de l'organe filtrant ne soit pas fonction du serrage plus ou moins accentué des pièces constitutives.

L'organe filtrant sera facile à remplacer ou nettoyer.

Enfin, pour finir, disons que quels que soient les perfectionnements apportés à la fabrication d'un masque, il ne sera jamais parfait, car sa réalisation est conditionnée par deux caractéristiques contradictoires : la facilité de circulation de l'air et l'aptitude à capter les poussières.

Nos essais ont d'ailleurs une prétention bien limitée : nous avons voulu seulement départager, pour le travail dans les mines de houille, les masques acceptables de ceux qui ne le sont pas.

J. FRIPIAT.

INSTITUT NATIONAL DES MINES

RAPPORT SUR LES TRAVAUX DE 1939

ANNEXE III

Contribution à l'étude du mécanisme de la combustion du méthane

par L. COPPENS,

Docteur en Sciences chimiques,
attaché à l'Institut.

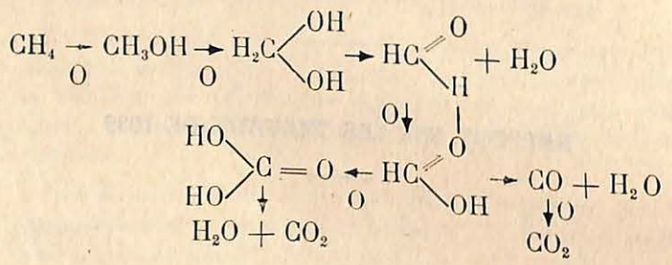
La présente étude a d'abord fait l'objet d'une note de juin 1939 à la classe des Sciences de l'Académie Royale de Belgique, que nous reproduisons ci-après et qui est suivie de la relation de nos essais ultérieurs.

Le mécanisme complexe de la combustion du méthane figure depuis longtemps à l'ordre du jour des recherches de sécurité minière.

On peut admettre que la combustion du méthane ne porte pas d'emblée le carbone au stade maximum d'oxydation, à moins de postuler gratuitement la possibilité du choc effectif et simultané de deux molécules d'oxygène avec la molécule de l'hydrocarbure.

Au contraire, connaissant la filiation de l'acide formique, qui dérive par oxydation progressive de l'alcool méthylique et de l'aldé-

hyde formique, on peut, pour la combustion du méthane, prévoir le schéma de réactions ci-dessous :



C'est la théorie d'hydroxylation admise par Bone et ses collaborateurs (1). Opérant dans des conditions de température et de concentrations donnant lieu à une combustion lente et incomplète du méthane, ces auteurs ont réussi à mettre en évidence par voie chimique la fonction aldéhydique de même que l'acide formique (2).

Or, parmi les produits intermédiaires possibles dans la combustion du méthane, l'aldéhyde formique présente un spectre d'absorption dans l'ultra-violet particulièrement caractéristique. C'est ce qui nous a décidé à appliquer à l'étude du problème la technique des spectres d'absorption.

L'expérience qui fait l'objet de cette note était réalisée comme suit (fig. 1) :

Un tube en quartz (3), à fenêtres plan-parallèles, servant à la fois de chambre de réaction et de tube d'absorption, était enfermé dans un four électrique porté à 505°; à cette température, la vitesse d'oxydation du méthane est encore très réduite.

Le mélange gazeux sec, comprenant 352,7 cc. de CH_4 et 175,6 cc. d'oxygène ($CH_4/O_2 = 2$) (4), était introduit dans l'appareil par la voie du robinet R_1; la pompe P assurait la circulation continue des

(1) W. A. Bone-R. E. Allum, *Proc. Roy. Soc.*, A 134, 578 (1932).

(2) La température dans ces expériences n'excédait pas 500°, les concentrations du combustible dans l'oxygène étant dans le rapport de 2 à 1.

(3) Longueur du tube : 100 cm., diamètre : 3 cm.

(4) Le méthane rigoureusement pur était obtenu par une rectification très poussée, à basse température, d'un gaz de cokerie. L'oxygène était préparé à partir de permanganate de potassium.

gaz. Le four étant à sa température de régime (505°) et le condenseur C_1 refroidi à —100°, on relevait la pression de départ : $p = 576,5$ mm. de mercure. La marche descendante de la pression, pendant les quatre heures que durait l'expérience (diagr. de la fig. 2), permettait ensuite de suivre la progression régulière de l'oxydation. Pendant cette période de réaction, on prenait, à intervalles réguliers, des spectres d'absorption : ces essais furent négatifs par suite de la présence dans le circuit du condenseur C_1, réservé d'ailleurs à l'accumulation des produits intermédiaires éventuels de la combustion.

