

Mise en évidence de la formation d'hydrogène par la réaction de recombinaison bimoléculaire des radicaux HO₂. Réaction hétérogène de basse température des radicaux HO₂

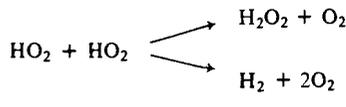
KRIKOR A. SAHETCHIAN, ADOLPHE HEISS ET RENÉE RIGNY

Laboratoire de Chimie Générale, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. No 457, Université Pierre et Marie Curie, Tour 55, 4ème Etage, 4, Place Jussieu, 75230-Paris Cedex-05, France

Reçu le 19 mars 1982

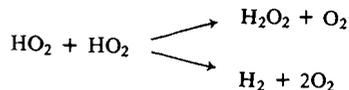
KRIKOR A. SAHETCHIAN, ADOLPHE HEISS et RENÉE RIGNY. *Can. J. Chem.* **60**, 2896 (1982).

On montre que les radicaux HO₂ ne réagissent pratiquement pas avec les parois de silice ou de verre Pyrex, traitées ou non à l'acide borique, aux températures supérieures à l'ambiante alors qu'aux températures inférieures à celle-ci ces radicaux disparaissent. Leur vitesse de disparition augmente avec la diminution de la température, contrairement à ce qui se passe à haute température ($t > 150^{\circ}\text{C}$). Le coefficient apparent de recombinaison hétérogène peut être exprimé sous la forme $\gamma_a = 1,9 \times 10^{-11} \exp(11\,000/RT)$. L'utilisation, comme nouvelle source thermique de radicaux HO₂, du système O₂ + 10 ppm de C₇H₁₅O—OC₇H₁₅ (t 220–240°C, réacteur en silice recouvert de B₂O₃ puis traité par la réaction lente H₂/O₂, radicaux HO₂ formés par la réaction C₇H₁₅O + O₂ → HO₂ + produit) a permis d'étudier la réaction de recombinaison bimoléculaire des radicaux HO₂. La formation d'hydrogène moléculaire ayant été mise en évidence dans ce système, nous en déduisons que cette réaction engendre H₂O₂ et H₂ suivant les deux voies parallèles suivantes:



KRIKOR A. SAHETCHIAN, ADOLPHE HEISS, and RENÉE RIGNY. *Can. J. Chem.* **60**, 2896 (1982).

It is shown that there is practically no reaction of HO₂ radicals on walls of quartz or Pyrex glass, coated or not with boric acid, at temperatures higher than the ambient one, whereas at lower temperatures these radicals disappear. The rate of disappearance increases with decreasing temperature, contrary to what occurs at high temperature ($t > 150^{\circ}\text{C}$). The apparent coefficient of heterogeneous recombination may be expressed by $\gamma_a = 1.9 \times 10^{-11} \exp(11\,000/RT)$. By using, as a new thermal source of HO₂ radicals, the system O₂ + 10 ppm of C₇H₁₅O—OC₇H₁₅ (t 220–240°C, quartz vessel coated with B₂O₃ and treated by the slow reaction H₂/O₂, HO₂ radicals formed through the reaction C₇H₁₅O + O₂ → HO₂ + product), it was possible to study the bimolecular recombination reaction of HO₂ radicals. The formation of molecular hydrogen was shown; we deduce from this that the recombination reaction produces H₂O₂ and H₂ by two competitive paths:



Introduction

La réaction de recombinaison bimoléculaire en phase gazeuse des radicaux HO₂ joue un rôle important tant dans le domaine de la combustion que dans celui de la pollution atmosphérique. De nombreux travaux ont été consacrés à la détermination de ses caractéristiques cinétiques, mais les résultats sont incomplets et manquent d'une certaine cohérence.

En effet, cette réaction qui paraissait simple avec formation de peroxyde d'hydrogène (1)



s'est révélée être beaucoup plus complexe (2–7).

Récemment, l'observation a été faite (4, 8) que les rendements en peroxyde d'hydrogène étaient inférieurs à ceux prévus par la réaction classique [3a].

La complexité des résultats obtenus peut être

due d'une part à la complexité des mécanismes chimiques des méthodes utilisées, et d'autre part au processus hétérogène.

