PREMIER MINISTRE COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

ETUDE DE LA VARIATION DE L'ENERGIE DE LIAISON DANS LES SYSTEMES MOLECULAIRES IRRADIES

par

Gilbert NAUDET, Suzanne PASSE

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Rapport CEA-R-3520

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

C.E.N - SACLAY B.P. nº 2, 91 - GIF-sur-YVETTE - France

Da

1968

CEA-R-3520

3.4

CEA-R-3520 - NAUDET Gilbert, PASSE Suzanne

ETUDE DE LA VARIATION DE L'ENERGIE DE LIAISON DANS LES SYSTEMES MOLECULAIRES IRRADIES

Sommaire. - A l'aide de résultats expérimentaux, sélectionnés dans les publications, nous étudions l'évolution de l'énergie de liaison d'un système moléculaire sous irradiation (évolution vers un état plus ou moins lié), et nous comparons cette variation d'énergie de liaison à l'énergie totale de liaison du système initial et à l'énergie absorbée dans le système au cours de l'irradiation. Ceci est fait en fonction de la nature du système moléculaire ainsi que du spectre et de l'intensité du rayonnement.

Nous exposons d'abord notre méthode de travail, puis les résultats obtenus.

1968 - Commissariat à l'Energie Atomique - France 45 p.

CEA-R-3520 - NAUDET Gilbert, PASSE Suzanne

STUDY OF BOND-ENERGY VARIATIONS IN MOLECULAR SYSTEMS UNDER IRRADIATION

<u>Summary.</u> - On the basis of experimental results selected from publications, the evolution of the bond energy of a molecular system under irradiation - leading to a more or less bound state - is studied. This variation of bond energy is then compared to the total bond energy of the initial system and to the energy absorbed in the system during the irradiation. This is done as a function of the nature of molecular system and the radiation spectrum and intensity.

Our working method will first be explained, and the results obtained will then be given.

1968 - Commissariat à l'Energie Atomique - France 45 p.

A partir de 1968, les rapports CEA sont classés selon les catégories qui figurent dans le plan de classification ci-dessous et peuvent être obtenus soit en collections complètes, soit en collections partielles d'après ces catégories.

Ceux de nos correspondants qui reçoivent systématiquement nos rapports à titre d'échange, et qui sont intéressés par cette diffusion sélective, sont priés de se reporter à la lettre circulaire CENS/DOC/67/4690 du 20 décembre 1967 que nous leur avons adressée, et qui précise les conditions de diffusion.

A cette occasion nous rappelons que les rapports CEA sont également vendus au numéro par la Direction de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, Paris 7°.

PLAN DE CLASSIFICATION

8.

APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES 1. **ISOTOPES ET DES RAYONNEMENTS**

- BIOLOGIE ET MEDECINE 2.
- Biologie générale **2**. 1
- 2. 2 Indicoteurs nucléaires en biologie
- 2. 3 Médecine du travail
- 2. 4 Radiobiologie et Radioagronomie
- 2. 5 Utilisatian des techniques nucléaires en médecine

3. CHIMIE

- 3. 1 Chimie générale
- **3.** 2 Chimie analytique
- **3.** 3 Procédés de séparation
- 3. 4 Radiochimie

ETUDES DU DOMAINE DE L'ESPACE 4.

5. GEOPHYSIQUE, GEOLOGIE, MINERALOGIE ET METEOROLOGIE

METAUX, CERAMIQUES 6. ET AUTRES MATERIAUX

- Fabrication, propriétés et structure des **6.** 1 matériaux
- 6. 2 Effets des rayonnements sur les motériaux
- 6. 3 Corrosion

NEUTRONIQUE, PHYSIQUE ET 7. TECHNOLOGIE DES REACTEURS

- 7. 1 Neutronique et physique des réacteurs
- 7. 2 Refroidissement, protection, contrôle et sécurité
- 7. 3 Matériaux de structure et éléments classiques des réacteurs

PHYSIQUE

- **8**, 1 Accélérateurs
- **B.** 2 Electricité, électronique, détection des rayonnements
- 8. 3 Physique des plasmas
- 8. 4 Physique des états condensés de la matière
- 8. 5 Physique corpusculaire à haute énergie
- 8. 6 Physique nucléaire
- 8.7 Electronique quantique, lasers

9. PHYSIQUE THEORIQUE ET MATHEMATIQUES

PROTECTION ET CONTROLE DES 10. RAYONNEMENTS. TRAITEMENT DES **EFFLUENTS**

- **10.** 1 Protection sanitaire
- 10. 2 Contrôle des rayonnements
- 10. 3 Traitement des effluents

SEPARATION DES ISOTOPES 11.

TECHNIQUES 12.

- 12. 1 Mécanique des fluides Techniques du vide
- 12. 2 Techniques des températures extrêmes
- 12. 3 Mécanique et outillage

UTILISATION ET DEVELOPPEMENT 13. DE L'ENERGIE ATOMIQUE

- 13. 1 Centres d'études nucléaires, laboratoires et usines
- 13. 2 Etudes économiques, programmes
- 13. 3 Divers (documentation, administration, législation, etc...)

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du nº 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, qual Voltaire, PARIS VII^e.

The C.E.A. reports starting with nº 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIe.

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay Département de Biologie Groupes d'Etudes des Effets des Rayonnements sur les Structures Moléculaires

ETUDE DE LA VARIATION DE L'ENERGIE DE LIAISON DANS LES SYSTEMES MOLECULAIRES IRRADIES

- Rapport CEA-R-3520 -

par

Gilbert NAUDET, Suzanne PASSE DB/GEERSM N° 5 bis - Février 1968

- Avril 1968 -

SOMMAIRE

- I. INTRODUCTION. -
- **II. DEFINITIONS. -**
 - II.1. Energie de liaison.
 - II. 2. Energie de rayonnement absorbée.
 - II. 3. Facteur énergétique de structuration et efficacité énergétique.

III. - DETERMINATION DE LA VARIATION DE L'ENERGIE TOTALE DE III. 1. Bilan atomique.

- III. 2. Détermination de l'énergie totale de liaison.
- III.3. Précision sur la variation de l'énergie totale de liaison.

IV. - RESULTATS. -

- IV.1. Sélection des expériences.
- IV.2. Présentation des résultats.
- IV.3. Résultats.
- V. CONCLUSIONS, -

I. - INTRODUCTION. -

Les propriétés d'un système moléculaire dépendant de ses caractéristiques structurales, il nous est apparu intéressant d'aborder le problème de l'effet des rayonnements par l'étude des variations de structure provoquées par irradiation. C'est dans cet esprit que nous avons cherché à définir et à étudier un paramètre énergétique global, caractéristique de ces variations de structure. La grandeur dont l'étude s'impose alors est la variation de l'énergie totale des liaisons du système entre l'état initial avant irradiation et l'état final après irradiation.

Il est apparu par ailleurs intéressant [1] de comparer cette grandeur à une autre grandeur énergétique dont l'utilisation est très générale : l'énergie absorbée dans le système au cours de l'irradiation. Le rapport de ces deux grandeurs présente l'avantage pratique de constituer un paramètre sans dimension. Mais il permet surtout une étude intéressante du "comportement" du système vis à vis de l'énergie qui lui est apportée par le rayonnement. La comparaison de ce paramètre pour un système donné et pour des spectres de rayonnement différents, ou pour un spectre donné et des systèmes différents, permet une première approche du problème difficile de la spécificité des effets selon les caractéristiques structurales du système et les caractéristiques du rayonnement utilisé.

Par son signe, positif ou négatif, le paramètre étudié exprime un premier résultat important, puisqu'il indique si l'irradiation effectuée s'est traduite en définitive par une augmentation ou une diminution de la structuration globale du système. Précisons enfin, que le paramètre étudié ne chiffre, en fonction de l'énergie absorbée, que les variations de l'énergie "interne" entre les états stables initial et final, et qui sont le résultat des transformations structurales. Il ne dit rien de l'énergie qui a pu être nécessaire pour obtenir ces transformations ; pour étudier cette autre grandeur, il faudrait faire intervenir d'autres considérations, relatives en particulier aux barrières de potentiel.

Nous allons rappeler les définitions de grandeurs utilisées dans ce rapport : énergie de liaison, énergie de rayor ement absorbée, puis présenter l'objet de notre étude : le facteur énergétique de structuration et l'efficacité énergétique.

II.1. Energie de liaison.

Dans un milieu, les forces de cohésion entre les atomes constituant une molécule, se traduisent par une énergie de liaison intramoléculaire, et les forces de cohésion entre les molécules, par une énergie de liaison intermoléculaire. La somme de ces deux énergies constitue l'énergie totale de liaison du milieu.

II.1.1. Energie de liaison intramoléculaire.

L'énergie de liaison intramoléculaire se définit de la façon suivanie : c'est l'énergie à fournir à une molécule à l'état fondamental en phase gazeuse, pour la séparer en ses atomes constitutifs. Cette énergie est égale à la différence d'énergie potentielle entre le système constitué par les atomes séparés par des distances infinies (c'est à dire des distances telles qu'il n'y ait pratiquement plus d'interaction entre eux) et le système des atomes assemblés en molécule à l'état fondamental. Le niveau d'énergie du système composé par les atomes isolés est choisi a priori comme niveau d'énergie nulle. L'énergie de liaison étant une quantité positive puisque fournie au système, les niveaux d'énergie potentielle de liaison seront négatifs, et ceci d'autant plus que la molécule sera grande (l'énergie totale de liaison augmente avec le nombre d'atomes de la molécule) et que sa cohésion sera forte (à nombre égal d'atomes

II. - DEFINITIONS. -

l'énergie de liaison est d'autant plus élevée que la molécule est plus stable). Nous pouvons schématiser les niveaux d'énergie potentielle de liaison par le graphique ci-dessous.