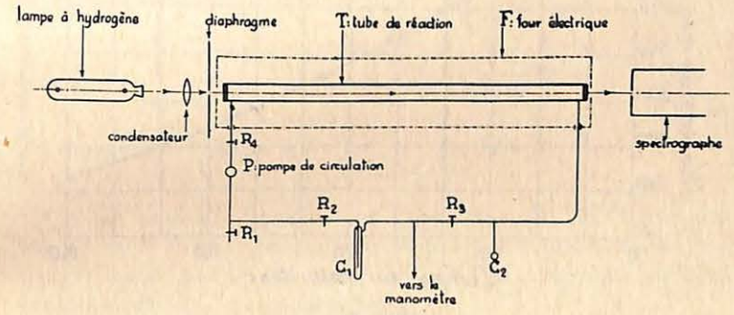


Fig. 1.

Pendant le refroidissement du four, après la période de réaction, on assurait encore pendant une heure la circulation des gaz afin de les débarrasser complètement des produits condensables à —100°. On procédait ensuite à l'extraction de la phase gazeuse qui était analysée ultérieurement.

L'appareil étant maintenant sous vide complet, on fermait tous les robinets et on laissait revenir le condenseur C_1 à la température ordinaire : il renfermait des traces de produits liquides dont la tension était légèrement supérieure à la tension de la vapeur d'eau; l'entrée du condenseur était en outre tapissée d'un mince enduit blanchâtre se déplaçant par chauffage local à 100° (1). Tous ces produits étaient distillés dans la boule C_2 refroidie à l'air liquide.

(1) Ce déplacement de l'enduit blanchâtre pouvait à priori s'interpréter comme résultant d'une décomposition de polymères sous l'action de la chaleur, décomposition suivie d'une repolymérisation sur la partie non chauffée du condenseur.

Après avoir fermé le robinet R_3, on laissait revenir C_2 à la température ordinaire : le condensat remplissant ainsi sous sa tension de vapeur le tube de quartz, il était possible de prendre le spectre d'absorption de la partie volatile du condensat.

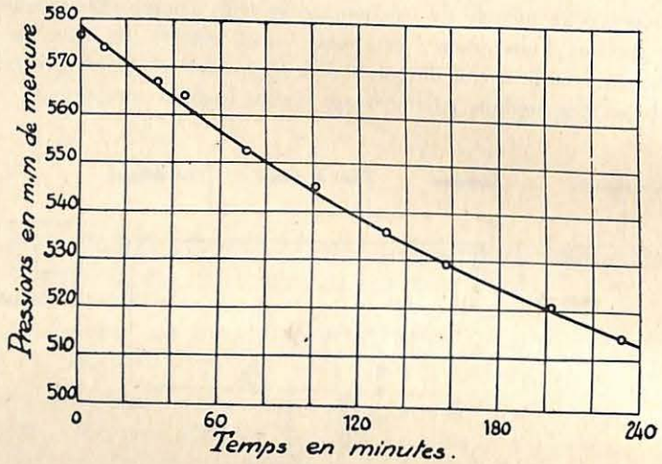


Fig. 2.

Nous avons ainsi obtenu le spectre A de la figure 3. Ce spectre est bien le spectre d'absorption caractéristique de l'aldéhyde formique ainsi qu'il résulte de sa comparaison avec le spectre témoin B; ce dernier était obtenu à l'aide de la phase gazeuse du trioxyméthylène : $(CH_2O)_3$. Le spectre C est le spectre continu de la lampe à hydrogène sans interposition de phase gazeuse absorbante. Comme on le voit, la correspondance des diverses bandes d'absorption des spectres A et B est très nette. L'étroite concordance des deux spectres est encore plus frappante à la figure 4 où une des bandes d'absorption des spectres A et B est reproduite avec un agrandissement de 20. L'on peut donc conclure à l'identification très nette de l'aldéhyde formique comme produit intermédiaire de la combustion du méthane (1).

(1) La mise en évidence de l'alcool méthylique et de l'acide formique ne peut être réalisée par absorption dans l'U. V. Pour l'identification de ces deux corps, nous comptons recourir aux spectres Raman.

La composition des gaz de la combustion partielle comparée au gaz de départ est également intéressante.

TABLEAU.