Lors des études de combustion, la réaction hétérogène des radicaux HO₂ est toujours envisagée. Elle peut être rendue négligeable en comparaison des réactions homogènes grâce à un recouvrement des parois, en particulier à l'acide borique, suivi d'un traitement par la réaction lente de l'hydrogène (9, 10).

Au cours de certaines déterminations de constantes de vitesse de réactions de radicaux HO₂, effectuées à des températures voisines de l'ambiante, différents recouvrements ont été utilisés (4, 7, 11, 12); il nous est apparu nécessaire d'étudier la réaction hétérogène des radicaux HO₂ parce qu'elle peut conduire à des complexités insoupçonnées.

Partant des considérations précédentes nous avons entrepris l'étude des réactions de recombinaison

naison, hétérogène et homogène, des radicaux HO_2 .

Notre étude précédente (13) de la réaction hétérogène des radicaux, réalisée entre 300 et ~ 700 K, nous a incités à élargir le domaine vers les températures inférieures à l'ambiante. En fonction des résultats obtenus, nous avons choisi une plage de température où les réactions hétérogènes, de basse et de haute température, sont négligeables, pour étudier la recombinaison homogène des radicaux HO_2 .

Comme nous l'avons montré ci-dessus, le grand nombre d'études, ne concordant pas toujours entre elles, réalisées à propos de la réaction [3a] nous a amenés à envisager la possibilité d'une nouvelle réaction [3b] en phase gazeuse, d'où le deuxième objet de cette étude:



Nous avons choisi les conditions expérimentales telles que les réactions hétérogènes soient rendues négligeables, et un mélange réactionnel où les radicaux HO_2 sont formés par une voie thermique (14) et où le mécanisme chimique est relativement simple.

I. Réaction hétérogène des radicaux HO_2 de 230 à 300 K

Le dispositif expérimental est celui déjà décrit dans des études sur la décomposition de peroxydes (15).

Les radicaux HO_2 sont formés, en système dynamique (9), par la réaction lente de combustion de l'hydrogène à 510°C et sous une pression de 180 Torr, avec un mélange $2\text{H}_2 + 1\text{O}_2 + 0,03\text{CO}_2$, dans un réacteur préalablement traité à l'acide borique puis par cette même réaction lente (9, 10, 15). Une faible partie du flux réactionnel (H_2 , O_2 , CO_2 auxquels s'ajoutent les espèces HO_2 , H_2O_2 et H_2O formées dans la réaction) est extraite par la microfuite d'une sonde située dans l'axe du réacteur, en une position déterminée et pour un temps de séjour de 17 s. Ce flux extrait circule dans un tube de pyrex en U, sous une pression voisine de 0,2 Torr, puis les espèces condensables sont gelées sur le doigt, refroidi à l'azote liquide, d'un Dewar placé dans la cavité résonnante de l'appareil RPE (fig. 1) La fonction de CO_2 est de servir de matrice pour piéger les radicaux HO_2 . La concentration des radicaux HO_2 , dans le tube en U, avoisine 10^{10} particules/cm³ et le temps de séjour est de l'ordre de quelques millisecondes. Pour rendre négligeable toute destruction aux parois des radicaux HO_2 , les canalisations en Pyrex entre la sortie du réacteur et

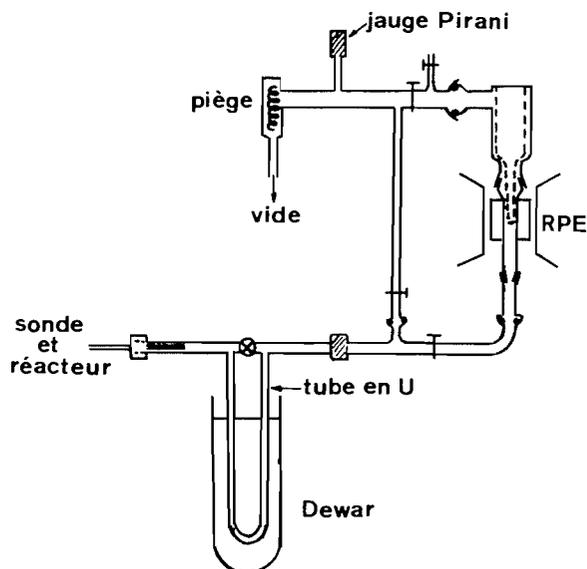


FIG. 1. Partie du montage expérimental.

le doigt froid ont également été traitées à l'acide borique. Le temps d'accumulation des radicaux sur le doigt froid est de 5 min, après quoi l'enregistrement RPE est effectué.