L'énergie d'atomisation de la molécule à l'état gazeux donne une bonne représentation de l'énergie de liaison intramoléculaire, bien qu'elle inclue en plus l'énergie thermique de translation, rotation et vibration (quantité faible), et l'énergie vi brationnelle de la molécule à 0°K (difficile à évaluer) [2 [- [3]. Elle tient compte de l'énergie de résonance, des effets stéréochimiques, du changement possible de valence des éléments entre l'état atomique et leur état dans la molécule. L'énergie d'atomisation d'une molécule $A_a = B_b C_c \dots$ se définit pratiquement par la réaction :

 $A_a B_b C_c \dots \rightarrow aA + bB + cC + \dots$ molécules et atomes étant à l'état de gaz parfait à 298, 16 °K, et à l'état fondamental correspondant à cette température.

L'appellation "terme d'énergie de liaison" [2] s'applique aux liaisons individuelles entre deux atomes dans la molécule. C'est une quantité d'énergie assignée à chacune des liaisons dans une molécule de telle sorte que la somme sur toutes les liaisons soit égale à l'énergie d'atomisation de la molécule.

L'énergie de liaison intermoléculaire rend compte des interactions entre les molécules. Dans un milieu gazeux, ces interactions font que le gaz s'écarte du comportement du gaz parfait mais dans la plupart des cas, les corrections à appliquer sont faibles et inférieures à l'imprécision sur les énergies d'atomisation. Dans le cas des liquides et des solides, les liaisons intermoléculaires sont représentées par les énergies de vaporisation et de sublimation, et éventuellement de solution

Dans la pratique, nous calculerons l'énergie totale des liaisons intramoléculaires et intermoléculaires réunies, en tenant compte de l'état physique du milieu, et en prenant donc dans le calcul de l'énergie d'atomisation la chaleur de formation ou de réaction de la molécule à l'état gazeux, liquide ou solide suivant le cas.

II. 2. Energie de rayonnement absorbée.

Suivant la nature du rayonnement et suivant l'expérimentateur, l'énergie absorbée est exprimée en rads, ou alors il est possible de la déduire de la donnée des rendements radiochimiques ou des rendements quantiques.

Rappelons que :

le rad est la dose absorbée qui correspond au dégagement de 100 ergs par unité de masse de matière irradiée.

Comme

1 rad =

1 erg =

=

- 4 -

- 5 -

II.1.2. Energie de liaison intermoléculaire.

Les énergies de liaison seront exprimées en eV par molécule $(1 \text{ Kcal/mole} = 4,33634 10^{-2} \text{ eV/molécule}).$

$$6,242 10^{11} \text{ eV}$$

 $6,242 10^{13} \text{ eV/g}$
 $2,389 10^{-6} \text{ cal/g}$

Le rendement des réactions induites par les rayonnements a d'abord été exprimé en rendement ionique $\frac{M}{N}$ défini comme le nombre de molécules d'une espèce chimique transformées par paire d'ions créée dans le milieu. Il faut donc connaître l'énergie nécessaire pour la création d'une paire d'ions dans ce milieu. Cependant, comme l'ionisation ne peut se mesurer précisément qu'en phase gazeuse, la notion de rendement énergétique G a ensuite été adoptée. Il est égal au nombre de molécules d'une espèce chimique déterminée détruites ou formées pour 100 eV d'énergie absorbée dans le milieu.

Dans le domaine des radiations ultra violettes, c'est le rendement quantique 🕏 qui est généralement utilisé. Il est égal au rapport du nombre de molécules d'une espèce chimique donnée décomposées ou formées, au nombre de quanta absorbés.

Nous emploierons ici les G et les $oldsymbol{\phi}$ apparents, c'est à dire les rendements décrivant la variation entre l'état initial et l'état final. Les G et $oldsymbol{\phi}$ réels eux, tiennent compte des recombinaisons et autres réactions, et sont élaborés à partir des Gégapparents et des mécanismes des réactions primaires et secondaires, lorsqu'ils sont connus, ils ne sont pas intéressants pour notre problème.

II. 3. Facteur énergétique de structuration et Efficacité énergétique.

Un système moléculaire soumis à un rayonnement subit des transformations. Notre but est :

> 1/ d'étudier la variation de l'énergie totale de liaison des molécules contenues dans le système avant et après irradiation. Soit Δ W cette variation :

$$\Delta W = W_{t_1} - W_{t_0}$$

 W_{t_1} = énergie totale des liaisons du système final

 W_{t_0} = énergie totale des liaisons du système initial

Si 🗛 🔪 0 👘 l'état final sera plus lié que l'état initial, il y aura eu structuration du système moléculaire

Lorsque Zest positif, le système moléculaire initial, sous

l'influence de l'énergie du rayonnement absorbée, a cédé de l'énergie au milieu extérieur pour augmenter son énergie de liaison : il s'est structuré.

Lorsque É est négatif, le système a conservé une partie de l'énergie absorbée, son énergie de liaison a diminué, il s'est

déstructuré.

Nous allons exposer maintenant les méthodes que nous avons employées pour calculer et .

- 6 -

Si $\Delta W \neq 0$ l'état final sera moins lié que l'état initial, et il y aura eu déstructuration du système.

Le rapport $\mathcal{J} = \frac{\Delta W}{W_{t_0}}$ montre dans quelle proportion le système se structure (ou se to déstructure si le signe est négatif) par irradiation. Nous l'appellerons facteur énergétique de structuration. 2/ de comparer la variation d'énergie de liaison à l'énergie absorbée dans le système (W_{abs}) au cours de l'irradiation.

Soit le rapport $\mathcal{E} = \frac{\Delta W}{W}$. N'oublions pas que l'énergie de liaison n'est pas absorbée contenue dans le sy contenue dans le système moléculaire mais que, au contraire, celui-ci doit céder de l'énergie au milieu extérieur pour augmenter son énergie de liaison, donc se structurer. Il est donc difficile de parler de rendement énergétique de transformation de l'énergie absorbée en énergie de liaison, sauf éventuellement lorsque le système a effectivement retenu pour ses transformations structurales une partie de l'énergie apportée par le rayonnement, ce qui correspond avec notre convention de signe à un $\Delta W \langle 0$ c'est à dire à une déstructuration. Nous appellerons donc le rapport $\mathscr{L} = \frac{\Delta W}{W_{absorbée}}$, efficacité énergétique.

III. - DETERMINATION DE LA VARIATION DE L'ENERGIE TOTALE DE LIAISON ΔW . -

La détermination de ΔW demande une description précise de l'état initial et de l'état final, et la connaissance de l'énergie totale de liaison de toutes les espèces moléculaires du système.

III.1. Bilan atomique.

III.1.1.

Au cours d'expériences de radio et photochimie ne comportant pas de réactions nucléaires, un système isolé conserve la nature et le nombre de ses atomes. Pour tout élément atomique présent dans le système, le bilan en nombre d'atomes doit s'équilibrer entre l'ensemble des molécules détruites du système initial et l'ensemble des molécules produites à l'état final. En pratique, ces bilans atomiques ne sont qu'approchés en raison des incertitudes sur les dosages expérimentaux.

Nous allons développer les deux points suivants indispensables pour définir de façon satisfaisante l'état initial et l'état final :

- Critère d'une bonne analyse qualitative et quantitative des produits formés ou disparus.
- Nécessité d'un bilan atomique rigoureusement exact.

III. 1. 2. Critère d'une analyse correcte.

Une analyse sera considérée comme correcte si, à partir des seules espèces moléculaires inventoriées, il est possible d'établir un bilan atomique exact en respectant les marges d'erreurs expérimentales attribuées à la mesure du nombre de molécules de chacune de ces espèces.

et que les dosages ajustés

conduisent à un bilan rigoureusement exact. Ce que nous illustrons par le schéma ci-contre.

Si toutes les espèces moléculaires effectivement produites sont inventoriées, l'influence des erreurs de dosage sur le bilan atomique est relativement faible par suite de compensations statistiques ; elle est même en général nettement plus faible que celle des erreurs de dosage. Au contraire, si certaines espèces formées en petites quantités n'ont pas été inventoriées, le bilan atomique peut s'écarter beaucoup plus d'un bilan exact, tout en restant parfois dans un ordre de grandeur apparemment acceptable (quelques pour-cent). Dans un tel cas, la précision obtenue est cependant illusoire puisque toutes les espèces produites ne sont pas connues. Ces résultats, à première vue subtils, apparaissent clairement dans leur expression mathématique donnée en Annexe III.

La question soulevée ici est importante, car un inventaire incomplet des espèces moléculaires formées peut conduire à attribuer par le calcul des valeurs de taux de disparition des espèces initiales s'éloignant beaucoup de la réalité. L'exemple suivant, qui correspond à un système où chaque élément atomique se trouve en proportions assez voisines dans la molécule initiale et dans les molécules produites, le montre clairement.

Il s'agit d'une expérience de radiolyse de l'hexane [26] . Pour 100 eV absorbés dans le milieu, l'auteur donne le nombre de molécules d'hexane

Cela signifie que, pour toute espèces moléculaire produite (dont le dosage \mathscr{N}_i est mesuré avec une erreur aléatoire $\pm \delta \mathscr{N}_i$), il est possible de déterminer une correction algébrique δN_i telle que :

$$|\delta_{N_i}| < \delta \mathscr{I}_i$$

$$N_i = \mathcal{N}_i + \delta N_i$$



détruites :

G (- hexane) = 8, 37 movenne : $8, 5 \pm 0, 14$ - d'après le bilan du carbone : - d'après le bilan de l'hydrogène : G (- hexane) = 8,64.