	Gaz mis en œuvre		Gaz après combustion	
	cm³	%	cm³	%
H_2			2,002	0,431
O_2	175,6	33,24	122,5	26,35
CO			21,1	4,54
CH_4	352,7	66,76	311,3	66,96
$C_x H_y$			0,08	0,017
CO_2			7,89	1,70
Total	528,3		464,9	

Un fait pouvant surprendre est l'apparition de l'hydrogène dans les gaz de la combustion partielle. Nous nous sommes assurés expérimentalement que l'hydrogène n'apparaît pas à la suite de transformations directes du méthane telles que :

$$2CH_4 \rightarrow CH_3 - CH_3 + H_2$$

$$3CH_4 \rightarrow CH_3 - CH_2 + CH_3 + 2H_2$$

A cet effet, nous avons reproduit notre expérience dans les mêmes conditions de température, pression et durée en travaillant avec du méthane pur sans addition d'oxygène. Il nous a été impossible d'isoler ainsi la moindre trace soit d'hydrogène, soit d'hydrocarbures supérieurs (2).

Sous réserve de vérification ultérieure, on peut admettre que l'hydrogène provient en réalité de la thermolyse de l'aldéhyde formique :

$$HC\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} \rightarrow H_2 + CO$$

(2) Toutes les analyses de gaz ont été faites par distillation et adsorptions fractionnées à basse température. La détermination de l'hydrogène dans ces conditions est extrêmement sensible.

Comme à la température d'expérimentation (505°) la réaction :

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

est très limitée, l'hydrogène provenant de la dissociation de l'aldéhyde formique se retrouve partiellement dans les gaz de la combustion.

En résumé, l'expérience que nous venons de décrire montre par un document spectrographique irrécusable la formation intermédiaire d'aldéhyde formique dans la combustion lente et incomplète du méthane. Cette constatation est d'autant plus intéressante que l'on peut espérer que, sous réserve de quelques modifications, la technique suivie permettra d'obtenir des indications quantitatives. L'étude de l'action des « inhibiteurs » sur les premiers stades de l'oxydation du méthane se trouverait ainsi facilitée.

Les gaz de la combustion contiennent de l'hydrogène; celui-ci provient non de la thermolyse directe de l'hydrocarbure, mais bien de la dissociation d'un (ou plusieurs) des produits intermédiaires de la combustion.

Cette formation d'hydrogène dans les premiers stades de la combustion du méthane pourrait jeter un jour singulier sur la cause même du retard à l'inflammation de ce gaz. Ce retard pour un mélange à 6 % de méthane dans l'air est encore de 10 secondes à 700°, mais tend à disparaître rapidement au fur et à mesure que s'élève la température d'inflammation. On ne peut s'empêcher de rapprocher de ce fait la formation initiale dans les mélanges grisouteux explosifs d'un gaz qui, tel que l'hydrogène, présente un retard à l'inflammation pratiquement nul. Cette constatation ouvre évidemment la voie à un vaste champ d'expérimentation.

* * *

Dans la note reproduite ci-avant, nous avons montré par voie spectrographique la présence de l'aldéhyde formique dans les produits intermédiaires de la combustion du méthane.

Or, un avantage primordial de la technique des spectres d'absorption réside précisément dans le fait qu'elle rend possible, dans certains cas, l'observation directe de l'évolution des réactions au sein d'une masse gazeuse.

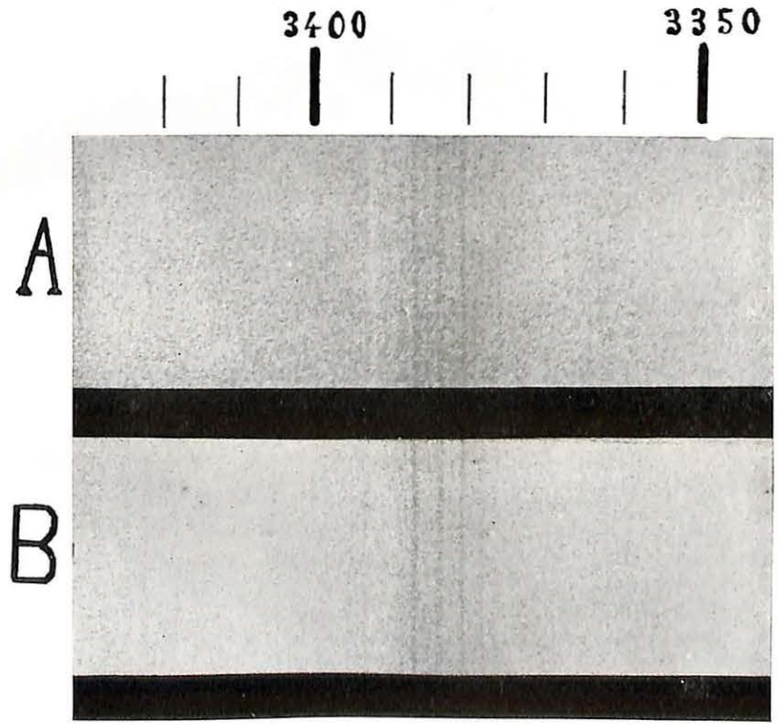


Fig. 4.