Les tubes de Pyrex en U ($\phi_{\text{intérieur}} = 5$ mm, longueur ~ 21 cm), sont nettoyés avec un mélange sulfochromique, puis rincés à l'eau distillée. Ils sont: (i) soit plongés, à différentes profondeurs, dans un Dewar rempli d'éthanol et refroidi par de la Carboglace à une température T ; en faisant varier la profondeur on suit l'évolution de la concentration des radicaux HO_2 en fonction du temps de séjour t à cette température; (ii) soit plongés dans ce même Dewar à une profondeur déterminée, et en effectuant les expériences à des températures différentes; l'évolution de $[\text{HO}_2]$ est ainsi étudiée en fonction de la température, à temps de séjour constant; (iii) soit placés dans un four thermostaté dont la température peut varier de l'ambiante à 600 K, mais le temps de séjour est fixé.

À tout moment existe la possibilité de vérifier que la concentration des radicaux HO_2 , en fonction de la température T , provient bien de la réaction hétérogène sur les parois et non d'une modification des conditions de la combustion lente de l'hydrogène. Par conséquent, à l'entrée du tube en U, la concentration des radicaux HO_2 reste toujours constante et nous la considérerons comme la concentration initiale $[\text{HO}_2]_0$.

Résultats

Lorsque le flux gazeux circule par le tube en U,

nous constatons que, pour une immersion donnée de celui-ci et des conditions identiques (température, débit, longueur du tube), la concentration des radicaux diminue en fonction de la durée d'un essai, pour finir par se stabiliser à un état stationnaire. Chaque expérience a ensuite été réalisée une fois que cet état stationnaire est atteint et le temps nécessaire à son établissement est appelé temps de mise en équilibre τ . Nous avons remarqué que ce temps τ est d'autant plus court que la température du tube est plus basse.

Nous avons suivi l'évolution de la concentration des radicaux HO_2 , $[\text{HO}_2]_T$, en fonction de leur temps de séjour t dans le tube en U, celui-ci étant à basse température (de 300 à 230 K). La figure 2a représente cette évolution à une température de $T = 263$ K alors que la fig. 2b, représentant $\ln [\text{HO}_2]_T = f(t)$, montre que la cinétique de disparition des radicaux HO_2 est du premier ordre (le coefficient de corrélation de la droite des moindres carrés est $r^2 = 0,98$). Ces courbes sont valables pour des conditions de pression et de parois bien définies. En effet la disparition des radicaux HO_2 dépend non seulement du temps de séjour, mais aussi sans doute des produits formés au cours de la réaction de combustion de l'hydrogène, par exemple H_2O , H_2O_2 . En particulier, l'eau formée et adsorbée sur les parois peut influencer le phénomène (4). A partir de la droite de la fig. 2b, une détermination de la constante de vitesse apparente de réaction hétérogène de basse température des radicaux HO_2 a été effectuée. La valeur trouvée, $k_a = 460 \text{ s}^{-1}$ à 263 K, constitue une estimation de cette constante de vitesse apparente.

A temps de séjour t constant, l'évolution de la concentration des radicaux HO_2 , $[\text{HO}_2]_t/[\text{HO}_2]_0$, en fonction de la température T du tube a également été étudiée (fig. 3). Quand cette température change, le temps de séjour, à profondeur d'immersion constante, change lui aussi très légèrement, mais cette variation est négligeable en première approximation.

Pour des températures comprises entre 300 et 400 K, nous avons un palier (13), puis la concentration des radicaux HO_2 diminue quand T continue à augmenter. Aux températures inférieures à 300 K, cette concentration diminue très fortement pour s'annuler vers 240 K. Pour des températures < 300 K et un tube traité à l'acide borique, la forme de la courbe est identique avec un très faible décalage de température. Cette rapide décroissance de concentration est à rapprocher de celle observée avec des parois traitées avec KCl , KBr , BaBr_2 quand la température augmente de 300 à 400 K (13).