L'écart est de 3, 2 %. Mais appliquons notre critère ; nous ajustons rigoureusement les bilans pour annuler cet écart en jouant sur les seules espèces moléculaires identifiées par l'auteur. Le calcul donne :

G	$(H_2) = 3,81$	au lieu de	5,10 mesuré,
G	(dodécane s) = 2,52	au lieu de	2,20 mesuré,
G	(hexenes) = 1,90	au lieu de	1,70 mesuré.

Les corrections de calcul sont de loin supérieures aux erreurs de dosage. L'analyse serait à rejeter, mais elle peut être complétée par certains alcènes identifiés dans un autre travail et donne alors :

G(-hexane) = 11,145au lieu de 8,5+0,14

et tous les dosages ajustés sont compris dans les marges d'erreurs expérimentales. Les taux de disparition du produit initial calculés à partir des deux inventaires de produits formés, présentent un écart de 24 %. Le second est évidemment plus exact que le premier puisqu'il est obtenu à partir d'une analyse plus complète. Une telle erreur ne pouvait pas être décelée dans le premier cas par la prise en considération des seuls bilans atomiques, apparemment satisfaisants.

III. 1.3. Nécessité d'un bilan rigoureusement exact.

Les considérations suivantes sont indépendantes de l'établissement du critère d'analyse précédent, mais concernent seulement le calcul de Δw.

Nous supposons maintenant que tous les produits ont été identifiés et dosés correctement. Cette condition n'est pas suffisante pour une bonne évaluation de ΔW ; il est en outre nécessaire que le bilan atomique soit équilibré rigoureusement. Nous allons le montrer sur un système initial composé d'une seule espèce moléculaire. Il est toujours possible d'ailleurs. par un artifice, de se ramener à ce cas ; il suffit de connaître le taux de disparition de toutes les espèces moléculaires initiales, sauf une.

Le plus souvent, le nombre N_0 de molécules initiales $A_a B_b C_c$ disparues est inconnu. Les espèces produites sont au nombre de n, chacune en quantité N_i , de formule $A_{a_i} \xrightarrow{B_{b_i}} C_{c_i} \dots d$ 'énergie totale de liaison W_i . Le bilan atomique s'écrit :

alors que la valeur exacte est :

Δ

L'écart relatif entre deux valeurs possibles de **\Deltare** W est :

۵W

NW ۸W

Donc, si cette précaution d'équilibrer rigoureusement le bilan n'est pas prise, l'erreur sur ΔW peut dépasser la valeur même de ΔW , dont le signe alors est incertain.

Si les relations (1) ne sont pas exactement vérifiées, on dispose d'autant de valeurs de N_0 , soient N_0' , N_0'' , que d'éléments constitutifs du système, donc d'autant de valeurs de ΔW , soient $\Delta W'$, $\Delta W''$,

$$W = \sum_{i=1}^{i=1}^{n} N_{i} W_{i} - N_{o} W_{o}$$
(2)

$$\frac{W' - \Delta W''}{\Delta W} = -\frac{N_o \cdot W_o}{\Delta W} \times \frac{N'_o - N''_o}{N_o}$$

L'erreur sur **A**W est égale à celle sur N_o amplifiée par le facteur qui, en général, est très important.

III.1.4. Ajustement exact d'un bilan.

L'ajustement est un artifice de calcul, cependant le principe adopté est de s'écarter le moins possible des valeurs expérimentales des dosages.

Soient \mathcal{N}_i ces valeurs mesurées avec une erreur aléatoire \mathcal{S}_i , et soient N, les valeurs correspondant à un bilan exact grâce aux corrections d N_i apportées aux \mathscr{N}_{i}

$$N_i = \mathcal{N}_i \delta N_i$$

On détermine la solution correspondant au minimum de la somme (Voir Annexe I):

$$S = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\delta N_{i}}{\delta d P_{i}}\right)^{2}$$

Elle doit vérifier $/ \partial N_i / \langle \partial J_i \rangle$

Nous vernons au paragraphe III. 3, une estimation de l'erreur commise sur ΔW par un tel ajustement des valeurs expérimentales.

III. 2. Energie totale de liaison.

III. 2. 1. Détermination directe.

La façon la plus satisfaisante de déterminer l'énergie totale de liaison W d'une molécule est d'utiliser les données thermochimiques [8 à 11]La variation d'énergie potentielle d'un système étant indépendante du chemin suivi, imaginons la transformation suivante à 298, 96°K :

- système initial, composé d'atomes à l'état fondamental, à grande distance les uns des autres. Soient a, b, c, le nombre d'atomes A, B, C, l'énergie potentielle du système est posée nulle a priori. - système intermédiaire, composé des éléments A_{α} , B_{β} , C_{γ} , à l'état standard^{*}. L'énergie d'atomisation de chacun de ces éléments étant notée $(\Delta H_a)_i > 0$, le niveau d'énergie potentielle du système devient : $-\sum_{i=\alpha}^{2} (\Delta H_a)_i$.

- système final, composé de la molécule à l'état fondamental $A_a \xrightarrow{B} C_c \dots$ à 298, 16°K et à l'état de phase où elle se trouve lorsqu'elle est détruite ou formée au cours de l'irradiation (vapeur, liquide, solide, solution). Le niveau d'énergie potentielle du système est, d'après la définition de la chaleur de formation ΔH_r° :

L'énergie totale de liaison, égale à l'énergie nécessaire pour revenir à l'état d'atomes séparés est donc :

chaleur de formation mais celle de de combustion ou d'hydro-

#Etat standard : état moléculaire (ou atomique) réel dans les conditions normales de température et de pression.

$$-\sum_{i}\frac{a}{\alpha}\left(\Delta H_{a}^{\circ}\right)_{i}+\Delta H_{f}^{\circ}$$

$$W = \sum_{i} \frac{a}{\alpha} \left(\Delta H_{a}^{o} \right)_{i} - \Delta H_{f}^{o}$$



Donnons l'exemple de la molécule H_2O_2 à 298,16 °K avec les énergies d'atomisation et de formation suivantes :

$$H_{2} \longrightarrow 2 H$$

$$O_{2} \longrightarrow 2 O$$

$$AH_{a}^{\circ} = 4.5180$$

$$\Delta H_{a}^{\circ} = 5.1648$$

$$H_{2}O_{2} \operatorname{vap} \longrightarrow H_{2} + O_{2}$$

$$-\Delta H_{f}^{\circ} = 1.4128 \quad W = 11,0956$$

$$H_{2}O_{2} \operatorname{liq} \longrightarrow H_{2} + O_{2}$$

$$-\Delta H_{f}^{\circ} = 1.9461 \quad W = 11,6289$$

$$H_{2}O_{2} \operatorname{en} \longrightarrow H_{2} + O_{2}$$

$$-\Delta H_{f}^{\circ} = 1.9813 \quad W = 11,6641$$

$$W = 11,6641$$

$$W = 11,6641$$

Notons encore les chaleurs d'atomisation de deux éléments importants, valeurs adoptées de façon internationale.

C (graphite) \longrightarrow C	$\Delta H^{\circ}_{a} =$	7,4108
$N_2 \longrightarrow 2 N$	$\Delta H_a^{\circ} =$	9, 7984

Nous avons choisi les énergies d'atomisation (et de formation, hydrogénation, combustion, solution) dans les tables ou compilations suivantes [6,8-11] Nous avons donné la préférence aux valeurs expérimentales plutôt qu'aux valeurs obtenues par approximations théoriques objempiriques.

III, 2, 2, Détermination indirecte.

Lorsque les données thermochimiques font défaut, nous avons utilisé une méthode basée sur l'équivalence de l'énergie totale de liaison avec la somme des termes d'énergie de liaison - (la molécule est alors à l'état de gaz parfait).

Cette méthode présente plusieurs degrés d'approximation suivant les données dont on dispose :

1/ La valeur du terme d'énergie de liaison est caractéristique du type de molécule et de l'emplacement de la liaison dans la molécule. Cette approximation n'est applicable que si l'on dispose de données sur des molécules analogues à la molécule étudiée. Des formules empiriques relatives à certaines familles (alcanes, aldéhydes, alcools,) ont été publiées [3] [4]. D'autre part, la variation d'énergie de liaison suivant l'emplacement dans la molécule est étudiée théoriquement dans [7] pour des hydrocarbures saturés.

Ces travaux justifient les simples extrapolations que nous avons effectuées, dont voici un exemple conduisant à la valeur de l'énergie totale de liaison W du 1-pentenal à l'état standard, En premier lieu, à partir d'une certaine longueur d'une chaîne carbonée, la liaison terminale C-C conserve une énergie constante

pour un même type de molécule.

alcanes	$\Delta _{\mathrm{f}}^{\mathrm{H}_{\mathrm{f}}^{\mathrm{o}}}$	w	aldéhydes	ΔH° _f	W
Сн ₃ - Сн ₃	- 0,8772	29,252	СН ₃ - СНО	- 1,7241	28, 164
$C_2H_5 - CH_3$	- 1,0763	41,383	с ₂ н ₅ - Сно	- 1,9990	40,370
$n-C_3H_7 - CH_3$.	- 1,2927	53, 528	nC ₃ H ₇ - CHO	- 2,216	52, 516

Le tableau ci-dessus montre que le remplacement du radical CH_3 par le radical CHO modifie cette liaison terminale C-C de la valeur :

- 15 -

- 16 -

	$\Delta \operatorname{H}^{\circ}_{\mathbf{f}}(\operatorname{alkane}) - \Delta \operatorname{H}^{\circ}_{\mathbf{f}}(\operatorname{aldehyde})$
C ₂	+ 0,8469
C ₃	+ 0,9227
C ₄	+ 0,9233

Mais, en plus de cette variation d'énergie de la dernière liaison C-C, le remplacement de radical modifie l'énergie d'atomisation de ces deux types de molécules de :

$$\frac{1}{2} \quad \Delta H_a^{\circ} (O_2) - \Delta H_a^{\circ} (H_2) = -1,9356$$

On suppose en outre que ce changement de radical n'affecte pas le reste de la molécule (énergie de réorganisation nulle) ; en effet d'après le tableau le passage d'une molécule à la suivante, pour l'une et l'autre série, s'effectue par la même augmentation d'énergie de liaison (12, 14) . Le remplacement de radical a donc modifié l'énergie d'atomisation de : - 1,0123.