En ce qui concerne plus spécialement la combustion du méthane, la question se posait de savoir dans quelle mesure la technique des spectres d'absorption dans l'ultra-violet permet de suivre la genèse et l'évolution de l'aldéhyde formique dans un mélange méthane-oxygène, chauffé à différentes températures.

Nous avons ainsi été amené à exécuter les essais dont nous rendons compte dans le présent travail.

En voici l'essentiel :

Un mélange gazeux, comprenant initialement environ deux molécules de méthane pour une molécule d'oxygène, était maintenu pendant plusieurs heures à des températures variant, d'un essai à l'autre, de 428 à 548°. Les pressions initiales, variables également d'un essai à l'autre, n'excédaient guère 1 atmosphère.

Ces conditions de température et de pressions partielles limitaient forcément la vitesse des réactions au sein de la masse gazeuse. La durée de vie des produits intermédiaires étant augmentée, on pouvait ainsi suivre spectrographiquement, en fonction du temps, la naissance et l'évolution de l'aldéhyde formique. On prenait donc sur une même plaque les spectres d'absorption successifs des gaz en réaction. D'autre part, on relevait la marche des pressions et on complétait les observations par une analyse complète des gaz après les essais.

Voici, pour plus de clarté, la division de la présente étude.

Première partie :

A. — Description sommaire de la marche des essais.

B. — Classification des essais.

Seconde partie :

Examen et commentaire des résultats expérimentaux :

A. — Résultats analytiques des produits de la combustion.

B. — Marche des pressions.

C. — Les spectres d'absorption des gaz réagissants.

PREMIERE PARTIE

A. — *Description sommaire de la marche des essais.*

L'appareil, représenté au schéma 1, rappelle celui que nous avons utilisé précédemment. Il consiste essentiellement en un tube d'absorption en quartz T, à fenêtres plan-parallèles, d'une longueur de 104 cm. Ce tube, servant en même temps de chambre de réaction, est enfermé dans un four électrique F, porté aux différentes températures de réaction. Le schéma de la figure 5 montre la disposition du tube d'absorption entre la lampe d'hydrogène et le spectrographe.

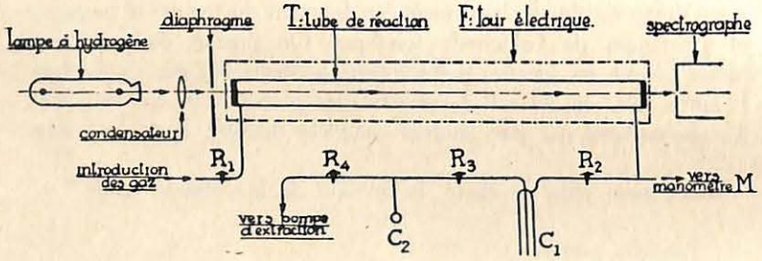


Fig. 5.

L'introduction des gaz secs se fait par le robinet R_1, les pressions étant lues au manomètre M. Un dispositif d'extraction à basse température, faisant suite au robinet R_4, permet de recueillir rapidement les gaz après l'essai (1). Le but des condenseurs C_1 et C_2 ressortira de la description ci-dessous.

(1) Ce dispositif d'extraction comprend une pompe à mercure et un tube à silice refroidi par l'air liquide.

Voici, en résumé, la marche d'une opération.

L'appareil étant sous vide complet, tous les robinets sont fermés et le four est porté à la température fixée pour l'essai. Par la voie du robinet R_1, on introduit alors rapidement le mélange gazeux sec, dont le volume a été mesuré préalablement. Le mélange que nous avons utilisé pour tous nos essais avait la composition suivante :

	%
CH_4	66,70
O_2	33,17
N_2	0,13

soit approximativement deux molécules de méthane pour une molécule d'oxygène.

Le robinet R_1 est fermé aussitôt après l'introduction du mélange gazeux.

La durée de la réaction, comptée à partir du commencement de l'admission de la phase gazeuse, est de 413 minutes pour tous les essais.

