

Augmentation  
de la production d'  
**OR NOIR**

par  
l'électrification intégrale  
des Charbonnages



**ATELIERS DE CONSTRUCTIONS  
ELECTRIQUES DE CHARLEROI**

**NOTES DIVERSES**

**Généralités sur les réactions en chaînes  
et sur les  
réactions photochimiques en phase gazeuse**

**Leur application à la combustion du méthane**

par Ad. VAN TIGGELEN,

Docteur en Sciences Chimiques,

Attaché à l'Institut National des Mines.

Le problème de déterminer la vitesse d'une réaction en l'exprimant par une équation algébrique en fonction des variables chimiques du système gazeux, c'est-à-dire en fonction des concentrations initiales, de la température, de la pression et éventuellement de la surface du récipient où se produit la réaction, fait l'objet d'une science qui ne s'est développée que depuis les dix ou quinze dernières années et qui est appelée la cinétique chimique.

Cette détermination est rendue possible à deux conditions : d'abord celle de connaître avec certitude toutes les réactions intermédiaires qui se produisent au cours de la réaction globale ainsi que les lois relatives à la vitesse de ces réactions partielles ; ensuite, celle de connaître les composés intermédiaires et instables formés fugacement pendant la réaction avant d'arriver aux produits finals, composés devant être identifiés du point de vue de leur nature et de leurs propriétés réactionnelles.

Montrons par un exemple purement théorique comment cette équation de la vitesse peut varier suivant les réactions et composés intermédiaires qui se produisent.

Soient A et B, deux gaz susceptibles de réagir pour donner le corps C suivant l'équation stoechiométrique globale (1).



où « X » est un nombre quelconque entier, impair et plus grand que l'unité.

1. — Supposons tout d'abord que la réaction se produise réellement suivant l'équation globale (I).

En appliquant la loi d'action des masses, nous pouvons exprimer correctement la vitesse en fonction des concentrations :

$$V = k (A)^2 (B)^2$$

On déduirait ainsi par exemple que pour une pression donnée, la vitesse est maxima si  $(A) = (B)$ .

Nous désignons d'une manière générale les pressions partielles des gaz par les symboles chimiques entre parenthèses et par « k » la grandeur constante pour une température donnée et variant avec celle-ci suivant la loi :

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

$k_0$  = étant la valeur de cette constante pour une température très élevée (T pratiquement  $\infty$ ).

E = est une énergie appelée « énergie d'activation » et exprimée en calories. Plus cette énergie est élevée, plus la température nécessaire pour que la vitesse de la réaction devienne sensible est haute.

R = constante des gaz parfaits exprimée en calories.

T = température absolue.

e = base des logarithmes népériens.

On peut d'ores et déjà remarquer que cette première hypothèse est absurde dans le cas considéré, en effet : pour que plusieurs molécules réagissent entr'elles, il faut qu'elles subissent un choc simultané, or dans la théorie cinétique des gaz,

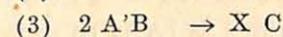
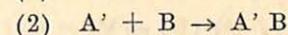
(1) On peut appeler « équation stoechiométrique » l'équation chimique où les coefficients des corps chimiques sont tous des nombres entiers. Cette équation peut représenter un processus global, mais ne représente que rarement une réaction élémentaire réelle.

Les coefficients de cette équation sont appelés « coefficients stoechiométriques ».

on montre que si les chocs entre deux molécules (chocs doubles) ou les chocs entre trois molécules (chocs triples) sont des phénomènes qui se produisent un certain nombre de fois bien connu pour une pression donnée, des chocs faisant intervenir la rencontre simultanée de quatre ou plusieurs molécules sont des événements ayant une probabilité pratiquement nulle.

On ne peut donc admettre que la réaction  $2A + 2B \rightarrow XC$ , qui est supposée réelle, nécessite la rencontre simultanée de 2 molécules A et de 2 molécules B.

2. — Supposons maintenant que la réaction se produise en étapes suivant le mécanisme (quelconque bien entendu) :



Dans certaines conditions d'énergie, lors d'un choc entre deux molécules A, celles-ci se transforment en deux molécules instables A' qui jouiraient d'une grande affinité vis-à-vis du corps B avec lequel elles formeraient le corps A' B.

Deux molécules de ce dernier composé, lui-même instable, se recombinent aisément en donnant le produit final C.

On voit immédiatement que l'ensemble de ces trois équations forme une équation globale identique à celle dont nous sommes partis.

Dans ce cas excessivement simple, les équations de cinétique chimique conduisent à l'expression suivante de la vitesse globale de la réaction :

$$V = K (A)^2$$

Etant donné la simplicité de ce cas, nous en profiterons pour déduire cette vitesse des équations chimiques (1) (2) (3) écrites plus haut, afin de donner un exemple des méthodes de calcul en cinétique chimique.

La vitesse de la réaction globale (V) est la vitesse  $V_3$  de la réaction (3), puisque celle-ci est la seule où se forme le composé final C.

$$(a) \quad V = V_3 = k_3 (A' B)^2 \text{ (loi d'action de masses).}$$

Cette vitesse est exprimée en fonction d'une inconnue (A' B) la pression partielle du composé A' B; nous pouvons l'éliminer

grâce aux équations de stationnarité du système chimique en évolution.

On entend par « équations de stationnarité » celles qui expriment que ces molécules intermédiaires A'B et A' ne s'accumulent guère pendant la réaction durant laquelle elles sont en concentration constante souvent très faible.

Elles s'obtiennent en égalant la vitesse de formation de ces composés à la vitesse de disparition.

Par exemple, pour la molécule A'B, la vitesse de formation est la vitesse de la réaction (2),  $V_2$ , et la vitesse de disparition est égale au double de la vitesse de la réaction (3),  $V_3$ .

$$V_2 = 2 V_3$$

$$V_2 = k_2 (A') (B) \text{ et } V_3 = k_3 (A'B)^2$$

$$\text{équation de stationnarité : } k_2 (A') (B) = 2 k_3 (A'B)^2 \quad (b)$$

Pour la molécule A', le même raisonnement fournit :

$$2 V_1 = V_2$$

$$V_1 = k_1 (A)^2 \quad V_2 = k_2 (A') (B)$$

équation de stationnarité pour A' :

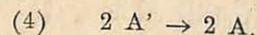
$$2 k_1 (A)^2 = k_2 (A') (B) \quad (c)$$

La combinaison des équations (a) (b) et (c) donne :

$$V = k_1 (A)^2$$

La vitesse de la réaction dépendrait donc uniquement de la concentration en corps A. Hâtons-nous d'ajouter que le schéma qui conduit à cette expression est purement théorique; il conduirait au paradoxe que la vitesse de la réaction  $A + B$  est indépendante de la concentration en corps B; pour une pression totale déterminée, elle serait même maxima si la concentration en B s'annule.

3. — Le composé instable A' doit disparaître même en l'absence de B. On imagine volontiers une nouvelle réaction inverse de la réaction (1) soit la réaction :



En présence de B, il y aura donc compétition entre la réaction (2) et la réaction (4). Si on fait le même raisonnement qui a été exposé en détail pour le cas précédent et qui consiste à écrire les équations de stationnarité pour les corps labiles ou

instables A' et A'B ainsi que la vitesse de la réaction globale, on obtient une expression beaucoup plus rationnelle pour la vitesse globale :

$$V = \frac{k_2 (B)}{8 k_4} \left[ \sqrt{k_2^2 (B)^2 + 16 k_1 k_4 (A)^2} - k_2 (B) \right]$$

Connaissant les constantes  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_4$ , on peut, pour des pressions partielles variables de A et de B, déterminer à priori la vitesse de la réaction.