Nous avons pu voir, dans nos expériences, que:

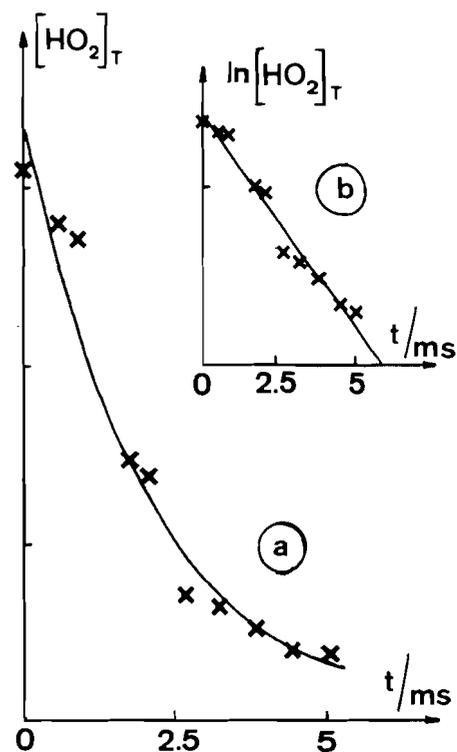


FIG. 2. (a) Evolution de $[\text{HO}_2]_T$ en fonction du temps de séjour t , à la température $T = 263$ K, $[\text{HO}_2]_T$ en unités arbitraires. (b) Variation de $\ln [\text{HO}_2]_T$ en fonction de t , à 263 K.

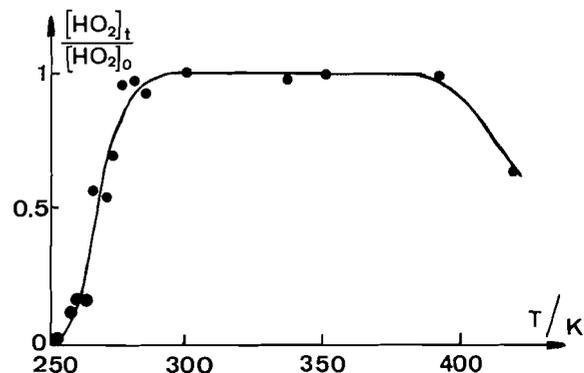


FIG. 3. Evolution de $[\text{HO}_2]_t/[\text{HO}_2]_0$ en fonction de la température absolue, pour un temps de séjour t de 5 ms.

(i) la réaction de disparition des radicaux HO_2 obéit à une cinétique du premier ordre; (ii) la concentration de ces radicaux change très peu dans le domaine 298–400 K; (iii) la variation de concentration de ceux-ci à temps de séjour constant, peut être étudiée en fonction de $1/T$.

En supposant que le phénomène puisse être représenté par une équation de type Arrhénius, on obtiendra l'expression suivante, aux températures

$T < 298 \text{ K}$:

$$\ln \left(\ln \frac{[\text{HO}_2]_0}{[\text{HO}_2]_{T,t}} \right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A \times t)$$

où E_a est l'incrément thermique de la réaction hétérogène de disparition des radicaux HO_2 et A son facteur préexponentiel, t représente le temps de séjour fixé. A partir du diagramme d'Arrhénius (fig. 4), la méthode des moindres carrés permet de déterminer E_a :

$$E_a = -11 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ (erreur} \\ = \pm 1 \text{ écart-type)}$$

Cette valeur de 11 kcal mol^{-1} et l'observation expérimentale qu'il soit nécessaire de chauffer les parois pour revenir aux conditions initiales d'équilibre, permettraient de mettre en évidence une analogie entre ce phénomène et celui de la désorption de l'eau.

Bien que ce phénomène hétérogène soit différent de celui de haute température, nous estimons pouvoir lui appliquer la théorie des réactions hétérogènes de Semenov. Pour le domaine cinétique la valeur du coefficient apparent de recombinaison hétérogène γ_a à 263 K est $\gamma_a = 2,3 \times 10^{-2}$. Pour nos conditions expérimentales, en tenant compte de l'énergie d'activation apparente déterminée ci-dessus, γ_a peut être présenté sous la forme suivante:

$$\gamma_a = 1,9 \times 10^{-11} \exp \frac{11\,000}{RT}$$

Notons aussi que, en accord avec la référence 4, l'augmentation de la concentration en eau ou de celle d'autres produits présents dans le milieu, se traduirait par un accroissement de γ_a .