Pendant cette période de réaction, on relève soigneusement la marche de la pression au manomètre M (1). D'autre part, à des intervalles de temps bien définis (2), on procède à la prise, sur une même plaque, des spectres d'absorption successifs des gaz en réaction, le temps d'exposition étant invariablement de 2 minutes (3).

Au bout des 413 minutes que dure la période de réaction, le courant d'alimentation du four est coupé et on procède rapidement à

(1) Le manomètre à mercure M a un espace nuisible constant.

(2) La meilleure répartition des spectres en fonction du temps était indiquée par un essai préliminaire.

(3) Il va sans dire que les conditions d'alimentation de la lampe à rayons ultra-violets étaient maintenues rigoureusement constantes. La largeur de fente utilisée pour la prise des spectres était de 0,010 mm.

l'extraction complète des gaz de la réaction. Pendant l'extraction, les gaz suivent la canalisation portant successivement les robinets R_2, R_3 et R_4. Sur ce trajet, le condenseur C_1, refroidi à —100° arrête l'eau et autres produits non volatils. Après l'extraction complète de la phase gazeuse, le contenu du condenseur C_1 est redistillé dans la boule C_2 qui est ensuite scellée au chalumeau.

On procède alors finalement à l'analyse minutieuse des gaz de la combustion et on pèse les produits liquides retenus dans la boule scellée C_2.

B. — *Classification des essais.*

Tous les essais ont été faits à partir d'un même mélange gazeux initial dont voici la composition (1) :

	%
CH_4	66,70
O_2	33,17
N_2	0,13

soit environ deux molécules de méthane pour une molécule d'oxygène.

La durée était également maintenue constante pour tous les essais : elle était de 413 minutes (2).

Cela étant, les huit essais que nous avons faits peuvent être divisés en 2 groupes :

Le premier groupe comprend 4 essais, effectués à température variable, mais sous une pression initiale sensiblement égale.

(1) Ce mélange était préparé à partir de méthane et d'oxygène purs. Le méthane était obtenu par une distillation fractionnée très poussée, à basse température, d'un gaz de cokerie. L'oxygène était préparé par thermolyse du permanganate de potassium. La composition du mélange, telle qu'elle est donnée ci-dessus, résulte de l'analyse. On remarquera que les traces d'azote sont de l'ordre de grandeur des inexactitudes que peut donner l'analyse par combustion; elles peuvent d'ailleurs avoir été introduites, au cours d'analyse, par les réactifs employés (pyrogalol et NaOH).

(2) Au bout de ce temps, les réactions n'étaient pas encore achevées.

Groupe d'essais I.
(Température de réaction variable et pression initiale sensiblement constante.)

N° de l'essai	Température de réaction	Pression initiale en m/m de mercure
I	428°	621
II	470°	628
III	511°	619
IV	548,5°	633

Un second groupe, dans lequel est repris l'essai IV, a été obtenu à la température invariable de 548,5°, mais sous des pressions de départ différentes.

Groupe d'essais II.
(Température de réaction constante à 548,5° et pressions initiales variables.)

N° de l'essai	Température de réaction	Pression initiale en m/m de mercure
V		306,5
VI		432
VII	548,5°	565
IV		633
VIII		783,5

SECONDE PARTIE

Examen et commentaire des résultats expérimentaux.

A. — *Résultats analytiques des produits de la combustion.*

L'analyse des gaz après la combustion nous a donné les résultats résumés aux tableaux 1 et 2, concernant respectivement les groupes d'essais I et II.

TABLEAU I.

Composition des produits de la combustion du groupe d'essais I.

Numéro de l'essai	I		II		III		IV	
Pression initiale des gaz régissants en m/m de mercure	621		520		619		633	
Température de réaction	628°		470°		511°		548 5°	
Volume initial des gaz mis en œuvre . . .	318,90 cm³		306,42 cm³		296,57 cm³		291,35 om³	
Composition telle quelle et % des gaz provenant de la combustion	cm³	%	cm³	%	cm³	%	cm³	%
O_2	105,16	33,04	66,45	24,50	31,60	13,73	27,61	12,43
CH_4 . . .	212,37	66,72	182,31	67,22	158,71	68,95	154,21	69,41
N_2	0,48	0,15	0,57	0,21	0,35	0,15	0,24	0,11
H_2	—	—	0,694	0,256	1,073	0,466	0,586	0,264
CO . . .	0,19	0,06	15,32	5,65	21,29	9,25	21,39	9,63
CO_2 . . .	0,108	0,034	5,853	2,158	17,045	7,405	17,94	8,09
$C_x H_y$ . .	—	—	0,027	0,010	0,101	0,044	0,160	0,072
Volume total	318,31		271,22		230,17		11,19	
Poids en milligrammes, du non volatil à —100° des gaz de la combustion	0,9		34,9		61,9		56,5	

TABLEAU II.