Ces constantes  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_4$  etc. doivent donc être établies par l'étude de chacune des réactions intermédiaires.

Nous avons donc vu que la vitesse d'une réaction normale (par opposition aux réactions en chaînes comme nous verrons plus loin) doit correspondre aux nombres de chocs entre molécules au sein du gaz et qu'elle peut faire l'objet d'une équation algébrique à partir de laquelle elle peut être calculée à priori, à condition de connaître les réactions et les composés intermédiaires produits au cours de la réaction.

## I.

### LES REACTIONS EN CHAÎNE.

#### LEURS CARACTERISTIQUES.

Il existe des réactions dont la vitesse est tellement élevée qu'on ne peut l'interpréter en se basant sur les considérations classiques de la cinétique chimique telles qu'elles viennent d'être exprimées d'une façon très élémentaire à propos de l'exemple précédent se rapportant à une réaction à vitesse normale.

Ces réactions rapides sont, par exemple, en nous limitant aux cas de réactions d'oxydation, les réactions de combustion vive d'inflammation et d'explosion.

A première vue, on peut penser qu'il serait possible d'en donner une explication purement « thermodynamique » par ce qu'on pourrait appeler l'hypothèse de la propagation d'une « chaîne thermique ».

On constate que ces réactions sont toujours fortement exothermiques.

Dès lors, supposons qu'un point du mélange gazeux soit accidentellement porté à une température suffisamment élevée pour que la réaction se produise en ce point; la chaleur dégagée sera suffisante pour échauffer la région avoisinante à une température telle qu'elle entre en réaction à son tour et cela malgré la déperdition de chaleur due à la conductivité thermique du mélange.

Les volumes entrant en réaction successivement sont de plus en plus grands et on conçoit que la vitesse atteigne rapidement une valeur pratiquement infinie: il y a explosion.

Si ce que nous appellerons « chaîne thermique » est une hypothèse qui macroscopiquement est vérifiée (en voulant dire par là qu'elle ne constitue pas une explication causale du phénomène) elle ne permet guère d'expliquer certaines particularités de ces réactions.

La plus caractéristique à ce point de vue est bien le fait que la vitesse de ces réactions est extrêmement sensible à la présence de petites quantités de certaines substances qui favorisent ou inhibent fortement la réaction (même lorsqu'elles se trouvent présentes en très petites quantités).

Il est impossible d'admettre que la présence de si minimes quantités de substance étrangère puisse modifier tellement la conductivité du mélange qui est seule responsable de la propagation de la « chaîne thermique ».

Dans les dernières années, on a été amené à admettre un mécanisme qui avait été suggéré par certaines constatations faites en photochimie et dont nous parlerons plus loin.

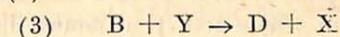
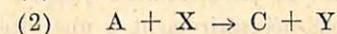
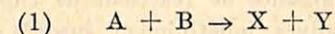
Sur la base de ce mécanisme, a été fondée la théorie des réactions en chaînes dont nous donnons ci-dessous les notions élémentaires (1).

(1) Une réaction se dit en chaîne lorsqu'elle produit, en plus des produits finals stables, des produits intermédiaires réactionnels qui réagissent sur le composé initial pour fournir les produits finals et de nouveaux composés intermédiaires instables qui réagiront à nouveau sur le composé initial. Il y a donc une notion de périodicité et de processus qui se renouvelle à l'infini, associée à la notion de réaction en chaînes.

Afin de pouvoir exposer toutes les définitions en se basant sur un cas idéal simple, nous supposons que A et B soient deux gaz susceptibles de réagir avec une très grande vitesse (donnant par exemple lieu à une inflammation) pour fournir finalement les composés C et D suivant l'équation stoechiométrique globale :



Admettons que la réaction se produise par les réactions intermédiaires suivantes :

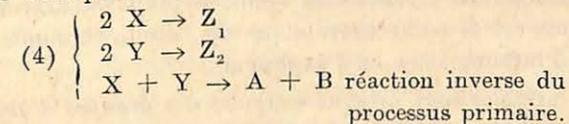


La réaction (1) est réalisée lorsqu'une molécule A et une molécule B entrent en collision dans certaines conditions énergétiques. X et Y sont des composés instables et très réactionnels; ce sont des composés intermédiaires qui ne s'accumulent pas au cours de la réaction; on les appelle « centres actifs » ou « centres propagateurs de la chaîne ».

On appelle la réaction (1) la réaction de « départ » ou de « naissance de la chaîne » ou encore « processus primaire »; une fois celle-ci produite, les réactions alternatives (2) et (3), dont l'ensemble forme un « maillon de la chaîne » se produiront indéfiniment jusqu'à la disparition de A ou de B, c'est-à-dire, jusqu'à accomplissement de la réaction globale.

Il y a cependant certaines réactions qui font disparaître les centres actifs en les transformant en produits stables peu réactionnels: ce sont généralement des réactions de recombinaison des centres actifs entre eux et portant le nom de réactions de « rupture de chaîne ».

Par exemple :



Ces dernières réactions empêchent donc la chaîne de se propager indéfiniment et il y a lieu de considérer une nouvelle notion: celle de la longueur moyenne de la chaîne, c'est-à-dire, la valeur moyenne du nombre de maillons qui se forment lorsqu'une réaction de départ de chaîne a eu lieu.

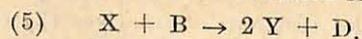
Pour des conditions bien déterminées de température, de pression, de concentration et de surface du récipient où se fait la réaction, il y a lieu de considérer cette grandeur comme constante.

Cependant un tel mécanisme ne suffit pas encore pour expliquer des vitesses très élevées (vitesse atteignant pratiquement une valeur infinie lorsqu'elle est mesurée à l'échelle des vitesses de réactions chimiques usuelles).

En effet, une fois un processus primaire produit, dans les conditions optima d'absence de réactions de rupture de chaîne, la réaction se poursuivra indéfiniment jusqu'à disparition des corps initiaux, mais pas nécessairement à une vitesse élevée.

Au contraire, si un centre actif peut donner lieu à l'apparition de deux ou plusieurs nouveaux centres actifs par une réaction de « ramification » ou de « branchement des chaînes », on conçoit aisément que la vitesse globale atteigne, après un temps très court, une valeur pratiquement infinie puisque le nombre de chaînes se branchant sur la chaîne primaire augmente suivant une progression géométrique, bien entendu si les réactions de ramification l'emportent sur les réactions de rupture de chaîne.

Un exemple de réaction de ramification serait :



Cette fois-ci, rien n'empêche que la chaîne, en se ramifiant de plus en plus, conduise à une vitesse globale théoriquement infinie.

Ces réactions de ramification se produisent dans certaines limites de température et de pression qui conditionnent ainsi le passage de la réaction lente à la réaction explosive.