II. Mise en évidence de la réaction $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{O}_2$ [3b]

Les conditions expérimentales ayant été choisies pour rendre négligeable la réaction hétérogène des radicaux HO_2 , nous avons entrepris une première étude de la recombinaison homogène de ces radicaux. Comme source propre thermique de radicaux HO_2 , nous avons choisi le système oxygène + peroxyde de di-n heptyle $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}-\text{OC}_7\text{H}_{15}$ (~ 10 ppm) précédemment étudié (14). La réaction en phase gazeuse, à une température comprise entre 150 et 240°C , de radicaux n-heptoxy (issus de la décomposition du peroxyde double ROOR précédent) et d'oxygène moléculaire engendre des radicaux HO_2 . Le dispositif expérimental a déjà été décrit, mais quelques modifications lui ont été apportées.

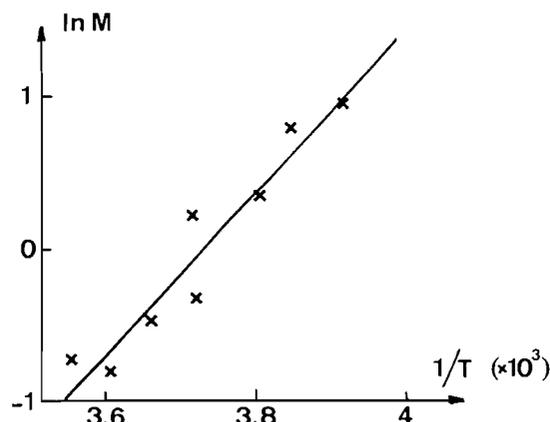


FIG. 4. Diagramme d'Arrhénius; $\ln M = f(1/T)$ avec $M = \ln([\text{HO}_2]_0/[\text{HO}_2]_{T,5 \text{ ms}})$ pour un temps de séjour de 5 ms.

Le peroxyde liquide ROOR est contenu dans une fiole à la température ambiante. Le flux d'oxygène passe par cette fiole et barbote dans le peroxyde liquide avant de traverser un réacteur en silice, à la pression atmosphérique. La possibilité existe d'envoyer directement le courant d'oxygène dans le réacteur sans passer par cette fiole. Le réacteur conicocylindrique (longueur 25 cm , diamètre de 1 à 4 cm) est traité à l'acide borique, puis par la réaction lente H_2/O_2 (10, 13, 15). Ce traitement a pour effet de rendre inertes, vis-à-vis des radicaux HO_2 , les parois du réacteur. Celui-ci est placé dans un four à température uniforme et thermorégulée à $\pm 0,5^\circ\text{C}$. La sortie du réacteur est reliée à la boucle d'introduction (volume 3 cm^3) d'un chromatographe en phase gazeuse expérimental, conçu pour la détection de traces. Ce chromatographe a été élaboré, mis à notre disposition et manipulé par J. P. Nogier. La séparation est réalisée par une colonne garnie de tamis moléculaire 5 \AA , longue de 6 m , avec l'argon N 60 (99,99990%) comme gaz porteur; la détection très sensible est réalisée dans un tube à décharge d'argon.

Le flux gazeux, à la sortie du réacteur, traverse en continu la boucle d'introduction du chromatographe pour être envoyé dans celui-ci au moment d'effectuer une analyse.

Résultats

Trois séries d'expériences ont été faites: (1) de l'oxygène pur (N 48 c'est-à-dire à $99,998\%$ contenant moins de $0,1 \text{ ppm}$ d'hydrogène, ou N 45 ($99,995$ avec $\text{H}_2 < 0,2 \text{ ppm}$) est introduit dans le chromatographe, sans qu'aucun pic ne soit détecté (fig. 5a); (2) des mélanges d'oxygène N 45 ou d'azote N 48 contenant de faibles concentrations en hydrogène ($40, 12,5$ et $0,5 \text{ ppm}$) sont introduits