Composition des produits de la combustion du groupe d'essais II.

Numéro de l'essai	V		VI		VII		IV		VIII	
Pression initiale des gaz réagissant en m/m de mercure	306,5		432		465		633		783,5	
Température de réaction	548,5°									
Volume initial des gaz mis en œuvre. . . .	143,39 cm³		203,78 cm³		260,85 cm³		21,35 cm³		362,[illegible]0 cm³	
Composition telle quelle et % des gaz provenant de la combustion	cm³	%	cm³	%	cm³	%	cm³	%	cm³	%
O_2	18,49	16,15	19,36	12,44	24,40	12,27	27,61	12,43	35,47	12,78
CH_4 . . .	78,14	68,26	107,29	68,96	136,89	69,31	154,21	69,41	193,12	69,58
N_2	0,11	0,10	0,05	0,03	0,09	0,05	0,24	0,11	0,31	0,11
H_2	0,516	0,451	0,51	0,328	0,542	0,272	0,586	0,264	0,61	0,22
CO . . .	11,01	9,62	16,55	10,64	20,16	10,13	21,39	9,63	25,78	9,29
CO_2 . . .	6,163	5,384	11,763	7,561	15,806	7,945	17,99	8,09	22,152	7,981
$C_x H_y$ . .	0,037	0,032	0,063	0,041	0,055	0,028	0,160	0,072	0,119	0,043
Volume total	114,47		155,59		198,94		221,19		277,56	
Poids en milligrammes, du non volatil à —100° des gaz de la combustion	27,2		44,6		53,0		56,5		62,3	

Ces données peuvent être représentées graphiquement : le diagramme de la figure 6 comporte les essais du groupe I, essais faits à des températures de réaction croissantes, sous les mêmes pressions initiales des gaz réagissants. Le diagramme donne, en fonction de la température de réaction (abscisses), les teneurs centésimales des principaux constituants des produits de la combustion (ordonnées).

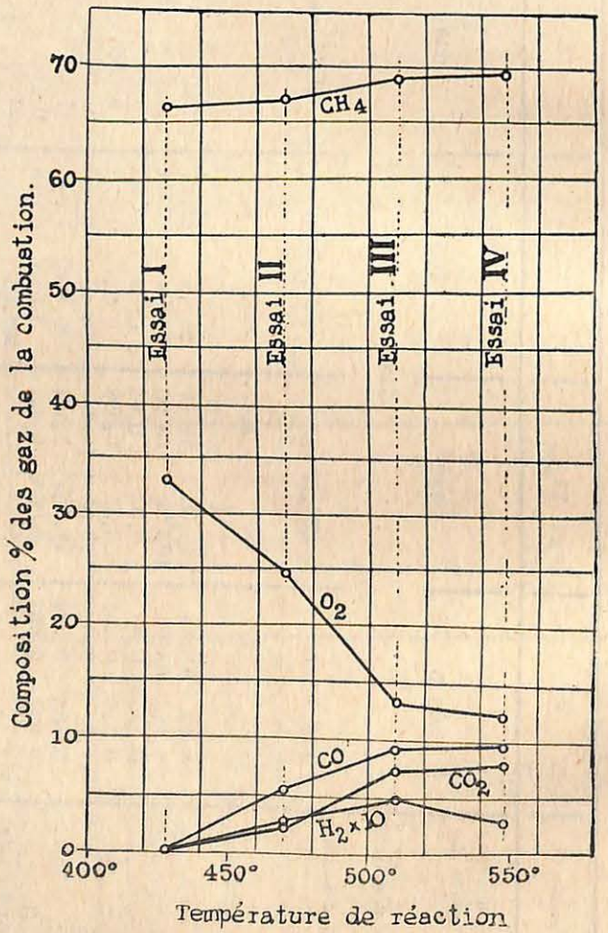
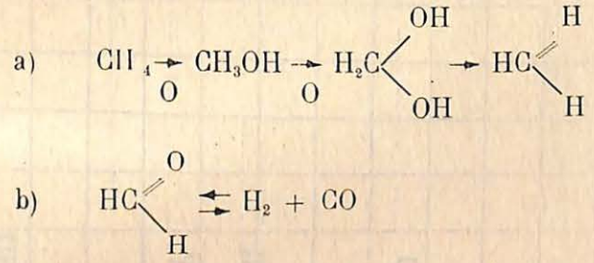


Fig. 6.