Les réactions en chaînes, telles qu'elles viennent d'être définies de façon générale, comportent donc l'existence de composés intermédiaires instables et réactionnels (centres propagateurs) dont la connaissance est le point névralgique de l'étude chimique des phénomènes d'inflammation et d'explosion.

Ces corps instables sont presque toujours des *groupes d'atomes* formant un *radical* dont la valence n'est pas saturée (radical libre, mais parfois aussi un simple atome libre).

Et c'est cette insaturation valentielle qui rend compte de leur grande aptitude réactionnelle et de leur aptitude à se recombinaer entre eux.

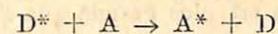
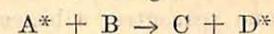
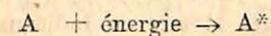
Dans ce cas, on a à faire à ce qu'on appelle une *chaîne matérielle* » (Nernst) signifiant par là que l'énergie nécessaire à la réaction est continuellement portée par un corps chimique dans lequel elle est localisée sous forme d'énergie chimique.

Mais on peut aussi avoir à faire à des centres propagateurs constitués par *des molécules saturées* qui, normalement, ne sont pas réactionnelles, mais qui portent *une certaine énergie interne* (très souvent, une énergie d'excitation électronique) et qui contiennent de ce fait l'énergie nécessaire pour qu'une réaction se produise lorsqu'elles rencontrent une nouvelle molécule.

L'énergie en question se transmet alors par un des produits de cette dernière réaction.

On a ainsi un autre type de chaîne de réaction, c'est la « *chaîne énergétique* » (Semenoff).

Par exemple, pour la réaction  $A + B \rightarrow C + D$  qui se ferait ainsi :



où l'astérisque signifie la molécule porteuse d'une énergie (parfois tout simplement une molécule ionisée, l'énergie d'ionisation étant l'énergie portée par la molécule).

En plus de leur grande vitesse (du moins lorsque la chaîne est ramifiée) les réactions en chaîne se caractérisent par plusieurs critères expérimentaux que nous citerons ici en montrant brièvement quelle interprétation en est donnée dans la théorie des réactions en chaîne et en montrant également que le cas particulier de la réaction de combustion du méthane répond à ces caractères.

1.— Lorsqu'une réaction en chaîne est provoquée photochimiquement, elle présente un rendement quantique anormalement élevé. Plus loin, nous ferons un rappel succinct sur les notions relatives aux réactions photochimiques, c'est pourquoi nous laissons provisoirement de côté cette propriété qui est bien la plus caractéristique pour les réactions en chaîne.

Signalons cependant qu'elle n'a pas encore été expérimentée pour la réaction  $CH_4 + O_2$ , qui est bien une réaction en chaîne puisqu'elle en présente toutes les autres caractéristiques.

Les résultats et constatations expérimentaux fournis par les méthodes de la photochimie sont souvent très précieux pour l'étude cinétique des réactions; c'est ce qui nous invite à les appliquer au cas de la réaction  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ .

2. — La vitesse d'une réaction en chaîne est extrêmement sensible à tous les facteurs relatifs à la paroi du récipient à l'intérieur duquel se fait la réaction (nature de la paroi, dimensions et forme du récipient, rapport surface-volume, etc.)

Nous avons vu plus haut que les réactions de rupture de chaîne sont généralement des réactions de recombinaison des centres actifs et que ces derniers sont presque toujours des atomes ou des radicaux simples à l'état libre.

On a montré que les atomes libres et bien souvent les radicaux ne peuvent se recombiner lors d'un simple choc au sein d'un gaz.

On peut donner une explication quelque peu imagée de cette propriété en assimilant les atomes ou radicaux à des particules matérielles qui, lors d'une rencontre, subissent un choc élastique: l'énergie cinétique est plus grande que l'énergie de liaison de sorte que, lors de leur rencontre, la recombinaison est impossible.

Il n'en est plus de même lorsqu'une troisième molécule est présente lors du choc; dans ces conditions, cette troisième molécule, par ailleurs inerte au point de vue chimique, s'empare de l'excès d'énergie cinétique et la recombinaison est rendue possible.

Il est évident également que la paroi est toujours efficace pour la recombinaison des atomes ou radicaux se rencontrant sur la paroi.

Dans la théorie complète des réactions en chaîne, on a pu établir une expression de la vitesse en fonction des probabilités de rupture des chaînes d'une part sur la paroi et d'autre part, par choc triple au sein du gaz.

On a montré ainsi que la vitesse est fonction du diamètre et de la forme du récipient; au surplus, cette expression de la vitesse est vérifiée (avec une bonne approximation) par l'expérience et également pour la combustion lente du méthane laquelle se produit à une température inférieure à la température d'inflammation.

Dans le cas des chaînes ramifiées, la théorie est plus compliquée, mais il suffit de rappeler, par exemple, l'influence du diamètre sur la détermination des limites d'infammabilité d'un mélange d'air et de méthane et sur la vitesse de propagation de la flamme.

3. — La présence d'un gaz inerte, entre certaines limites bien entendu, augmente la vitesse d'une réaction en chaîne.

Cette propriété se ramène à la précédente, en effet: le gaz inerte a pour effet de diminuer le libre parcours moyen des centres actifs au sein du gaz et de réduire par conséquent les chances, pour le centre actif, de rencontrer la paroi avant d'avoir pu se reformer par une réaction du maillon.

La théorie complète a également pu mettre ce facteur en équation: on doit ainsi avoir à partir de cette équation, en l'appliquant au cas de la réaction  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ , en présence d'un gaz inerte:

$$(\text{CH}_4)(\text{O}_2) \left(1 + \frac{C(I)}{(\text{CH}_4) + (\text{O}_2)}\right) = \text{constante.}$$

C est une constante et  $(\text{CH}_4)$ ,  $(\text{O}_2)$  et (I) sont les pressions partielles en  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  et en gaz inerte (représenté par I).

Les pressions partielles  $(\text{CH}_4)$  et  $(\text{O}_2)$  dans cette formule sont celles qu'il faut réaliser pour que l'inflammation soit possible. Ce sont donc les pressions partielles limites.

Cette formule déduite à priori de la théorie des réactions en chaîne est vérifiée quantitativement par l'expérience.

4. — Nous avons déjà eu l'occasion de signaler plus haut que la vitesse d'une réaction en chaînes est extrêmement influencée par la présence de très petites quantités de substances qui diminuent (inhibiteurs) ou accélèrent (catalyseurs) cette vitesse.

Il est évident qu'une substance jouissant de la propriété de fixer aisément un centre actif vis-à-vis duquel elle a une grande affinité, empêchera les chaînes de se propager, et que des traces de ces substances, qui sont en quelque sorte des poisons pour les centres actifs, suffiront à inhiber la réaction.

Inversement, si un composé fournit des centres propagateurs plus aisément que ne le fait le processus primaire lui-même, il

suffira qu'il soit présent en petite quantité pour accélérer très fortement la réaction.

En ce qui concerne la réaction  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ , il existe ainsi une foule de substances inhibitrices; leur recherche fait l'objet de toute une série de travaux précisément en raison de l'espoir de les utiliser, en sécurité minière. A titre d'exemple, citons le bromure d'isoamyle qui, ajouté à raison de 1 pour cent, à un mélange d'air à 9 pour cent de méthane rend le mélange inflammable. Il suffit de 0,1 pour cent du même composé pour élever de  $100^\circ$  la température d'inflammation de certains mélanges de méthane et d'air.

