d'induction de la réaction n'est que faiblement réduite.

## CONCLUSIONS

De toutes les grandes familles de réactions chimiques classiques, réactions acido-basiques, réactions d'oxydoréduction, réactions de complexation et réactions radicalaires, seules ces dernières ne sont pas illustrées ici, bien que nous ayons pu décrire des réactions de polymérisation sous plasma qui sont des exemples typiques de ce type de réaction. Néanmoins, nous avons proposé aux étudiants de réaliser une réaction de complexation spécifique impliquant un produit créé dans le plasma, le peroxyde d'hydrogène.

## *Annexes*

---

### 1. LEXIQUE

**ICP** : «*inductively coupled plasma*» ou plasma à couplage inductif ; désigne une technique d'analyse spectroscopique récente dans laquelle les atomes sont excités par la décharge et non plus par une flamme comme dans l'absorption atomique.

**MS** : «*mass spectrometer*» le détecteur du spectroscope ICP n'est plus un système optique mais un spectrographe de masse.

**PACVD** : «*plasma assisted chemical vapour deposition*» (dépôts ou érosions par vapeurs chimiques assistés par plasma).

**Etching** : érosion, gravure (de composants micro-électroniques par exemple).

**Sputtering** : pulvérisation (en vue de dépôts solides).

### 2. QUELQUES RÉACTIONS RELATIVES AUX ESPÈCES PERTINENTES

(M désigne une espèce quelconque)

- Formation de radicaux primaires  $\text{OH}^\circ$  et  $\text{HO}_2^\circ$  :

$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	$\rightarrow \text{H}^\circ + \text{OH}^\circ + \text{e}^-$
$\text{H}^\circ + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{OH}^\circ + \text{O}^\circ$
$\text{O}^\circ + \text{H}_2$	$\rightarrow \text{OH}^\circ + \text{H}^\circ$
$\text{H}^\circ + \text{O}_2 + \text{M}$	$\rightarrow \text{HO}_2^\circ + \text{M}$

- Formation d'ozone et de  $\text{NO}_x$  :

$\text{O}_2 + \text{O}_2^*$	$\rightarrow \text{O}_3 + \text{O}^\circ$
$\text{O}_2 + \text{O}^\circ + \text{M}$	$\rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$
$2\text{NO} + \text{O}_2$	$\rightarrow 2\text{NO}_2$
$\text{NO} + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{NO}_3$

- Disparition de radicaux :

$\text{HO}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
$\text{OH}^\circ + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\text{H}^\circ$
$\text{O}_2\text{H}^\circ + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^\circ$
$\text{H}^\circ + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^\circ$

- Formation d'acides nitrés :

$2\text{NO} + \text{O}_2$	$\rightarrow 2\text{NO}_2$ (réaction globale étudiée par Bodenstein)
$\text{NO} + \text{O} + \text{M}$	$\rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$
$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M}$	$\rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$
$\text{NO}_2 + \text{O}$	$\rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$
$\text{NO} + \text{e}^-$	$\rightarrow \text{NO}^+ + 2\text{e}^-$
$\text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{H}^+ + \text{HNO}_2$
$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$

### 3. POTENTIELS NORMAUX SÉLECTIONNÉS DE QUELQUES SYSTÈMES OXYDORÉDUCTEURS

Systèmes oxydoréducteur				Potentiel normal $E^\circ$ (V/ENH)
$\text{OH}^\circ$	$+ \text{H}^+$	$+ \text{e}^-$	$= \text{H}_2\text{O}$	2,85
$\text{O}(\text{gaz})$	$+ 2\text{H}^+$	$+ 2\text{e}^-$	$= \text{H}_2\text{O}$	2,42
$\text{O}_3$	$+ 2\text{H}^+$	$+ 2\text{e}^-$	$= \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{OH}(\text{gaz})$		$+ \text{e}^-$	$= \text{OH}^-$	2,02
$\text{H}_2\text{O}_2$	$+ 2\text{H}^+$	$+ 2\text{e}^-$	$= 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
$\text{HO}_2(\text{aq.})$	$+ \text{H}^+$	$+ \text{e}^-$	$= \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq.})$	1,50
$2\text{HNO}_2$	$+ 6\text{H}^+$	$+ 6\text{e}^-$	$= \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,45
$2\text{HNO}_2$	$+ 4\text{H}^+$	$+ 4\text{e}^-$	$= \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,29
$\text{O}_3(\text{gaz})$	$+ \text{H}_2\text{O}$	$+ 2\text{e}^-$	$= \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,24
$\text{O}_2$	$+ 4\text{H}^+$	$+ 4\text{e}^-$	$= 2\text{H}_2\text{O}(\text{liq.})$	1,23
$\text{NO}_2$	$+ \text{H}^+$	$+ \text{e}^-$	$= \text{HNO}_2$	1,09
$\text{N}_2\text{O}_4$	$+ 2\text{H}^+$	$+ 2\text{e}^-$	$= 2\text{HNO}_2$	1,07
$\text{N}_2\text{O}_4$	$+ 4\text{H}^+$	$+ 4\text{e}^-$	$= 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,03
$\text{HNO}_2$	$+ \text{H}^+$	$+ \text{e}^-$	$= \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,00
$\text{NO}_3^-$	$+ 4\text{H}^+$	$+ 3\text{e}^-$	$= \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{NO}_3^-$	$+ 3\text{H}^+$	$+ 2\text{e}^-$	$= \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94