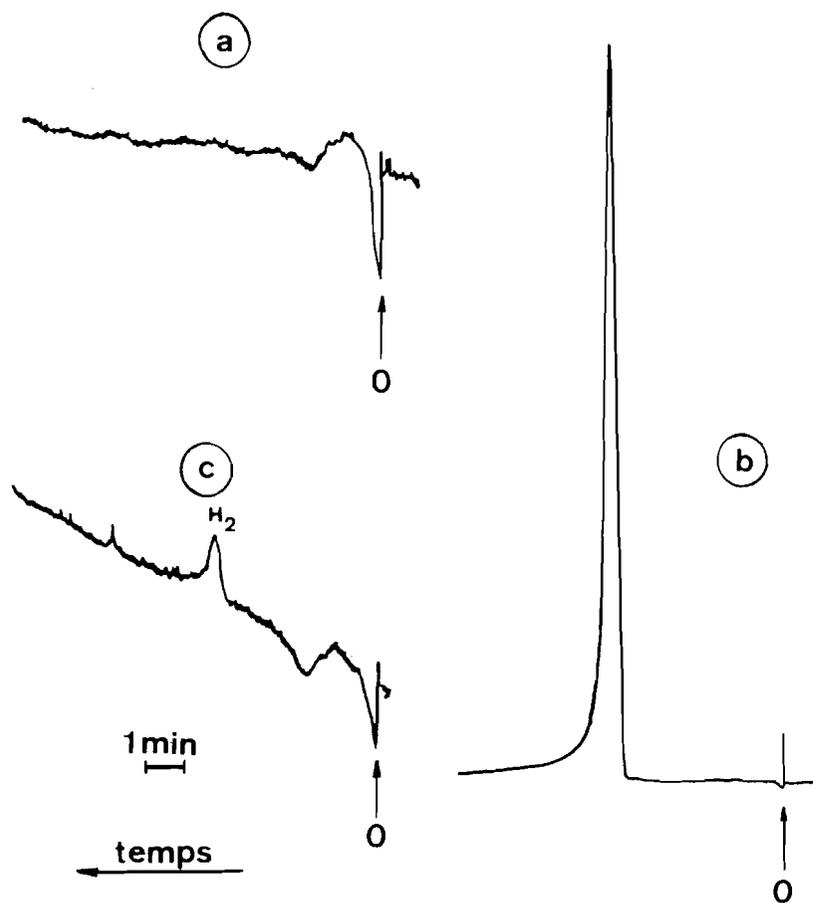


FIG. 5. Chromatogrammes en phase gazeuse. O: perturbation d'introduction. (a) oxygène N 45 seul; (b) pic obtenu avec 40 ppm. d'hydrogène dans l'oxygène N 45, sensibilité 10 fois plus faible qu'en (a) et (c); (c) pic d'hydrogène obtenu avec le mélange 10 ppm de ROOR dans l'oxygène N 45.

dans le chromatographe. Les chromatogrammes permettent de localiser H_2 (pic à 4 min) et de tester la sensibilité du détecteur vis-à-vis de ce gaz. Le pic obtenu pour une concentration de 40 ppm est représenté sur la fig. 5b; (3) des mélanges d'oxygène N 48 ou N 45 et de peroxyde ROOR (~ 10 ppm) avec des débits de 28 et 40 $L h^{-1}$, après passage par le réacteur à des températures de 238 ou 220°C, sont chromatographiés. Un des chromatogrammes est représenté sur la fig. 5c, où le pic correspond bien à celui de l'hydrogène moléculaire.

La bonne reproductibilité de ces expériences mérite d'être signalée. Plusieurs séries d'expériences complémentaires sont effectuées pour vérifier l'influence de divers facteurs.

(i) Après son passage dans le réacteur à 100°C, nous avons chromatographié le mélange $O_2 + ROOR$ sans observer de formation d'hydrogène.

(ii) En opérant de même avec le mélange $O_2 + H_2O_2$ circulant dans le réacteur à 240°C, là aussi aucune formation de H_2 n'est détectée.

(iii) Pour des conditions identiques de température, pression, concentrations, des essais sont réalisés dans un réacteur en silice identique à celui décrit, mais avec la différence qu'il n'est pas traité à l'acide borique. Nous constatons que:

la décomposition de ROOR est pratiquement la même que dans le cas du réacteur traité; cela signifie que la décomposition se produit en phase gazeuse;

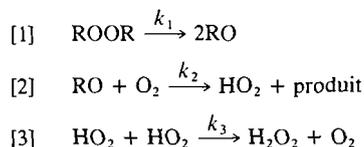
dans ces conditions, ni H_2O_2 (par chromatographie sur couches minces) ni H_2 (par chromatographie en phase gazeuse) ne sont mis en évidence.