5. — L'existence de limites de température et de pression pour le passage de la réaction lente à la réaction explosive est nécessitée par les conditions qui régissent la prédominance des réactions de ramification sur les réactions de rupture de chaîne.

La vitesse d'une réaction en chaîne en fonction de toutes les variables chimiques peut être déduite de la théorie générale et est exprimée par une fonction assez compliquée.

On peut l'exprimer sous la forme simplifiée que voici :

$$V = \frac{F}{f_s + f_g + F' (1 - \alpha)}$$

où  $F$  et  $F'$  sont des fonctions de la température, des pressions partielles et dans une certaine mesure de variables étroitement liées à la paroi du récipient.

$f_s$  et  $f_g$  sont respectivement la probabilité de rupture des chaînes sur la paroi et en phase gazeuse.

$\alpha$  est le nombre de centres actifs formés par centre actif qui disparaît dans une réaction élémentaire du maillon. Pour les chaînes où la ramification l'emporte sur la rupture des chaînes, on a :  $\alpha > 1$ .

On voit immédiatement que dans le cas de  $\alpha > 1$ , on peut avoir :

$$f_s + f_g + F' (1 - \alpha) = 0 \quad (1)$$

$F(p)$

Dès lors  $V = \frac{F(p)}{0} = \infty$ ; il y a donc inflammation ou explosion,

lorsque les conditions exprimées par l'équation (1) sont réalisées.

La théorie permet même de prévoir l'existence de deux limites d'inflammabilité par une formule dont l'établissement et la discussion nous conduiraient en dehors du cadre de cet exposé.

6. — Une réaction normale (non en chaîne) possède une vitesse rigoureusement constante au cours du temps, pour autant bien entendu que les conditions initiales n'aient pas varié.

Au contraire, la vitesse d'une réaction en chaîne n'atteint sa valeur stationnaire qu'après un certain laps de temps appelé « période d'induction » et « retard à l'inflammation » pour les réactions d'inflammation.

On a établi théoriquement les formules suivantes exprimant la vitesse en fonction du temps :

$$(I) \quad V = Ae^{\varphi t} \quad \text{et} \quad V = B(1 - e^{-\varphi' t}) \quad (2)$$

La formule (1) s'applique aux réactions où la ramification des chaînes est plus importante que leur rupture, la vitesse  $y$  devient infinie lorsque le temps «  $t$  » augmente.

La formule (2) s'applique aux réactions où la rupture l'emporte sur le branchement des chaînes; à la limite, la vitesse  $y$  atteint une valeur limite  $B$  (1).

(1) Ces formules 1 et 2 s'obtiennent en considérant les probabilités de rupture et de ramification des chaînes :

Considérons le temps  $\Delta \tau$  qui s'écoule entre le moment où se forme un centre actif et le moment où il réagit par une réaction du maillon.

Pendant ce laps de temps, il y a une certaine probabilité de rupture de la chaîne (soit  $\beta$ ) et aussi une certaine probabilité de ramification (soit  $\delta$ ).

Ces 3 grandeurs  $\beta$ ,  $\delta$  et  $\Delta \tau$  sont fonction des conditions expérimentales qui régissent la prédominance de la ramification sur la rupture ( $\delta > \beta$ ) ou inversement ( $\beta > \delta$ ).

Dans les formules 1 et 2, on a fait respectivement :

$$A = \frac{n_0}{\delta - \beta} \quad \text{et} \quad \varphi = \frac{\delta - \beta}{\Delta \tau}$$

$$B = \frac{n_0}{\beta - \delta} \quad \text{et} \quad \varphi' = \frac{\beta - \delta}{\Delta \tau}$$

On voit que  $A$ ,  $B$ ,  $\varphi$  et  $\varphi'$  varient suivant les valeurs de  $\delta$ ,  $\beta$

La réaction  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  est précisément une réaction qui présente un grand retard à l'inflammation, atteignant une valeur de quelques secondes alors que pour d'autres réactions (par exemple  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) il n'est que d'une fraction de seconde.

Dans certaines conditions de pression et de température, un mélange en proportion convenable de méthane et d'oxygène pur présente un retard à l'inflammation de 18 minutes, ainsi qu'il a été établi expérimentalement.

7. — La vitesse d'une réaction normale croît régulièrement avec la température d'après la loi :

$$V = K e^{-E/RT}$$

Lorsque la température  $T$  augmente, la vitesse approche de plus en plus la valeur limite  $K$ .

Nous avons vu plus haut la signification de  $E$ .

$K$  comprend la constante  $k_0$  et le produit des concentrations des corps réagissant affectés d'exposants appropriés.

La vitesse d'une réaction en chaîne s'exprime en fonction de la température par :

$$V = \frac{K e^{-E'/RT}}{1 - K' e^{-E''/RT}}$$

Nous écrivons cette formule sans la discuter ni l'étudier en détail et à seule fin de montrer que la théorie prévoit une température d'inflammation.

En effet, le dénominateur ci-dessus peut s'annuler pour certaine valeur de  $T$  qui correspond à la température minima pour qu'il y ait inflammation.

Si  $1 - K' e^{-E''/RT} = 0$ , dès lors  $V$  acquiert dans cette formule une valeur infinie.

et  $\Delta \tau$  c'est-à-dire que ce sont en fin de compte des fonctions (assez complexe) des conditions initiales du système chimique.

Les formules 1 et 2 ont simplement pour but de montrer les deux genres de réactions en chaînes où la vitesse croît en fonction du temps, ou bien très rapidement vers une valeur pratique infinie, ou bien lentement vers une valeur limite; suivant que les conditions expérimentales sont telles que la ramification l'emporte ou non sur la rupture des chaînes.

Dans ce qui précède, nous avons exposé, assez sommairement d'ailleurs, les principales notions relatives aux réactions en chaîne; ensuite ont été énumérés les critères expérimentaux de ces réactions, tout en montrant que la théorie permettait de les prévoir à priori.

Lorsque leur simplicité permettait de le faire brièvement, nous avons même écrit quelques formules établies par la théorie.

Enfin, nous avons montré chaque fois que la réaction  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  présente chacun de ces critères.

Nous nous proposons maintenant de rappeler quelques notions sur les réactions photochimiques, qui nous semblent devoir être appliquées à l'étude du système  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ .

## II

### REACTIONS PHOTOCHEMIQUES

Tous les gaz présentent dans un certain domaine de longueurs d'onde une région d'absorption du rayonnement visible ou ultra-violet.

L'énergie d'un quantum lumineux absorbé peut être réémise (fluorescence) ou dissipée par agitation thermique; elle peut aussi provoquer une transformation chimique de la molécule (1).

Cette transformation ne se produit que pour un domaine bien déterminé d'absorption entre certaines limites de longueur d'onde du rayonnement incident.

Entre ces limites, tout quantum absorbé l'est par une seule molécule et seule cette molécule subit une transformation du

(1) A certains points de vue, on peut considérer les rayons lumineux comme un train de corpuscules matériels appelés photons (ancienne théorie corpusculaire de l'énergie rayonnante).

Ce point de vue est suffisant pour définir adéquatement le quantum d'énergie comme étant l'énergie du photon.