Comme, en première approximation, le reste de la molécule n'est pas affecté, on extrapole au cas suivant :

1 - pentène	$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$	W = 59,8588
1 - pentenal	$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CHO$	W = 58,8465

2/ Chaque terme d'énergie de liaison est affecté d'une valeur constante. valable d'une molécule à une autre et les termes d'énergie de liaison sont additifs (on ne tient pas compte d'énergie de résonance, ni d'effet stérique, ni d'effet de substitution). Cette hypothèse n'est utilisée que lorsque le nombre de données est très réduit. On découpe la molécule en fragments dont on connaît par ailleurs W, et l'on

III.3.1. Erreurs sur W

Les valeurs déterminées directement par des données de thermochimie sont connues avec une précision largement suffisante pour notre usage ; elle est meilleure que le millième, mais elle ne concerne que des molécules relativement simples.

Pour éprouver la méthode indirecte de calcul de W, les vérifications, faites sur de petites molécules, montrent que l'écart est inférieur au centième. La méthode est le plus souvent utilisée pour des molécules relativement complexes produites généralement en quantité faible dans les expériences que nous avons exploitées.

Nous négligeons ici les erreurs sur W devant celles sur les dosages.

III. 3. 2. Erreurs dues à l'imprécision des dosages et leur ajustement. Le calcul de l'écart δ (Δ W) sur Δ W dû à deux ajustements exacts mais différents, conduit à l'estimation de l'erreur due aux dosages.

- 17 -

adopte, faute de mieux, les valeurs courantes de termes d'énergie de liaison pour les liaisons entre fragments. Ces valeurs se trouvent dans de nombreux ouvrages [3-7, 12-14]

L'azométhane nous fournit un exemple

$$^{W}CH_{3} - N = N - CH_{3} = 36,28$$

III.3. Précision sur la variation d'énergie totale de liaison.

En effet, cette erreur est l'écart entre le bilan réel que l'on ignore mais qui est exact, et le bilan calculé exactement en respectant les marges d'incertitude. En Annexe II on donne, dans le cas d'une seule espèce moléculaire à l'état initial, une estimation supérieure de l'erreur aléatoire \mathcal{E} (ΔW), le résultat s'énonçant :

 $\Delta W \pm \xi (\Delta W)$

IV.1. Sélection des expériences.

Pour mettre en oeuvre la méthode que nous venons d'exposer, il est nécessaire de disposer de comptes-rendus expérimentaux satisfaisant à certaines exigences. En effet, nous avons vu que, pour calculer ΔW , il faut une analyse qualitative et quantitative précise et complète du système moléculaire de départ et du système après irradiation. Les conditions de température et de pression doivent être données puisqu'elles influent sur l'état de phase (liaisons intermoléculaires).

L'énergie W absorbée pendant l'irradiation doit être connue ou calculable à partir des données : intensité d'irradiation, coefficients d'absorption, dimensions et géométrie du système irradié, énergie ou spectre d'énergie du rayonnement.

Dans certains cas les résultats sont donnés sous forme plus élaborée. en radiochimie les G, en photochimie les rendements quantiques globaux de disparition des espèces initiales et de formation des produits.

Il a été difficile de trouver un nombre important de comptes rendus d'expérience où tous ces renseignements étaient réunis. Les points faisant le plus souvent défaut se trouvent être :

IV. - RESULTATS. -

- l'énergie absorbée, en U.V. surtout (de nombreux auteurs se contentent d'une estimation à un facteur 10 près).

- l'analyse complète, lorsqu'il y a formation de produits solides, et même quelquefois pour les liquides. Pour cela des irradiations de corps simples comme l'éthylène, l'acétylène, l'acétonitrile ont été écartées.

- la définition du spectre énergétique du rayonnement, rarement précisée. En U.V., lorsqu'une même longueur d'onde est émise par deux lampes différentes, on doit s'attendre à ce que les spectres soient aussi différents : leur connaissance est alors nécessaire pour comparer les effets produits.
- la nature même du rayonnement est parfois oubliée,

D'autre part, nous nous sommes bornés à des irradiations de molécules relativement simples, pour être en mesure d'en estimer l'énergie totale de liaison. Pour effectuer ce calcul, les données thermodynamiques éparses dans de nombreuses publications, sont en effet souvent difficiles à trouver.

En définitive, il nous a fallu dépouiller environ deux cents articles pour sélectionner les 18 que nous avons étudiés.

IV.2. Présentation des résultats.

Les résultats peuvent se classer de deux façons :

- suivant le système moléculaire irradié
- ou suivant la nature et les caractéristiques du rayonnement.

Nous avons pris des exemples dans cinq grandes familles moléculaires :

- l'eau pure ou avec des additifs (NH₃, CO, NO, O₂, CH₃OH) sous forme vapeur et sous forme liquide.
- les composés azotés : NH_3 , N_2H_4 , l'azométhane $CH_3N=NCH_3$
- les composés soufrés : H_oS
- les hydrocarbures: C_6H_{14} et C_4H_8
- les composés organiques oxygénés : HCO₂H, CH₂CH₂OH.

Au point de vue de la nature du rayonnement, nous avons surtout étudié l'action des photons δ (Co⁶⁰), X (de 220 KV) et U.V. Nous avons un corps,

rubrique "remarques" d'autres d'autres résultats non détaillés.

IV.3. Résultats.

grand domaine.

cas est théoriquement possible.

 $\overset{\varphi}{\mathcal{C}}$, qui caractérise la stabilité du système initial vis à vis du rayonnement utilisé, varie d'une part entre 0,002 et 0,90, et d'autre part entre - 0,0002 et -0,38. Remarquons que ces valeurs ne sont pas des limites ; ainsi dans le cas des mélanges métastables l'efficacité énergétique peut largement dépasser 1.

l'azométhane (J = 0,07 $\xi = 0,90$).

l'éthanol, dont les résultats d'irradiation sont connus pour les 8 du Co⁶⁰. les électrons de 2 MeV et les particules \mathbf{Q} du Po²¹⁰ (5,4 MeV).

Nous présentons les résultats sous forme de tableaux récapitulatifs, (voir en Annexe) groupant les conditions expérimentales, les rendements énergétiques ou quantiques suivant le cas, le facteur énergétique de structuration $\mathcal{J} = \frac{\Delta W}{W}$ et l'efficacité énergétique $\mathcal{E} = \frac{\Delta W}{W}$. Nous ajoutons dans la absorbée données des expérimentateurs explicitant les conditions expérimentales ou résumant d'autres essais ou

L'examen des tableaux montre que \mathcal{F} et \mathcal{E} varient dans un assez

Ainsi \mathcal{F} , dans les exemples choisis, se situe entre 0,007 et 0,154 dans les cas de structuration et - 0,010 et - 0,20 lorsqu'il y a déstructuration. Nous n'avons pas trouvé de cas où F soit pratiquement nul (c'est à dire où le degré de structuration n'aurait pas changé entre les états initial et final). Ce

Les valeurs absolues de ${\mathcal F}$ et de ${\mathcal E}$ sont indépendantes.Ceci est bien illustré par le cas de l'eau pure ($\mathcal{F} = 0, 20$ $\mathcal{E} = 0, 0002$) et par celui de

V. - CONCLUSION. -

Les résultats obtenus montrent que :

- l'énergie absorbée dans le système ne peut donner aucune indication, ni sur l'importance des transformations structurales intervenues par suite de l'irradiation, ni sur le sens de celles-ci (structuration ou déstructuration).
- les paramètres étudiés ici donnent une information globale sur ces transformations. Ils mettent l'accent sur les modifications de structure, c'est à dire sur ce qui donne au système sa spécificité, à l'exclusion des effets non spécifiques qui se traduisent en définitive par une dégradation thermique de l'énergie.

Il serait utile de compléter ces résultats par des données destinées à étudier systématiquement les valeurs de ce paramètre :

- pour un même système et pour des irradiations de caractéristiques très diverses.
- pour des irradiations identiques effectuées sur des systèmes moléculaires très différents,

En définitive, les valeurs numériques du paramètre proposé; évaluées dans une assez grande variété de cas, devraient constituer un guide utile pour l'étude approfondie de la spécificité des transformations obtenues par irradiation dans les systèmes moléculaires.

est:

et la valeur exactement ajustée :



ou en simplifiant

- 23 -

AJUSTEMENT RIGOUREUX D'UN BILAN ATOMIQUE - (Méthode des moindres carrés)

Pour chaque espèce moléculaire produite, le dosage expérimental

$$\mathcal{N}_{i} \pm \delta \mathcal{N}_{i}$$

$$N_{i} = \mathcal{N}_{i} + \delta N_{i} \qquad (\delta N_{i})^{0} \quad \text{ou} \quad \langle 0 \rangle$$

 δ_{N_i} étant la correction à calculer.