Discussion

Il est intéressant tout d'abord de remarquer que la formation d'hydrogène observée expérimentalement ne peut s'expliquer ni par des réactions hétérogènes, dont le rôle est négligeable aux températures auxquelles nous opérons grâce au traitement des parois effectué, ni par des réactions entre radicaux et peroxyde (ou des réactions telles que

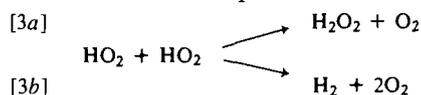
décomposition, isomérisation etc ...) rendues négligeables par rapport à celle de RO avec O₂, grâce à la faible concentration en peroxyde ROOR et à la température des expériences relativement faible.

Les réactions principales se produisant dans le système O₂ + ROOR, avec nos conditions expérimentales, sont les suivantes (14).



La réaction [2] peut aussi avoir lieu après isomérisation du radical RO. Dans les études des réactions concernant ces deux radicaux, la formation d'hydrogène atomique ou moléculaire n'est jamais mise en évidence. Pour le radical méthoxy CH₃O, la formation d'hydrogène atomique a été envisagée (16) alors que celle d'hydrogène moléculaire apparaît comme pratiquement très peu probable, d'après des calculs théoriques qui concluent à une barrière d'énergie très élevée pour la réaction CH₃O → CHO + H₂ (17). Toutefois, même si de l'hydrogène atomique était susceptible de se produire, la vitesse de formation de H₂ par une réaction de H avec le peroxyde ou un produit de décomposition serait négligeable, en comparaison de la réaction H + O₂ + M → HO₂ + M.

A partir des résultats expérimentaux, on observe que la présence d'hydrogène moléculaire est liée à celle des radicaux HO₂ et du peroxyde H₂O₂ dans le milieu en réaction. La formation d'hydrogène ne pouvant pas s'expliquer par les réactions [1] à [3] (et cherchant vainement dans la littérature une possible voie de formation de H₂ pendant la décomposition des radicaux RO), au vu des considérations précédentes, on en déduit que la réaction entre deux radicaux HO₂ engendre à la fois H₂O₂ et H₂. Ceci signifierait que la réaction [3] est en réalité complexe, ce qui expliquerait certaines incohérences entre la vitesse de formation de H₂O₂ et la disparition des radicaux HO₂ (4, 8). Il en résulte que la réaction de recombinaison se produirait suivant deux voies parallèles:



La voie [3b] a été suggérée antérieurement (3, 5, 8).

Au cours de certaines expériences nous avons analysé le peroxyde d'hydrogène produit. A partir des chromatogrammes, une première estimation montre que le rapport [H₂]/[H₂O₂] est de l'ordre de 10%. Bien que la probabilité du chemin réactionnel [3b] soit nettement plus faible que celle du chemin [3a] dans nos conditions, il peut jouer un rôle

important, tant dans la chimie de la combustion que dans celle de l'atmosphère.

En effet, les radicaux HO₂ disparaissent par recombinaison bimoléculaire par les réactions [3a] et [3b]. Dans le domaine de la combustion, la voie [3b] constitue une rupture de chaîne alors que ce n'est pas toujours le cas pour la voie [3a], parce que le peroxyde d'hydrogène formé peut engendrer de nouvelles chaînes par suite de sa décomposition homogène ou hétérogène en radicaux. Il est bien connu que, dans la réaction d'oxydation des hydrocarbures, il se forme de l'hydrogène moléculaire; cette formation pourrait être expliquée par la réaction [3b].

En ce qui concerne la chimie de l'atmosphère, cette réaction de formation d'hydrogène n'a jamais été prise en considération. Pourtant elle pourrait jouer un rôle important dans les domaines où la concentration en radicaux HO₂ est relativement élevée, tels que la stratosphère ou la mésosphère. Son influence peut aussi être grande sur la teneur en eau de la stratosphère (elle serait peut-être une raison de la sécheresse inexplicée de celle-ci), parce qu'elle diminue la formation de H₂O₂. Ajoutons, d'après Nicolet (18), qu'au voisinage de la mésopause, l'hydrogène atomique et l'hydrogène moléculaire doivent intervenir simultanément pour déterminer le comportement de l'hydrogène atomique dans l'exosphère.