Celle-ci est exprimée par  $h\nu$  où :

$h$  = constante de Planck.

$\nu$  = fréquence du rayonnement en question.

Le produit  $h\nu$  a donc les dimensions d'une énergie et peut s'exprimer en ergs, joules ou calories (généralement en calories).

fait même de l'absorption; la transformation subie par cette molécule au moment de l'absorption d'un quantum est appelée processus primaire d'une réaction photochimique.

Il s'en suit que le « rendement quantique » du processus primaire ( $\varphi$ ) est toujours égal à un, en définissant le « rendement quantique » comme étant le nombre de molécules transformées pour un quantum absorbé.

Dans presque tous les cas, ce processus primaire consiste en une scission de la molécule en deux fragments qui par conséquent sont presque toujours des radicaux ou des atomes libres, donc des composés très instables et très réactionnels.

L'intérêt des réactions photochimiques réside précisément dans le fait que les fragments moléculaires, formés lors du processus primaire sont généralement connus puisque certaines considérations énergétiques montrent que la scission de la molécule absorbant un quantum se fait en tel endroit de l'édifice moléculaire.

Ces fragments sont donc connus et, étant donné leur caractère de radicaux ou d'atomes, sont excessivement réactionnels. On peut donc en étudier leur réactivité non seulement vis-à-vis des autres molécules n'ayant pas encore absorbé de quantum, mais également vis-à-vis de molécules étrangères primitivement mélangées au corps absorbant.

L'action des fragments moléculaires produits par le processus primaire, c'est-à-dire formés lors de l'absorption même du quantum, sur les molécules initiales peut provoquer en fin de compte la transformation chimique d'un nombre de molécules différent de l'unité par quantum absorbé. Ce nombre est appelé le rendement quantique global  $\Phi$ .

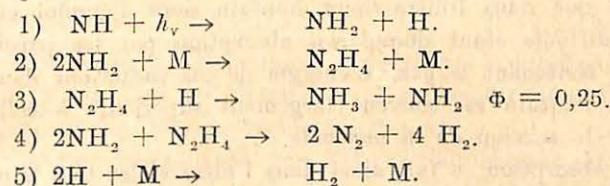
En dehors du cas où le rendement quantique global  $\Phi$  est égal au rendement quantique du processus primaire  $\varphi$ , on peut envisager trois cas :

1. Rendement quantique global (par opposition au rendement quantique du processus primaire) inférieur à un.

Cela implique nécessairement que la molécule initiale s'est reformée à partir des produits formés dans le processus primaire.

Par exemple, le cas de la photolyse de  $\text{NH}_3$  dont le rendement quantique est de 0,25 environ.

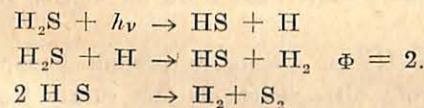
On a montré par l'étude très fouillée de cette réaction photochimique que ce ne sont pas les fragments  $\text{NH}_2 + \text{H}$  qui se recombinent pour reformer  $\text{NH}_3$ , mais qu'on a une suite de réactions plus complexes qui sont citées ici afin de montrer le genre de phénomène déjà assez complexe qui est débrouillé par la photochimie :



La réaction 3) rend en effet bien compte de la reformation de  $\text{NH}_3$  et de la valeur plus petite que un du rendement global.

2. Rendement quantique global plus grand que un, mais ne dépassant pas quelques unités. Les radicaux formés dans le processus primaire ont réagi sur de nouvelles molécules pour les décomposer également, mais sans que les radicaux se soient reformés (sans chaîne de réaction).

Un exemple en est la photolyse de  $\text{H}_2\text{S}$  dont le rendement global est 2 (réaction en gradins) :

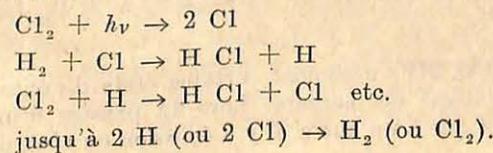


La somme de ces trois réactions conduit effectivement à la destruction de deux molécules de  $\text{H}_2\text{S}$  par quantum absorbé.

3. Rendement global plus grand que un et atteignant plusieurs dizaines, centaines ou milliers.

C'est l'indice certain d'une réaction en chaîne.

L'exemple classique est la photosynthèse de  $\text{HCl}$  à partir de  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ . Cette réaction est déclenchée par le rayonnement visible :



Lorsqu'une molécule absorbe un quantum lumineux et se décompose en radicaux, il faut que l'énergie de ce quantum ( $h\nu$ ) soit au moins égale à l'énergie de liaison des radicaux dans la molécule pour qu'elle soit suffisante pour en provoquer la séparation.

Dans certains cas, les molécules gazeuses n'ont un spectre d'absorption que dans l'ultra-violet lointain dont l'emploi est rendu très difficile étant donné son absorption par les parois du récipient contenant le gaz. L'énergie de ces radiations dans l'ultra-violet lointain est souvent largement supérieure à celle requise pour la scission de la molécule.

Lorsque l'absorption se fait ainsi dans l'ultra-violet très lointain, l'expérimentation est rendue impossible étant donné que le quartz lui-même, qui est la substance la plus transparente pour les rayons ultra-violets, est opaque à partir de longueurs d'ondes de 1800 Angstroms.

Les réactions photochimiques peuvent être alors étudiées par voie détournée par ce qu'on appelle la photosensibilisation.

On peut distinguer deux types de photosensibilisation qui seront expliqués ci-dessous à l'aide de deux exemples :

1. Supposons qu'on veuille étudier photochimiquement la réactivité des atomes H en présence de molécules  $H_2$  et  $O_2$ . C'est une recherche qui a été imposée dans l'étude du mécanisme de la combustion de  $H_2$ .

La dissociation directe de  $H_2$  en atomes se produit lorsque l'hydrogène absorbe des rayons ultra-violets de très courte longueur d'onde (800 Å). Il est impossible de réaliser un matériel suffisamment transparent pour utiliser ces longueurs d'onde.

Si on ajoute au mélange  $H_2 + O_2$  de petites quantités de vapeur de mercure et qu'on l'enferme dans une ampoule en quartz, les atomes de mercure pourront absorber certaines longueurs d'ondes émises par une lampe à vapeur de mercure, source de rayons ultra-violets.

Les atomes de mercure ayant absorbé ces quanta (de longueur d'onde de 2537 Å portant l'atome de l'état  $1^1S_0$  à  $2^3P_1$  (1))

(1) Les termes  $1^1S_0$  et  $2^3P_1$  désignent certains états d'excitation électronique de l'atome de mercure. Lors du passage d'un atome d'un état énergétique à un autre, il y a émission ou absorp-

seront donc porteurs d'une énergie d'excitation électronique correspondant à 112 k. calories par atome-gramme (valeur de  $Nh\nu$  où :

$N$  = nombre d'Avogadro;

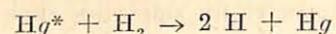
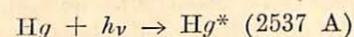
$h$  = constante de Planck;

$\nu$  = fréquence correspondant à une longueur d'onde de 2537 Å).

Cette énergie est légèrement supérieure à l'énergie de liaison des deux atomes d'hydrogène dans la molécule (elle est de 100 k. calories environ par molécule-gramme).