Reprenons les notations de III. 1.3. ; les relations de bilan (1), s'écrivent en supposant que trois éléments A, B, C seulement entrent dans la composition des molécules, et que le nombre n de molécules produites (à l'exclusion des polymères ou isomères de la molécule initiale) est >3.

$$\frac{a_{i}}{a_{o}} - \frac{b_{i}}{b_{o}} \delta N_{i} = -\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{a_{i}}{a_{o}} - \frac{b_{i}}{b_{o}}\right) \mathcal{N}_{i}^{o}$$

$$\frac{a_{i}}{a_{o}} - \frac{c_{i}}{c_{o}} \delta N_{i} = -\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{a_{i}}{a_{o}} - \frac{c_{i}}{c_{o}}\right) \mathcal{N}_{i}^{o}$$

$$\int_{i=1}^{\infty} \alpha_{i} \delta N_{i} = \mathcal{A}_{i}^{o}$$

$$\int_{i=1}^{\infty} \beta_{i} \delta N_{i} = \mathcal{B}$$

On résoud par rapport à deux des inconnues, les autres sont considérées comme paramètres.

(3)
$$\begin{cases} \delta_{N_{1}} = M_{1} + \sum_{k \neq 1, 2} m_{1 k} \delta_{N_{k}} \\ \delta_{N_{2}} = M_{2} + \sum_{k \neq 1, 2} m_{2 k} \delta_{N_{k}} \end{cases}$$

avec

$$M_{1} = \frac{\mathcal{A}_{\beta_{2}} - \mathcal{B}_{\alpha_{2}}}{D} \qquad M_{2} = -\frac{\mathcal{A}_{\beta_{1}} - \mathcal{B}_{\alpha_{1}}}{D}$$
$$M_{2} = -\frac{\mathcal{A}_{\beta_{1}} - \mathcal{B}_{\alpha_{1}}}{D}$$
$$M_{2} = -\frac{\mathcal{A}_{\beta_{1}} - \mathcal{B}_{\alpha_{1}}}{D}$$
$$M_{2} = -\frac{\mathcal{A}_{\beta_{1}} - \mathcal{B}_{\alpha_{1}}}{D}$$

 $D = \alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2 \neq 0$ avec

On cherche une solution des N_k telle que :

$$s = \sum_{i=1}^{i=n} (p_i \delta N_i)^2$$

soit minimale. On a choisi les poids p_i tels que

 $p_i = \frac{1}{\delta N_i^2}$

La solution est donnée par le système linéaire d'ordre n-2

$$k \neq 1, 2 \begin{cases} \frac{d S}{d (\delta N_k)} = 0 \end{cases}$$



La méthode est immédiatement généralisable à m éléments.

$$\sum_{i, 2, k} \left(p_1^2 m_{1k}^2 m_{1j} + p_2^2 m_{2k}^2 m_{2j} \right) \delta N_j$$

$${}^{2}m_{1k}^{2} + p_{2}^{2}m_{2k}^{2} + p_{k}^{2} \delta_{N_{k}} = p_{1}^{2}M_{1}m_{1k} + p_{2}^{2}M_{2}m_{2k}$$

ANNEXE II

ESTIMATION DE L'ERREUR COMMISE SUR ΔW DUE AUX IMPRECISIONS DES DOSAGES.

1.

Le système initial est supposé ne comprendre qu'une seule espèce moléculaire. En prenant les notations de III.1.3. :

> $\mathbf{q}_{\mathbf{i}} = \mathbf{a}_{\mathbf{i}} + \mathbf{b}_{\mathbf{i}} + \mathbf{c}_{\mathbf{i}} + \dots$ $q_0 = a_0 + b_0 + c_0 + \dots$

Des relations (1), on tire :

 $N_{o} q_{o} = \sum_{i} q_{i} N_{i}$

et la relations (2) devient :

 $\Delta W = N_0 q_0 (w - w_0)$

avec $w_i = \frac{W_i}{q_i}$, $w_o = \frac{W_o}{q_o}$ (énergies moyennes de liaison par atome dans les molécules i et o) dans les molécules i et o)

et $w = \frac{\sum_{i}^{N_{i}} q_{i} w_{i}}{\sum_{i}^{N_{i}} q_{i}}$

(énergie moyenne de lizison par atome pour le système à l'état final.

2.

Le passage d'un ensemble de dosages rigoureusement équilibrés à un autre peut se faire par la succession des deux transformations suivantes. qui conservent les relations de bilan (1) :

> k constante pour toutes les espèces i a) $N_i^i = k N_i$ b) $N_i'' = N_i' + \mathcal{V}_i$ avec $\left(\sum_{i=1}^{\infty} a_i \, \mathcal{V}_i = 0\right)$ $\begin{cases} \boldsymbol{\Sigma}_{i} \boldsymbol{b}_{i} \boldsymbol{\nu}_{i} = 0 \\ \boldsymbol{\Sigma}_{i} \boldsymbol{c}_{i} \boldsymbol{\nu}_{i} = 0 \\ \boldsymbol{i} \boldsymbol{i} \boldsymbol{i} \boldsymbol{i} \boldsymbol{i} \end{cases}$

Elle laisse inchangées les valeurs relatives des dosages, donc w ; elle modifie seulement le nombre N de molécules initiales. La variation de W correspondante est :

dosage.

 \circ

La seconde, "isobarycentrique", est en général indéterminée. Elle laisse inchangé le nombre de molécules initiales N_o, mais modifie les valeurs

La première est une homothétie, unique, dont le rapport est :

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{N}_{\mathbf{0}}^{\dagger}}{\mathbf{N}_{\mathbf{0}}}$$

$$\delta(\Delta W) k = \delta N_0 x q_0 (w - w_0)$$

Nous ne tiendrons pas compte de cette fraction de l'erreur, car son estimation suppose une erreur systématique et identique sur tous les dosages. Or, en général, chaque espèce moléculaire est dosée par une méthode propre. Sinon, il faudrait adopter pour $\frac{\delta(\Delta W)}{\Delta W}$ la plus petite des erreurs relatives de

relatives des dosages. Appliquons-la au calcul de l'erreur sur W pour un système composé des 3 éléments A, B, C.

Remplaçons le système d'équations :

$$\begin{cases} \delta (\Delta W)_{\mathcal{Y}} = \sum_{i}^{\mathcal{Y}} W_{i} \mathcal{Y}_{i} \\ \sum_{i}^{\mathcal{Y}} a_{i} \mathcal{Y}_{i} = 0 \\ \sum_{i}^{\mathcal{Y}} b_{i} \mathcal{Y}_{i} = 0 \\ \sum_{i}^{\mathcal{Y}} c_{i} \mathcal{Y}_{i} = 0 \end{cases}$$

par le suivant :

$$\begin{cases} \delta (\Delta W)_{V} = \sum_{i} q_{i} \cdot \delta w_{i} \cdot v_{i} \\ \nu_{1} = \sum_{k \neq 1, 2} \mu_{1k} \cdot \nu_{k} \\ \nu_{2} = \sum_{k \neq 1, 2} \mu_{2k} \cdot \nu_{k} \\ \sum_{i} q_{i} \quad \nu_{i} = 0 \end{cases}$$

avec :

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{w}_{i} &= \mathbf{w}_{i} - \mathbf{w}_{o} \\ \mathcal{M}_{1k} &= -\frac{\mathbf{a}_{k}\mathbf{b}_{2} - \mathbf{b}_{k}\mathbf{a}_{2}}{D'} \\ \mathcal{M}_{2k} &= \frac{\mathbf{a}_{k}\mathbf{b}_{1} - \mathbf{b}_{k}\mathbf{a}_{1}}{D'} \\ \mathcal{D}' &= \mathbf{a}_{1}\mathbf{b}_{2} - \mathbf{a}_{1}\mathbf{a}_{2} \end{aligned}$$

ce qui permet d'exprimer la variation $\delta(\Delta W)$ en fonction de variables

indépendantes :

$$\delta (\Delta W)_{y} = \sum_{k \neq 1, 2} \left(\delta w_{k} q_{k} + \delta w_{1} q_{1} \mu_{1k} + \delta w_{2} q_{2} \mu_{2k} \right) \nu_{k}$$

.

clairement que :

$$|\mathcal{V}_{k}| \leq \delta$$

L'erreur aléatoire ξ (ΔW) est donnée par la relation :

$$4\left[\xi(\Delta W)\right]^2 =$$

Le schéma ci-contre montre

$$\mathcal{N}_{i} + |dN_{i}|$$



$$\sum_{k=1,2}^{\infty} \left(\int w_k q_k + \int w_1 q_1 \mu_{1k} + \int w_2 q_2 \mu_{2k} \right)^2 \left(\int \int (f_1 + dN_1)^2 \right)^2$$

 $\delta \mathcal{N}_{i}$

d Ni

N.

.

Ģ

ANNEXE III

JUSTIFICATION DU CRITERE D'ANALYSE

Raisonnons sur une expérience où l'on dispose d'une seule espèce initiale composée de deux éléments A et B. Notations de l'Annexe I. Les bilans effectués sur A et sur B donnent respectivement deux valeurs \mathcal{N}_{oa} et \mathcal{N}_{ob} du nombre de molécules disparues.

$$\mathcal{N}_{oa} = \sum_{i=1}^{1-n} \frac{a_i}{a_o} \mathcal{N}_i$$

$$\mathcal{Y}_{ob} = \sum_{i=1}^{\frac{1-n}{2}} \frac{b_i}{b_o} \mathcal{Y}_{i}$$

Après ajustement exact du bilan qui utilise les dosages corrigés :

$$N_{i} = \mathcal{K}_{i} + \delta N_{i}$$

l'écart absolu $\Delta N_{o} = N_{oa} - N_{ob}$ s'écrit :

$$\Delta \mathcal{N}_{o} = - \sum_{i=1}^{1-n} \left(\frac{a_{i}}{a_{o}} - \frac{b_{i}}{b_{o}} \right) \delta N_{i}$$

Cette expression montre que l'écart $\Delta \mathcal{J}_{o}$ (ou l'écart relatif $\frac{\Delta \mathcal{N}_{o}}{\mathcal{N}_{o}}$) ne peut être le critère général d'une bonne analyse. En effet, dans le cas où l'analyse est complète, les corrections calculées $|\delta N_{i}|$, que la méthode des moindres carrés rend le plus petites possible en ajustant le bilan, sont inférieures aux erreurs de dosage $\Delta \mathcal{N}_{i}$. Mais le fait que $\Delta \mathcal{N}_{o}$ soit petit (même inférieur aux erreurs de dosage des espèces produites) n'est pas équivalent au système d'inégalités :

$$|\delta N_i| < \delta \mathcal{N}_i$$

Il est possible de trouver $\Delta \mathcal{N}_{o}$ petit dans le cas d'une analyse incomplète, où certaines valeurs δN_{i} sont nettement supérieures à $\delta \mathcal{N}_{i}$ car d'une part les termes $\left(\frac{a_{i}}{a_{0}} - \frac{b_{i}}{b_{0}}\right)$ peuvent être tous très petits, d'autre part $\Delta \mathcal{N}_{o}$ est une somme algébrique.