On remarquera qu'à partir de 510°, l'élévation de la température de réaction n'apporte plus de changement marqué dans la composition des produits de la combustion.

L'hydrogène, toutefois, subit une forte régression au-dessus de 500°. Ce constituant doit en réalité provenir de la dissociation thermique de l'aldéhyde formique initialement formé.



Or, aux températures relativement basses que nous avons mises en œuvre, la réaction :

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O \text{ (1)}$$

est fortement limitée.

Mais l'élévation de température, si elle amène la dissociation de plus fortes quantités d'aldéhyde primitivement formé, modifie également l'état du système H_2, O_2, H_2O dans le sens d'un accroissement de la limite de combinaison. On comprend dès lors que la teneur en hydrogène final, croissant d'abord rapidement avec la température de réaction, doive finalement tendre vers o.

Le diagramme de la figure 7 comporte les essais du groupe II, essais faits à la même température de réaction (548,5°), mais sous des pressions initiales croissantes. En abscisses, on a porté les pressions initiales et en ordonnées, les teneurs centésimales des principaux constituants des gaz finaux.

(1) On sait que de 200 à 850°, l'hydrogène et l'oxygène se combinent d'une façon limitée, la limite de combinaison croissant avec la température. A 850°, la combinaison est complète. Dans l'intervalle de température de 200 à 850°, l'eau elle-même est indécomposable et la combinaison y est limitée par le domaine des faux équilibres (voir P. Bruylants : Traité élémentaire de chimie, troisième édition, Tome I, pp. 248 à 252).

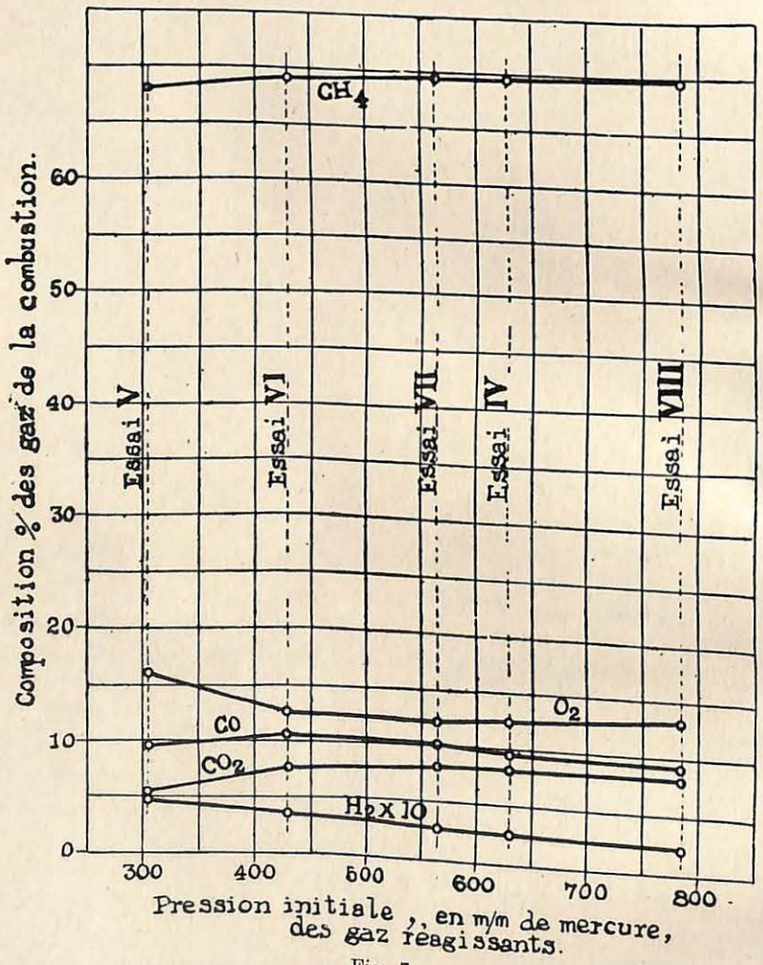


Fig. 7.

On remarquera que l'augmentation de la pression provoque la régression progressive de l'hydrogène et l'oxydation de plus en plus profonde du carbone.