Il se fait précisément que l'atome de mercure ainsi excité peut céder son énergie d'excitation à la molécule d'hydrogène qui l'utilise pour se scinder en deux atomes.

On peut écrire ainsi ces processus :



en désignant par Hg l'atome de mercure dans l'état normal  $1^1S_0$  et par  $Hg^*$  l'atome de mercure excité, c'est-à-dire, porté à son état quantifié  $2^3P_1$ .

On aura donc ainsi pu réaliser la formation photochimique d'atomes H pour en étudier le comportement en présence de molécules  $H_2$  et  $O_2$ .

Ce premier type de réaction photosensibilisée est provoqué par ce que nous proposerions d'appeler : « photosensibilisation directe » ou « par transport d'énergie ».

tion d'un rayonnement de longueur d'onde telle que l'énergie du quantum associé est égal à la différence d'énergie de ces deux états.

L'absorption a lieu lorsque l'état final a une énergie supérieure à celle de l'état initial, et l'émission a lieu dans le cas contraire.

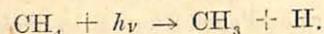
Cependant, les états d'énergie de l'atome sont discrets, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent prendre que certaines valeurs bien déterminées par des nombres quantiques figurés précisément par les chiffres entourant les lettres S et P, qui elles-mêmes désignent des séries d'états différant entr'eux d'un certain nombre quantique appelé « nombre quantique secondaire ».

L'état  $1^1S_0$  est l'état normal de l'atome de mercure.

2. L'autre type de photosensibilisation consiste à mélanger au gaz qu'on désire voir réagir, une substance qui absorbe un rayonnement de longueur d'onde moins courte en se décomposant en radicaux identiques à ceux qui se formeraient dans un processus primaire affectant uniquement le gaz en question s'il était soumis à un rayonnement de longueur d'onde plus courte.

Supposons qu'on désire étudier le mélange  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  en présence de radicaux  $\text{CH}_3$ .

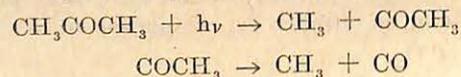
Le méthane absorbe pour des longueurs d'ondes voisines de 1500 Å; cette absorption s'accompagne d'une scission de la molécule :



Mais, ainsi qu'il a été dit, ces longueurs d'onde sont déjà absorbées par la paroi en quartz, de sorte qu'il est impossible de réaliser cette photolyse du  $\text{CH}_4$ .

On sait, par ailleurs, que les cétones et les aldéhydes absorbent les rayons ultra-violet pour une longueur d'onde voisine de 2600 Å. Cette absorption est accompagnée d'une scission de la molécule.

Pour l'acétone par exemple, on a :



On a donc en fin de compte deux radicaux  $\text{CH}_3$ , formés par quantum absorbé.

Ces radicaux se recombinaient très rapidement en fournissant de l'éthane, mais avant cela subsistent durant un temps très court au sein du gaz (1).

Il suffit donc d'ajouter une petite quantité d'acétone au mélange de méthane et d'oxygène, enfermé dans un récipient en quartz, irradié par une source de rayons ultra-violet pour que l'on ait en présence  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  et les radicaux  $\text{CH}_3$ .

(1) Jusqu'à présent, il a souvent été question de radicaux et d'atomes libres au sein du gaz.

L'existence de ces combinaisons atomiques formant une molécule non saturée est une découverte faite dans les dernières années. Ces composés ne peuvent exister qu'une fraction de seconde

Cette méthode de photosensibilisation pourrait être adéquatement appelée « photosensibilisation indirecte » ou « par radicaux ». Nous verrons plus loin que l'exemple que nous avons pris pour illustrer cette méthode est une recherche suggérée dans le but d'étudier le mécanisme de la combustion du méthane.

L'importance des réactions photochimiques comme moyen de recherche est surtout due à ce qu'elles constituent une possibilité de former, dès la température ordinaire, des radicaux libres bien connus et dont on peut ainsi étudier les propriétés réactionnelles.

Dans les réactions en chaînes, dans la plupart des cas, les centres propagateurs sont précisément des radicaux libres. Ces radicaux sont formés dans le processus primaire (réaction de départ de chaîne) et celui-ci ne se produit généralement qu'à température élevée.

Il est ainsi tout naturel de chercher à déclencher, par l'introduction artificielle de centres propagateurs à la température ordinaire, une réaction en chaîne qui normalement ne se produit qu'à température élevée.

### III

#### LA COMBUSTION DU METHANE

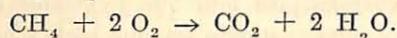
La combustion du méthane, comme toutes les réactions explosives (et d'autres encore), est bien une réaction en chaînes.

au sein du gaz (leur vie moyenne est généralement très courte). Nous avons vu qu'ils disparaissaient aisément par recombinaison, mais que cette recombinaison ne se produit que lors d'une rencontre en présence d'une molécule inerte (du moins dans la plupart des cas).

Néanmoins, avant qu'une recombinaison soit ainsi rendue possible, ces radicaux ou atomes subissent encore plusieurs collisions avec d'autres molécules. Ils peuvent donc donner lieu à certaines réactions avec ces molécules et doivent donc être considérés comme des composés bien définis au même titre que les molécules ordinaires dont ils ne diffèrent que par leur instabilité.

Leur existence a été prouvée d'une façon absolument certaine et ne doit plus provoquer la méfiance des chimistes comme elle le faisait avant ces dernières années.

Lorsque la réaction est complète, elle se produit suivant l'équation stoechiométrique globale :



Lorsque l'oxygène est en défaut, il se forme des quantités variables d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

Le problème de déterminer à priori une expression de la vitesse de cette réaction en fonction des conditions initiales (température, pression totale et pressions partielles des gaz en présence, paroi, etc.) doit être d'une grande complexité.

On peut espérer le résoudre d'une façon approchée par une connaissance aussi complète que possible du mécanisme intime de cette réaction.

Il faut dans ce but déterminer quels sont les produits et réactions intermédiaires.

Dans la plupart des travaux sur la combustion du méthane, les auteurs se sont placés à un point de vue purement empirique, ayant comme but de déterminer, point par point peut-on dire, la vitesse en fonction de diverses conditions expérimentales; de même les recherches sur les inhibiteurs de la réaction forment un ensemble de travaux purement empiriques et descriptifs (1).

Cet état de choses provient en partie de la grande complexité de cette réaction et il serait vain d'espérer pouvoir en établir d'un coup le mécanisme tout à fait exact.

Il est cependant absolument nécessaire d'étudier le problème au point de vue cinétique chimique pure, malgré que ce point de vue semble assez abstrait et éloigné des préoccupations utilitaires urgentes qui suscitent tant de recherches dans les laboratoires de recherches sur la sécurité minière.

(1) On peut se demander si ces inhibiteurs pourront recevoir une application pratique, pour la sécurité minière par exemple. Il semble qu'on ne peut encore que l'espérer, sachant que ces inhibiteurs sont des substances plutôt rares, que le volume d'air à insensibiliser par leur présence est immense et si on envisage la quantité de ces substances qu'il faudrait ajouter.

De plus, elles sont bien souvent toxiques et leur concentration efficace au point de vue inhibition est de l'ordre du pour cent.