Manuscrit reçu le 18 mars 1968

	Tableau l
Système moléculaire : H ₂ Nature du rayonnement : Références : Transactions Conditions exp. générales	О vapeur très pure. У Со ⁶⁰ Faraday Society <u>62</u> 359 : 120°С 1,5 atm dose : 500 à 6000 10 ²⁰ eV/g I de 2 10 ¹⁵ à 10 ¹⁷ eV/g.s.
Conditions particulières :	
G ou \oint G (- H ₂ O) G (H ₂) G (H ₂ O ₂)	0.014 ル0.007 0.007
7 E	- 0, 19 - 0, 00025
Remarques	De très grandes précautions de nettoyage de l'appareillage et de purification de l'eau ont été prises ; malgré cela les valeurs ci-dessus ne fournissent qu'une indication ; elles varient d'un facteur 3 selon les méthodes de nettoyage utilisées. Nous avons fait l'hypothèse que la réaction de décomposition radiolytique de l'eau se fait suivant l'équation globale reliant l'état initial et l'état final : $2 H_2 O \longrightarrow H_2 + H_2 O_2$ Si l'on fait l'hypothèse de l'équation stotchiométrique suivante (étant donné l'incertitude sur les proportions des produits formés) $2 H_2 O \longrightarrow 2 H_2 + O_2$ les valeurs de f et de f deviennent $-0, 26$ et $-0, 00017$

-

.

Système moléculaire : H ₂ O Nature du rayonnement : Références : Transactions F Conditions exp. générales :	vapeur + NH ₃ vapeur + O ₂ ∑ Co ⁶⁰ araday Society <u>62</u> 359 120°C 1,5 atm [NH ₃]≃0	. 5 mole % [O ₂] ≃0. 5 mole 1 de 2 10 ¹⁵ à 1	e % 0 ¹⁷ eV/g. s.
Conditions particulières :	Dose jusqu'à 12 10 ¹⁹ eV/g	de 12 à 30 10 ¹⁹ eV/g	30 à 50 10 ¹⁹ eV/g
G ou Ø			
G (- NH ₃)	6.64	6. 64	6.64
$G(-O_2)$	6.26	6.775	7.19
G (N ₂)	1,39	1.39	1,39
G (N ₂ O)	0.65	0,65	0.65
G (NO)	2,56	1, 53	0.70
G (H ₂)	0.65	0.65	0,65
G(H ₂ O)	9.31	9,31	9, 31
G (NO2)	0	1.03	1.86
Ť	+ 0, 15	+ 0, 13	+ 0, 12
E	+ 0, 17 <u>+</u> 0, 003	+ 0.15	+ 0. 14

Système moléculaire : H ₂ O I Nature du rayonnement : X	laire : H_2O liquide + CO en solution 0, 1 N SO ₄ H_2 unement : γCo^{60}	
Références : Transactions Fa Conditions exp: générales : t	raday Society <u>59</u> 1631 (1963) = 23°C [CO] = 4,84 10 ⁻⁴ M 1 = 4,5 & 5,2 10 ¹⁴ eV/g.s.	
Conditions particulières :		
G ou 🧿		-
G(-H ₂ O)	3, 10	
G (- CO)	4,95	
G (H ₂)	0. 75	
$G(CO_2)$	2, 85	
G (НСНО)	0, 55	
G (CHO - CH O)	0, 3	
G(HCO ₂ H)	0,45	
G (CH ₂ OH - CH ₂ OH)	0, 35	
Ţ	0, 0067	
Ë	0,006	
Remarques	Résultats indépendants de la dose jusqu'à environ 10^{14} eV/g.	

٠.

Système moléculair Nature du rayonnem Références : Trans Conditions exp. gén	e: H_2O vapeur + NH_3 gazeux ent : $\mathcal{Y} Co^{60}$ actions Faraday Society <u>62</u> 359 dérales : 120°C 1,5 atm I de 2 10 ¹⁵ A 10 ¹⁷ , eV/g. s.
Conditions particuli	ères :
G ou 🆸	
G (- NH ₃)	1,60
G (H ₂)	2.40
G (N ₂)	0,80
J f	- 0, 04
٤	- 0, 0077
Remarques	- Pas d'effet d'intensité (l'intensité variant d'un facteur 20 entre quelques 10 ¹⁷ et 5, 10 ¹⁸ eV/g. min)
	- Pas d'effet de concentration de NH ₃ dans l'intervalle 0.005 à 0.05 mole %
	- Pas d'effet du rapport surface sur volume de l'ampoule d'irradiation pour
	une variation d'un facteur 5.

Tableau	3
---------	---

.

Tableau 4

Système moléculaire : H ₂ O liquide + NO + méthanol en solution Nature du rayonnement : & Co ⁵⁰ Références : Transactions Faraday Society <u>62</u> 70 (1966) Conditions exp. générales : 1 = 0.83 et 0.97 10 ¹⁵ eV/g.s. 20°C pH = 7 NO = 1.510 ⁻³ M dose = 1 à 3.5 10 ¹⁸ eV/g				
Conditions particulières = [H(CH ₂ OH] 0.3 M	0, 1 M	0.02 M	
Gou				
G (- NO)	19,2	18,4	15,44	
G (- H ₂ O)	0, 72	1,06	2,46	
G (- H CH, OH)	- 3.48	3, 19	1,50	
G (NO ₂ H)	6.4	6.2	6,04	
G (N ₂ 0)	6.4	6, 1	4.70	
G(НСНО)	3	2.65	1, 50	
G (glycol)	0.24	0, 27	0	
G(H ₂ O ₂)	0, 36	0.48	0.56	
G (H ₂)	0.40	0.40	0,38	
I	+ 0,053	+ 0, 049	+ 0,041	
E	+ 0.113	+ 0.102	+ 0.067	
Remarques	Pas d'effet de dose dans l'intervalle donné.			

Tableau	6

Les G sont constants entre 0 et 1,610¹⁸ eV/g

Tableau 5

pH = 3

2,46

2,20

3,84

0, 56

2, 20

3,28

0,016

0,012

pH = 6,9

2,47

2, 17

3,79

0,51

2,17

3,28

0,017

0,012

pH = 10,2 pH = 11,3 pH = 12,1

2,44

2,17

3,77

0, 53

2,17

3,24

0,016

0,012

2,43

2,19

3,69

0, 51

2, 19

3,18

0, 019

0, 014

2,46

2, 19

3, 81

0,54

2, 19

3, 27

0, 016

0,012

Système moléculaire : H_2O liquide + CO + O_2 en solution

Références : Transactions Faraday Society 62 81 (1966) Conditions exp. générales : I = 3, 2 10^{14} eV/g. s. dose = de 0 à 1, 4 10^{18} eV/g.

pH = 1

3,135

2,76

4,57

0, 53

2,76

4,04

0,022

0,020

Nature du rayonnement : R X 220 keV

Conditions particulières :

G ou 🧕 G (- 0₂)

G (- CO)

G (- H₂O)

G(H₂)

G (CO₂)

G(H₂O₂)

F

E

Remarques

Système moléculaire : H. Nature du rayonnement : Références : Transaction Conditions exp. générale	0 liquide + NO en solution $\sqrt[7]{Co}^{60}$ is Faraday Society <u>59</u> 2323 (1963) s: I = 3 10 ¹⁴ eV/g.s pH = 4.5 20°C [NO] = 2.10 ⁻³ M Dose 1 à 5.10 ¹⁸ eV/g
Conditions particulières	:
G ou 🖉	
G (~ NO)	12.50
G(-H ₂ O)	4.00
G(NO ₂ H)	6,10
G(N ₂ O)	3, 20
G (H ₂ O ₂)	0.55
G (H ₂)	0.40
Ŧ	+ 0.020
E	+ 0.025
Remarques	Pas d'effet de dose dans l'intervalle donné. Au-delà l'effet de dose (de 5 à 12 10 ¹⁸ eV/g) est sensible, mais n'a pu être déterminé.

Système moléculaire : NH ₃ liquide Nature du rayonnement : V Co ⁶⁰ Références : J. Chimie Physique <u>63</u> 1281 (1966)						
Conditions exp. générales : I	= 6 10 eV/g. s. 18°C	20				
Conditions particulières :	Dose < 3 10 eV/g	$\frac{10^{-5} \langle \text{dose} \langle 4 10^{-5} \text{eV/g}}{10^{-5} \text{eV/g}}$				
Gou						
G (- NH ₃)	0, 810	0,650				
G (H ₂)	0, 855	0, 855				
G(N2)	0,225	0, 225				
$G(N_2H_4)$	0, 180	0, 020				
$G(NH_4N_3)$	0	0, 040				
3	- 0,065	- 0, 064				
ų	- 0,0065	- 0,0052				
Remarques	A partir d'une dose de 8 10 ²⁰ eV/g la diminution du G (- NH ₃) s'explique par la décomposition de l'hydrazine formée en NH ₃ et NH ₄ N ₃ .					