Conclusion

Cet article est constitué de deux parties décrivant chacune un phénomène nouveau lié aux radicaux perhydroxyles. La première se rapporte à la disparition hétérogène des radicaux HO₂ entre 230 et 300 K, alors que la seconde concerne une étude du mécanisme de la réaction de recombinaison bimoléculaire de ces radicaux.

La réaction hétérogène des radicaux HO₂ aux basses températures semble relever d'une adsorption physique de ceux-ci et cette réaction doit toujours être envisagée aux températures inférieures à l'ambiante. Elle ne dépendrait pas seulement de l'adsorption des radicaux HO₂, mais subirait aussi l'influence des produits formés en cours de réaction.

En ce qui concerne la réaction de recombinaison des radicaux HO₂ en phase gazeuse, elle s'effectuerait par les deux voies [3a] et [3b], la voie [3b] pouvant jouer un rôle non négligeable dans la chimie de la combustion, ainsi que dans celle de l'atmosphère. C'est pourquoi il est important de poursuivre l'étude de cette réaction.

Remerciements

Les auteurs remercient vivement D. Delafosse et

M. Che pour leur discussion concernant la réaction hétérogène ainsi que J. P. Nogier pour avoir mis à notre disposition et manipulé un chromatographe en phase gazeuse conçu pour la détection de traces.

1. S. N. FONER et R. L. HUDSON. *Adv. Chem. Ser.* **36**, 34 (1962).
2. R. R. LIU, R. A. GORSE JR., M. C. SAUER JR. et S. GORDON. *J. Phys. Chem.* **83**, 1803 (1979).
3. R. R. LIU, R. A. GORSE JR., M. C. SAUER JR. et S. GORDON. *J. Phys. Chem.* **84**, 813 (1980).
4. R. A. COX et J. P. BURROWS. *J. Phys. Chem.* **83**, 2560 (1979).
5. E. J. HAMILTON et R. R. LIU. *Int. J. Chem. Kinet.* **9**, 875 (1977).
6. J. P. BURROWS, R. A. COX et R. G. DERWENT. *J. Photochem.* **16**, 147 (1981).
7. B. A. THRUSH et J. P. T. WILKINSON. *Chem. Phys. Lett.* **66**, 441 (1979).
8. C. J. HOCHANDEL, T. J. SNORSKI et J. P. OGREN. *J. Phys. Chem.* **84**, 3274 (1980).
9. I. K. SHAKNAZARYAN, K. A. SAHETCHIAN (G. A. SACHYAN), A. G. PHILIPPOSSYAN et A. B. NALBANDYAN. *Int. J. Chem. Kinet.* **6**, 693 (1974).
10. R. R. BALDWIN et L. MAYOR. *Rev. Institut Français du Pétrole. Vol. 13. 1958. p. 397; Seventh Symposium (Internat.) on Combustion. 1959. p. 8.*
11. W. B. DEMORE. *J. Phys. Chem.* **83**, 1113 (1979).
12. W. HACK, A. W. PREUSS, F. TEMPS et H. GG. WAGNER. *Int. J. Chem. Kinet.* **12**, 851 (1980).
13. I. A. VARDANYAN, K. A. SAHETCHIAN (G. A. SACHYAN) et A. B. NALBANDYAN. *Combust. Flame*, **17**, 315 (1971).
14. K. A. SAHETCHIAN, R. RIGNY, A. HEISS et R. I. BEN-AÏM. *Chem. Phys. Lett.* **87**, 333 (1982).
15. K. A. SAHETCHIAN, A. HEISS, R. RIGNY et R. I. BEN-AÏM. *Int. J. Chem. Kinet.* Sous presse.
16. L. BATT, J. P. BURROWS et G. N. ROBINSON. *Chem. Phys. Lett.* **78**, 467 (1981).
17. G. F. ADAMS, R. J. BARTLETT et G. D. PURVIS. *Chem. Phys. Lett.* **87**, 311 (1982).
18. M. NICOLET. *Étude des réactions chimiques de l'ozone dans la stratosphère. Covos, Bruxelles, décembre 1977.*