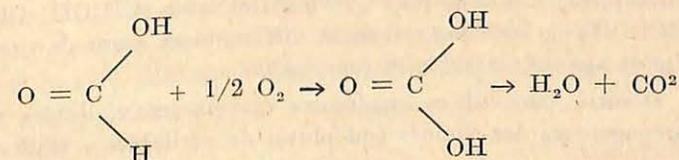
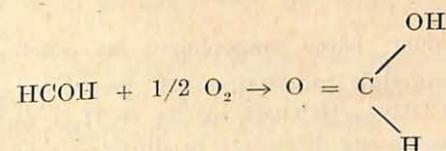
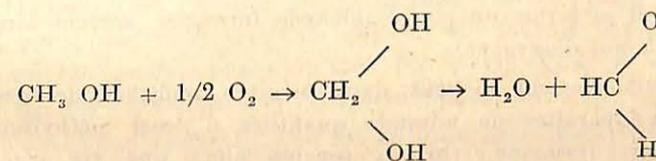
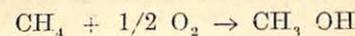
Ce ne sont cependant pas des raisons suffisantes pour abandonner cet aspect du problème qui conserve par ailleurs tout son intérêt purement scientifique.

Il nous semble en effet que ces recherches doivent être guidées par un schéma de réaction qui aurait été établi solidement par des recherches plus abstraites, mais conformes à tout ce qui est actuellement bien fixé par la théorie des réactions en chaînes.

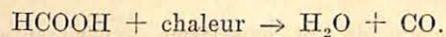
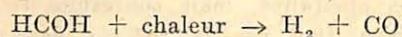
Une autre raison de cet empirisme expérimental se trouve dans le fait que beaucoup d'auteurs considèrent encore comme suffisante une ancienne théorie qui avait été proposée il y a plusieurs années, sur la combustion du méthane : c'est la théorie de l'hydroxylation.

D'après cette théorie, la réaction  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  se produirait par les stades successifs d'alcool méthylique  $\text{CH}_3\text{OH}$ , d'aldéhyde formique  $\text{HCOH}$ , d'acide formique  $\text{HCOOH}$  et finalement d'anhydride carbonique  $\text{CO}_2$  et d'eau  $\text{H}_2\text{O}$ , termes finals d'oxydation.

Voici ci-dessous, les équations qu'elle comporte telles qu'on les écrit habituellement :



Pour rendre compte de la formation de  $H_2$  et de  $CO$ , lorsqu'il y a défaut d'oxygène, on ajoutait les réactions accessoires :



Devant cette série de réactions hypothétiques, le chimiste étudiant la cinétique de la réaction n'est guère plus avancé; où se trouve figurée la chaîne de réactions suivant laquelle la combustion du méthane doit nécessairement se produire, étant donné les particularités qui la range parmi les réactions en chaîne comme d'ailleurs toutes les réactions de combustion ?

Quel est le processus primaire? Quels sont les centres propagateurs? Quelles sont les réactions de rupture de chaîne? etc.

Absolument toutes les questions qui sont à résoudre pour connaître cette réaction restent sans réponse si on s'en tient au schéma de la théorie de l'hydroxylation.

D'ailleurs, si on considère les quelques raisons de son origine, elles sont bien précaires :

Premièrement, on constate que dans la combustion lente du  $CH_4$  il se forme un peu d'aldéhyde formique, surtout lorsqu'il y a défaut d'oxygène.

Deuxièmement on peut, dans certaines conditions de pression, voir apparaître de minimes quantités d'alcool méthylique et d'acide formique. On en conclut alors que ces composés ( $CH_3OH$ ,  $CH_2O$  et  $HCOOH$ ) étaient des composés intermédiaires.

C'était, il faut l'avouer, hâter exagérément les conclusions.

Si la réaction se produit nécessairement par les stades  $CH_4 \rightarrow CH_3OH \rightarrow HCOH \rightarrow HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2O$ , on peut déjà se demander pourquoi ces différents produits ne se retrouvent pas l'un aussi facilement que l'autre dans une combustion incomplète; d'autant plus que tous les trois ( $CH_3OH$ ,  $CH_2O$  et  $HCOOH$ ) ne sont pas tellement différents au point de vue stabilité et aptitude à subir la combustion.

D'autre part, si ces molécules étaient les véritables centres propagateurs des chaînes (ou plutôt de véritables « stades inter-

médiaires » qui toujours doivent être bien plus réactionnels que la substance originale) leur combustion devrait se faire beaucoup plus aisément que celle du  $CH_4$ .

Or, on constate que leur combustion présente les mêmes caractéristiques que celle du méthane; et l'introduction de ces substances dans le mélange  $CH_4 + O_2$  ne diminue que faiblement le retard à l'inflammation du méthane.

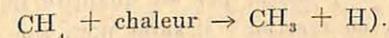
On doit donc considérer ces composés comme des produits finals ou accessoires et non comme des produits intermédiaires au sens moderne de composé instable dont la réaction ultérieure se fait nécessairement.

Il faut se hâter d'ajouter que rien n'empêche cependant que ces produits subissent, une fois formés, une combustion pour leur propre compte. Ces réactions de combustion se superposent aux réactions propres de la combustion du  $CH_4$ , ce qui complique et masque quelque peu le processus de la réaction  $CH_4 + O_2$ .

Depuis, quelques mécanismes ont été proposés, mais aucun n'est assez général pour embrasser tous les résultats expérimentaux. Certains de ces mécanismes présentent une analogie avec celui de la combustion de l'hydrogène. Ce dernier est complètement élucidé, grâce aux renseignements qui ont été fournis par des études sur la réaction photochimique  $H_2 + O_2$ . Pour le cas  $CH_4 + O_2$ , ces renseignements manquent totalement.

En raison d'une analogie qu'on est en droit de supposer pour les réactions  $H_2 + O_2$  et  $CH_4 + O_2$ , nous considérons comme très probable le mécanisme chimique que nous proposons ci-dessous :

Supposons que par un processus primaire, que nous ne désirons pas spécifier, se trouve formé un radical  $CH_3$  (par exemple une dissociation thermique du  $CH_4$  suivant :



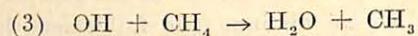
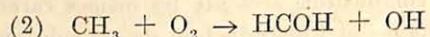
L'action de  $O_2$  sur ce radical est une réaction bien connue qui fournit de l'aldéhyde formique et un nouveau radical :  $OH$ .

Certains auteurs admettent que ce radical  $OH$  est susceptible de réagir sur le méthane pour former une molécule  $H_2O$  et un radical  $CH_3$ .

Les deux radicaux  $CH_3$  et  $OH$ , qui se trouvent en présence

au sein du gaz, peuvent se recombinaison pour former de l'alcool méthylique.

On a donc l'ensemble de réactions :



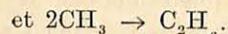
On est ainsi en présence d'une réaction en chaîne dont les centres propagateurs sont les radicaux  $\text{CH}_3$  et  $\text{OH}$ . Les réactions (2) et (3) forment un maillon de la chaîne et la réaction (4) est une réaction de rupture de chaîne.

On voit, d'après ce schéma que l'aldéhyde formique est le terme final de la réaction d'oxydation du méthane, tandis que l'alcool méthylique n'est qu'un produit accessoire, témoin de rupture d'une chaîne.