.

N

Tableau	7
---------	---

دم.

Tableau 8

	Table	au 9			
zine gazeux 7. (1236 Å (7. <u>46</u> 592 (7. 25 °C	et 1470 Å) 1967) 5 10 ¹⁵ < I <2	10 ¹⁶ quanta	/ в.		
λ = 1236 Å	P = 0, 1 torr	λ = 1236 Å	P = 2 torr	λ= 1236 Å	P = 0, 5 to
	(a)		(a)	- 	(a)
0,575	5, 7	0, 995	9,9	0,675	8
0,49	4,9	0,70	7	0, 69	8,2
0,355	3,5	0,565	5,6	0,455	5,4
0,44	4,4	0,86	8,6	0, 44	5, 2
0,0	 076	0,0	078	0,	073
+ 0,078		+ 0,139		+ 0, 104	
	zine gazeux 2. (1236 Å 4.6 592 (2.5 °C λ = 1236 Å 0, 575 0, 49 0, 355 0, 44 0, 4 + 0	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}$	Tableau 3 zine gazeux (1236 Å et 1470 Å) . 46 592 (1967) = 25 *C 5 10 ¹⁵ \leq I \leq 2 10 ¹⁶ quanta λ = 1236 Å P = 0, 1 torr λ = 1236 Å (a) (a) 0, 575 5, 7 0, 995 0, 49 4, 9 0, 70 0, 355 3, 5 0, 565 0, 44 4, 4 0, 86 0, 075 0, 0 + 0, 078	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}$	$\frac{1}{1236} = \frac{1}{1236} = 1$

Système moléculaire : azomé	thane gazeu:	ĸ						
Nature du rayonnement : U. V	•							
Références: J. Am. Chem.	Soc. <u>82</u> 38	22 et E.W.R.	Steacie -	Atomic and F	res Ra	dical Rea	ctions 1954	
Conditions exp. générales : 1	Conditions exp. générales : $1 \simeq 2 10^{13}$ quanta / cm ³ .s							
Conditions particulières :	3130 Å	- 38,8°C	3340 Å	~ 38, 9	•c	3550 Å	- 40,1 °C	
G ou 🦸		G _{eq}		G _{eq}			G _{eq}	
ϕ (-CH ₃ -N = N - CH ₃)	0,9170	23,15	1.1155	30, 04		1,1161	32, 95	
$\phi(N_2)$	0,9	22, 72	1.1	29, 62		1.1	32,48	
¢ (С ₂ н ₆)	0,8829	22 ,29	1.0841	29,19		1.0839	32, 00	
ϕ (CH ₄)	0,00683	0,1724	0,0088	7 0,1801		0.00451	0, 133	
$\phi(C_2H_5 - N = N - CH_3)$	0,00683	0,1724	0,0068	7 0, 1801		0.00451	0, 133	
ϕ ((CH ₃) ₂ - N - N - (CH ₃) ₂)	0,01024	0.2585	0.00884	0,2381		0.01159	0, 34 2	
Ť	+ 0.	075		+ 0, 075		+ 0	. 075	
8	+ 0.	63	-	0,82		+ 0	. 90	
Remarques : Deux effets sont étudiés : - Addition d'un gaz inerte CO ₂ dans la proportion CO ₂ /A par rapport à l'azométhane					proportion			
		ł	CO ₂ /A	0,16	0.	86	1.67	
			\$	0.07609	0.07	625	0.07529	
	l l		×	0.6315	0.63	15	0.6315	
- Intervalle de température : - 47 à + 49°C % varie de 0.6315 à 0.6343, % varie de 0,076 à 0,063.								

Syst	eme moléculaire : H
Natu	re du rayonnement :
Réfé	rences: J. Am. Che
Cond	litions exp. générale
Cond	itions particulières
	G оц ф
	ф (- H_S)
	Ø(H_)
	¢(S)
<u> </u>	- J
	Q
	6
	Remarques :
Syst	ème moléculaire : H
Syst Natu	ème moléculaire : H re du rayonnement :
Syst Natu Réfé	ème moléculaire : H re du rayonnement : rences : J. Phys. C

Système moléculaire : H	S gazeux et additifs			
Nature du rayonnement : U	J.V. (λ = 2537 Å princip	palement)		
Références : J. Phys. Che	em. <u>71</u> 2348 (1967)			
Conditions exp. généraies	:t = 50°C			
Conditions particulières	pour p $H_2S = 9,5$ torr et p $I_2 = 0,2$ torr	$\begin{array}{l} \text{mar p H}_{2} = 9,5 \text{ torr} \\ \text{p I}_{2} = 0,2 \text{ torr} \\ \text{et p CO}_{2} = 689 \text{ torr} \end{array}$	par pH ₂ S = 3 torr et pBr ₂ = 1 torr	pour $p H_2 S = 6 \text{ torr}$ $p Br_2 = 1 \text{ torr}$ $et p CO_2^2 = 600 \text{ torr}$
G ou Ø				
ф (- H ₂ S)	1	1	1	1
$\phi(-I_2)$	0, 33	0, 78		
$\phi(-Br_2)$			0,34	0, 57
ф (- H ₂)	0, 67	0, 22	0,66	0,43
φ(s)	1	1	1	1
[ф(н)	0,66	1, 56		ļ
ф(НBr)	• •		0,68	1,14
Ĩ	- 0, 022	- 0,015	+ 0, 016	+ 0, 044
É	- 0,036	- 0, 027	+ 0, 025	+ 0, 082
Remarques :	ll est supposé que l modifié par la pré	e rendement quantiqu sence des halogènes (e de disparition de (I ₂ ou Br ₂) et de CO	H ₂ S n'est pas 2.

gazeux V. (λ = 2080, 2100 et 2370 A) Soc. <u>60</u> 1431 (1938) I de 0,8 à 11,5 10¹⁴ quanta/s. 1 x temps = 2,3 à 7,9 10¹⁷ quanta

1, 02 ± 0, 05 1, 02 1, 02 1, 02 - 0, 03 à 2080 Å = - 0, 036 à 2100 Å = - 0, 036 à 2370 Å = - 0, 041 Le rendement quantique est indépendant de la pression entre 8 et 1400 mm de Hg et du flux lumineux entre 0,8 et 11, 5 10¹⁴ quanta/s.

Та	bleau	12
то	M4Cau	

Tableau 13

Système moléculaire : Hex	ane liquide		
Nature du rayonnement : 7	۲ Co ⁶⁰		
Références : A, V. Topchie	ev - Radiolysis of hydroc	arbons - et J. Am. Chem.	Soc. <u>83</u> 1050
Conditions exp. générales	: t : entre 15 et 25°C	I = 4,3 10 ¹⁴ eV/g.s. doe	$se = 2 \ge 70 \ 10^{18} \ eV/g$
Conditions particulières :			
Gou		G	
G (- C ₆ H ₁₄)	11,145	G (C ₂ H ₄)	0,620
G(H ₂)	5, 043	$G(C_3H_6)$	0, 310
G (CH ₄)	0,4095	G(C4H8)	0, 240
G(C ₂ H ₆)	0,818	$G(C_5H_{10})$	0, 150
$G(C_3H_R)$	0, 679	$G(C_{6}H_{12})$	1,709
G(C4H10)	0, 649	G(C ₇ H ₁₄)	0, 080
G(C ₅ H ₁₂)	0, 198	G (C ₈ H ₁₆)	0, 151
G(C ₇ H ₁₆)	0,170	G(C ₉ H ₁₈)	0,080
G(C ₈ H ₁₈)	0, 530	G(C ₁₀ H ₂₀)	0, 080
G(C ₉ H ₂₀)	0, 170	G (C ₁₂ H ₂₄)	0, 310
G (C ₁₀ H ₂₂)	0,190	G (C ₁₈ H ₃₆)	0, 074
G (C ₁₁ H ₂₄)	0,030	G (C ₁₀ H ₁₀)	0, 008
G (C ₁₂ H ₂₆)	2, 214		
G (C ₁₈ H ₃₈)	0, 0 50	U	- 0, 071
		y g	- 0, 058
į l			ļ

Tableau 14

;

Système moléculaire : cis but	-2-ène		
Nature du rayonnement : U. V.	λ = 1849 Å		
Références : Transactions Far	aday Society <u>62</u>	24 52 (1966)	•
Conditions exp. générales : t =	25°C I = 3, 5 10	$\lambda = 15 \text{ mm Hg}$ $\lambda = 16 \text{ mm Hg}$	349 Å
Conditions particulières :			
G ou Ø			
ϕ (- C ₄ H ₈)	1 <u>+</u> 0. 2	Ø (trans pent~2-ène)	0,04267
ø(н ₂)	0.06400	ϕ (cis-pent-2-ène)	0.03911
$\phi(CH_A)$	0.02844	ϕ (3 methyl but-1-ène)	0,03911
$\phi(C_2H_6)$	0.04622	ф (С ₆ H ₁₂)	0.01067
$\oint (C_2 H_A)$	0.00711	$\phi(C_7H_{14})$	0,01067
Ø (C, H,)	0.12089	$\phi(C_{7}H_{12})$	0,01067
$\phi(C_3H_5)$	0.07111	φ (C ₈ H ₁₆)	0.03555
$\phi(C_3H_4)$	0.02489	ϕ (C ₈ H ₁₄)	0.08178
$\phi(n-C_AH_{10})$	0.06044		
ϕ (CH ₂ - CH-CH ₂ -CH ₃)	0,10667	F	- 0,0075
Ø (trans.but-2-ène)	0.04267		
🗭 (butadiène)	0.05689	6	- 0,053
(but-1-yne)	0.00355		
ϕ (n - C ₅ H ₁₂)	0.00355		
ϕ (iso - C ₅ H ₁₂)	0,09600		