Les chaînes peuvent d'ailleurs être également rompues par la réaction des radicaux  $\text{OH}$  entre eux et des radicaux  $\text{CH}_3$  entre eux.



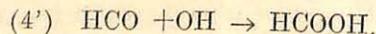
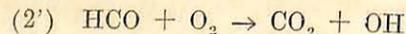
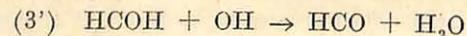
(le mécanisme de la transformation du radical  $\text{OH}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  est connu, mais il n'est pas utile de le rappeler ici).



Ce schéma donne donc une explication très satisfaisante du fait que la petite quantité d'aldéhyde formique, pouvant être mise en évidence au cours de la combustion du méthane, est cependant grande à côté de la quantité d'alcool méthylique qu'on peut retrouver.

Malgré son caractère de produit final dans l'oxydation du méthane, l'aldéhyde formique ne s'accumule pas au cours de la réaction et ne se retrouve pas en quantité importante dans le mélange gazeux en réaction : il subit pour son propre compte une oxydation relevant également d'un mécanisme en chaîne analogue à celui de l'oxydation du  $\text{CH}_4$ .

On aurait la suite de réactions :



Ici également le schéma est celui d'une réaction en chaîne dont les centres actifs seraient les radicaux  $\text{OH}$  et  $\text{HCO}$ .

Nous postulons la réaction 3' qui est analogue à la réaction 3 et qui se produit lorsque la concentration en aldéhyde formique augmente (1).

L'existence du radical  $\text{HCO}$  n'est pas contestée par les auteurs qui l'on fait intervenir dans certains travaux en photochimie ; nous supposons qu'il réagira d'une façon tout à fait semblable au radical  $\text{CH}_3$  avec la molécule d'oxygène en fournissant un radical  $\text{OH}$ .

Les termes finals de l'oxydation de l'aldéhyde formique sont cette fois  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  tandis que l'acide formique, lui aussi, n'est qu'un produit accessoire dû à une réaction (4') de rupture de chaîne ; tout comme l'alcool méthylique, l'acide formique ne doit donc se retrouver qu'en minime quantité, ce qui est bien conforme à l'expérience.

Lorsque la réaction  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  se produit, tout se passe pour l'observateur comme si les produits finals étaient  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  ; cela est dû à ce que les deux mécanismes en chaîne, relatifs au méthane et à l'aldéhyde formique, produit final de l'oxydation du méthane, se propagent simultanément dans le mélange gazeux, ce qui masque la séparation des deux mécanismes.

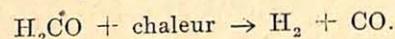
Pourrait-on encore appeler l'aldéhyde formique un produit intermédiaire si le mécanisme proposé était vérifié ? Oui, au sens ancien du mot, mais non, au sens moderne de composé instable et labile.

Les véritables produits intermédiaires de la réaction en chaîne sont les centres actifs, respectivement les radicaux  $\text{OH}$  et  $\text{CH}_3$ , ou  $\text{OH}$  et  $\text{HCO}$ .

Il y a encore plusieurs réactions accessoires qui se produisent nécessairement et qui sont responsables de la complexité de la réaction globale.

(1) M. Coppens a montré précisément que l'aldéhyde formique formé au cours de la combustion lente du méthane se trouvait en concentration plus grande au début de la réaction (Annales des Mines de Belgique 1940. - Rapport de l'Institut National des Mines sur les travaux de l'exercice 1939, p. 177 à 207.

Par exemple, la formation d'oxyde de carbone CO et d'hydrogène H<sub>2</sub> apparaissant lorsque la quantité d'O<sub>2</sub> dans le mélange CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> est insuffisante, peut s'interpréter par la réaction de décomposition thermique de l'aldéhyde formique :



Le radical HCO se décompose également presque instantanément :



Cette réaction est bien connue : l'atome d'hydrogène ainsi formé peut fortement influencer la vitesse de propagation des chaînes et jouer peut-être un rôle assez important dans la réaction.

Parmi toutes les réactions utilisées dans les schémas qui viennent d'être exposés, il y en a quelques-unes qui sont postulées, mais dont la possibilité et même la probabilité est signalée dans les ouvrages de cinétique chimique traitant des radicaux organiques.

Les méthodes de la photochimie pourraient trouver une application heureuse pour la vérification des hypothèses qui viennent d'être présentées.

Cette application serait l'étude de l'oxydation photosensibilisée du méthane; elle comporterait trois points :

1° Etude du système CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub> où les radicaux CH<sub>3</sub> seraient produits par la photolyse d'une petite quantité d'acétone par exemple, ajoutée au mélange CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>;

2° Etude du système HCOH + O<sub>2</sub> + radicaux, où les radicaux seraient formés directement par photolyse de l'aldéhyde formique lui-même;

3° Etude du système CH<sub>3</sub> + HCOH + O<sub>2</sub> + radicaux, où les radicaux seraient introduits également par photolyse de HCOH.

Dans les cas 2 et 3, il suffirait donc d'irradier le mélange par les rayons ultra-violet sans ajouter de photosensibilisateur puisque le HCOH lui-même absorbe dans l'ultra-violet et fournit le radical HCO proposé comme centre propagateur.

\* \* \*

Pour terminer nous ne pourrions mieux exprimer tout ce qu'on pourrait dire sur le manque de données à propos de la combustion du méthane que par ces quelques lignes empruntées à la conclusion d'une monographie que M. Prettre a publiée sur les réactions en chaîne :

REACTIONS EN CHAINES. — Seconde partie. — par M. Prettre (*Actualités Scientifiques et Industrielles*, n° 428).

« Le seul reproche à adresser à ce genre de travaux (montrant la conformité à la théorie des réactions en chaîne de Semenov) est l'imprécision que laissent subsister les mesures cinétiques proprement dites sur le mécanisme chimique des oxydations.

» Les individualités instables (centres de départ ou propagateurs des chaînes) échappent évidemment à l'analyse chimique.

» Il serait nécessaire de rendre des méthodes physiques capables de déceler ces groupements. Dans ce but, l'examen des « flammes froides » que l'on observe dans presque toutes les combustions lentes (91,101) serait extrêmement utile et n'a cependant été entreprise que rarement (40, 41, 59, 60).

» Mais quelle que soit la nature des centres qui engendrent et propagent les chaînes, la présence de celles-ci ne saurait faire de doute dans les phénomènes d'oxydation et d'inflammation...

» Le mécanisme de transmission de l'énergie, tel que le conçoit la théorie des chaînes s'impose tout autant pour la propagation d'un phénomène explosif dû à une inflammation locale, que pour l'oxydation lente et homogène et l'apparition spontanée de la flamme...

» ...La comparaison avec l'état présent des recherches sur la combustion de l'hydrogène met en évidence l'absence presque complète ou même totale de travail sur l'inflammation artificielle, sur la réaction provoquée par voie photochimique (sauf pour les aldéhydes) et même sur l'influence, que des facteurs usuels tels que : concentration, gaz inertes, parois, etc. doivent exercer sur l'oxydation thermique et l'inflammation.

» De même, l'étude systématique des diverses influences sensibilisatrices ou inhibitrices mises qualitativement en évidence, reste encore à entreprendre ».