	_
Système moléculaire : a	ci
Nature du rayonnement :	1
Références : J. Amer.	21
Conditions exp. generale	28
Conditions particulières	:
G ou 🌶	Γ
ϕ (- (HCO ₂ H) ₂	
ø(- нсо ₂ н)	
ø (CO)	
$\phi(co_2)$	
$\phi(H_2)$	
$\phi(H_20)$	
φ (HCO ₂ H)	
7	
	ł
¥	ē
Ø	ź
	ł
Remarques:	
Sustàmo molégulaine : é	
Nature du ravonnement :	ייי ר
Références : Can. J. of	c
Conditions exp. générale	8
	_
Conditions particulières	:
G(-СН-СНОН)	
$G(H_{2})$	
G (CH, CHO)	
G (CH ₂ - CHOH - CHOH	-
G (H ₂ Ŏ)	
G(CH ₄)	
G (CO)	
G(C ₂ H ₆)	
$G(C_2H_4)$	
G(C ₂ H ₂)	
G(CH)	
G (CH - CHOH - CH -	6
G (H CHO)	`
G (CH_OH - CH_OH)	
G (CH ₂ OH - CHOH - CH	,
G (CH, OH - CH, - CH,	3)I
G (CH ₂ OH - CH, - CHO	H
G ($CH_2OH - CH_2 - CH_2$	-
	_

ide formique gazeux

U. V.

Chem. Soc. <u>56</u> 2042 (1934)

8:			
Dimère à 0°C A = 2540 Å, 2114 Å, 2090 Å, 1900 Å	Monomère à 40°C λ = 2540 Å	$\begin{array}{c} \text{Monomère à 100°C} \\ \lambda = 2540 \text{ \AA} \end{array}$	Monomère à 2100 À puis 1900 À
1			
			1
	0,755	0,69	0,42
1	0, 24 5	0,31	0, 58
1	0, 24 5	0, 31	0, 58
	0, 755	0, 69	0,42
1			
- 0, 007	0,0004	+ 0,0017	+ 0,007
$\begin{array}{c} \mathbf{A} \ 2540 \ \mathbf{A} \ - \ 0, 062 \\ \mathbf{A} \ 2114 \ \mathbf{A} \ - \ 0, 052 \\ \mathbf{A} \ 2090 \ \mathbf{A} \ - \ 0, 051 \\ \mathbf{A} \ 2090 \ \mathbf{A} \ - \ 0, 051 \end{array}$	+ 0,0017	+ 0,0072	a 2100 Å + 0,025 a 1900 Å + 0,072
a 1900 A - 0,046		1	

Les produits de la décomposition du dimère de l'acide formique sont exclusivement CO₂ et H₂ quelle que soit la longueur d'onde entre 1900 et 2540 A.
La décomposition du monomère se fait suivant : H-CO₂H CO₂ + H₂O et HCO₂H CO₂ + H₂. La lère prédomine aux grandes longueurs d'onde. Lorsque la température ou l'énergie du photon augmente c'est la 2ème réaction qui devient précondémente.

competature ou s chergie ou proton augmente c'est la 2ème réaction qui devient prépondérante.
Le rendement quantique de décomposition du monomère et du dimère reste égal à l dans un grand domaine de température et de pression (de 0°C à 128°C et de 0,3 à 200 mm de Hg)

Tableau 18

hanol liquide Y du Co⁶⁰

Chem, <u>43</u> 381 (1965) s: t = 25 + 4°C 1 de 2, 5 10¹⁴ Å 1, 66 10¹⁶ eV/g. s. Dose = 2 10²⁰ eV/g

		A
	7, 790	J = - 0.011
	4,077	
	2,092	<i>Q</i> <i>A</i> = − 0, 029
- CH ₂)	2,269	
5	0,481	
	0,511	
	0,061	
	0, 24 1	
	0,041	
	0,021	
	0,009	
	0,0004	
СН ₃)	0,081	
-	0, 131	
:	0,010	
)	0, 130	
н)	0,002	
(- CH ₃)	0,050	
- сн ₂ он)	0,010	
		1

Tableau 17

Système moléculaire : éthanol vapeur Nature du rayonnement : particules du Po ²¹⁰ Références : Can. J. Chem. <u>39</u> 1836 (1961) Conditions exp. générales : t = 108°C Dose = 8 10 ²⁰ eV/g				
Conditions particulières :				
Gouy				
G (- C ₂ H ₅ OH)	11, 502			
G(H ₂)	7, 568			
G (CO)	1,148			
G (CH ₄)	1, 539			
$G(C_2H_4)$	0, 751			
G(C ₂ H ₆)	0,230			
G (C ₂ H ₂)	0,031			
G(H ₂ O)	1,162			
G (HCHO)	0, 930			
G (Сң ₃ сно)	4,702			
G (СН ₃ - СН ₂ - СН ₂ ОН)	0,605			
$G(CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH)$	0, 192			
G (CH ₂ OH - CHOH - CH ₃)	0,151			
G (CH ₃ - CHOH - CHOH - CH ₃	1, 232			
J.	- 0.01			
y y	- 0,036			
6	- 0,000			

Tableau 18

Système moléculaire : éthanol vapeur					
Nature du rayonnement : électrons de 2 MeV					
Références : J. Phys. Chem. 69 1	699 (1965)				
Conditions expérimentales générale	s : P = 45 mm de Hg	t = 45°C			
Conditions particulières :					
G ou Ø					
G(-CH3CH2OH)	11,47	3	- 0,013		
G(H ₂)	9,15	Ja la	- 0, 048		
G(CH ₄)	0,62				
G(C ₂ H ₂)	0,31				
G(C ₂ H ₄)	1, 60				
G(C ₂ H ₆)	0,62				
G(H ₂ O)	1,29				
G (CO)	1,38		Į		
G(CO ₂)	0,10				
G (HCHO)	1,27				
G (HCH ₂ OH)	0,05				
G (CH ₂ OH - CH ₂ OH)	0,02				
G(CH ₃ CHO)	4,27		{		
G (СН ₂ ОН - СНОН - СН ₃) 0,18					
$G(C_2H_5OC_2H_5)$	0,07	1			
$G(CH_3 - CHOH - CHOH - CH_3)$	1,27				

•

.

Références : J. Amer. (Conditions exp. générale	Chem, Soc, <u>52</u> 10 es:t=21°7 Ide	2 1930 2 0,2 1 5 10 ¹⁰ 0	juanta/s.		
Conditions particulières	:				
G ou Ø					
ϕ (- CINO)	2, 1				
Ø (NO)	2, 1				
ø(C1 ₂)	1,05				
д Г	- 0, 047		·····		<u></u>
(0	à 6350 Å	à 6000 A	à 5600 Å	à 4350 Å	à 3650 Å
ـــــــــــــــــــــــــــــــــــــ	- 0, 37	- 0,35	- 0.33	- 0, 26	- 0,22
Remarques	- Le render 87 et 685	- Le rendement quantique ne varie pas entre 6300 et 3650 Å et entre 87 et 685 mm de Hg de pression.			

Système moléculaire	Rayonnement	1	g	Système moléculaire	Esyonnement	7	сњ6
H ₂ O vapeur	¥ со ⁶⁰	- 0,19	- 0,0002	H ₂ S gaz	u. v. (λ = 2370 Å)	- 0,030	- 0, 041
(H ₂ O+NH ₃) vap.	¥ Co ⁶⁰	- 0,04	- 0,0076	(H ₂ S+I ₂) grz	u. v.(λ = 2537 Å)	- 0,022	- 0, 036
(H ₂ O+NH ₃ +O ₂)vap.) Co ⁶⁰ a) dose (1, 2 10 ²⁰ eV/g	+ 0, 15	+ 0, 172	(H ₂ S+1 ₂ +CO ₂) gaz	u.v.(λ~ 2537Å)	- 0,015	- 0, 027
	b) 1, 2 1020 (d 3 1020	+ 0, 13	+ 0, 152	(H ₂ S+Br ₂) gaz	U. V.($\lambda = 2537 Å$)	+ 0, 018	+ 0, 025
	c) 3 10 ²⁰ (d(\$ 10 ²⁰ eV/g	+ 0, 12	+ 0, 136	(H ₂ S+Br ₂ +CO ₂) gaz	U. V.(λ = 2537Å)	+ 0,044	+ 0, 082
(H ₂ O+CO) solution	ℋc₀ ⁶⁰	+ 0,007	+ 0, 006	C ₆ H ₁₄ liquide	γc₀ ⁶⁰	- 0,071	~ 0, 058
(H2O+CO+O2) solut.	Rayons X 220 keV	+ 0, 016	+ 0, 012	NH ₃ liquide	<i>У</i> со ⁶⁰	- 0,065	- 0, 007
(H ₂ O+NO) solut,	у́ с₀ ⁶⁰	+ 0,020	+ 0, 02 5	N2H4 gaz	U. V. (1236 Å)	+ 0,078	+ 0, 139
(H2O+NO+CH3OH)	∛ င₀ ⁶⁰	+ 0,049	+ 0, 102	azométhane gaz	U. V.(3660 Å)	+ 0,075	+ 0, 90
CH ₃ CH ₂ OH liquide	γ c₀ ⁶⁰	- 0, 011	- 0, 029	cis but-2-ène gaz	U. V.(λ= 1849 Å)	- 0,008	- 0, 053
CH ₃ CH ₂ OH gaz	Particules & Po ²¹⁰	- 0,010	- 0, 036	CINO gaz	visible (6350 Å)	- 0, 047	- 0,37
CH ₃ CH ₂ OH gaz	e de 2 MeV	- 0, 013	- 0, 048				
-		,			·		

.

.

Tableau	19
---------	----

Tableau récapitulatif

.