Pression		CO/CO_2
(V)	306,5	1,79
(VI)	432	1,41
(VII)	565	1,28
(IV)	633	1,19
(VIII)	783,5	1,16

Sans vouloir nous attarder outre mesure à la composition des produits de la combustion, signalons néanmoins que l'on peut examiner les gaz produits et disparus au cours des essais en les rapportant soit à 100 cc. de méthane mis en œuvre, soit à 100 cc. de méthane disparus. On obtient ainsi les tableaux III, IV et V, VI, de même que les diagrammes y correspondants des figures 8, 9 et 10, 11.

TABLEAU III.

Groupe d'essais I : Gaz disparus et produits pour 100 cc. de méthane mis en œuvre.

Numéro de l'essai		I	II	III	IV
Pression initiale des gaz réagissants en m/m de mercure .		621	620	619	633
Température de réaction . .		428°	470°	511°	548,5°
Volume initial des gaz mis en œuvre		318,90 cm³	306,42 cm³	296,57 cm³	291,35 cm³
Gaz disparus et produits pour 100 cc. de méthane mis en œuvre		cm³	cm³	cm³	cm³
disparus	O_2 . .	0,29	17,22	33,75	35,52
	CH_4 . .	0,16	10,80	19,77	20,64
produits	H_2 . .	—	0,340	0,542	0,302
	CO . .	0,09	7,50	10,76	11,01
	CO_2 . .	0,051	2,864	8,617	9,26
	$CO + CO_2$	0,141	10,364	19,377	20,27
	$C_x H_y$.	—	0,013	0,051	0,082
Poids en milligrammes, des produits non volatils à —100° rapportés à 100 cc. de CH_4 mis en œuvre.		0,4	17,1	31,3	29,1

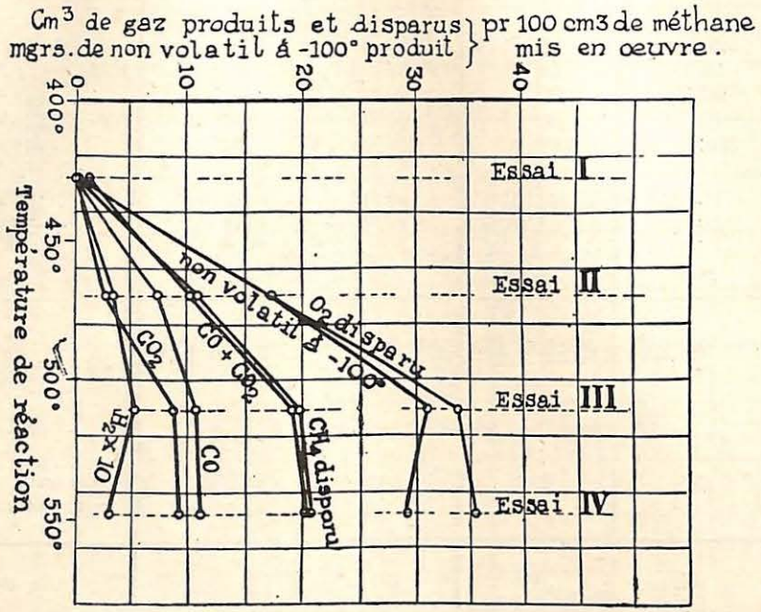


Fig. 8.

TABLEAU IV.

Groupe d'essais II : Gaz disparus et produits pour 100 cc. de méthane mis en œuvre.

Numéro de l'essai	V	VI	VII	IV	VIII
Pression initiale des gaz réagissants en m/m de mercure.	306,5	432	565	633	783,5
Température de réaction . .	548,5°				
Volume initial des gaz mis en œuvre	143,39 cm³	203,78 cm³	260,85 cm³	291,35 cm³	362,60 cm³
	cm³	cm³	cm³	cm³	cm³
Gaz disparus et produits pour 100 cc. de méthane mis en œuvre — disparus — O_2 . .	30,40	35,48	35,70	35,52	35,06
disparus — CH_4 . .	18,30	21,06	20,75	20,64	20,15
produits — H_2 . .	0,540	0,375	0,312	0,302	0,25
produits — CO . .	11,51	12,18	11,59	11,01	10,66
produits — CO_2 . .	6,44	8,65	9,08	9,26	9,16
produits — $CO + CO_2$	17,95	20,83	20,67	20,27	19,82
produits — $C_x H_y$.	0,039	0,046	0,031	0,082	0,049
Poids en milligrammes, des produits non volatils à —100° rapportés à 100 cc. de CH_4 mis en œuvre	28,4	32,8	30,5	29,1	25,8

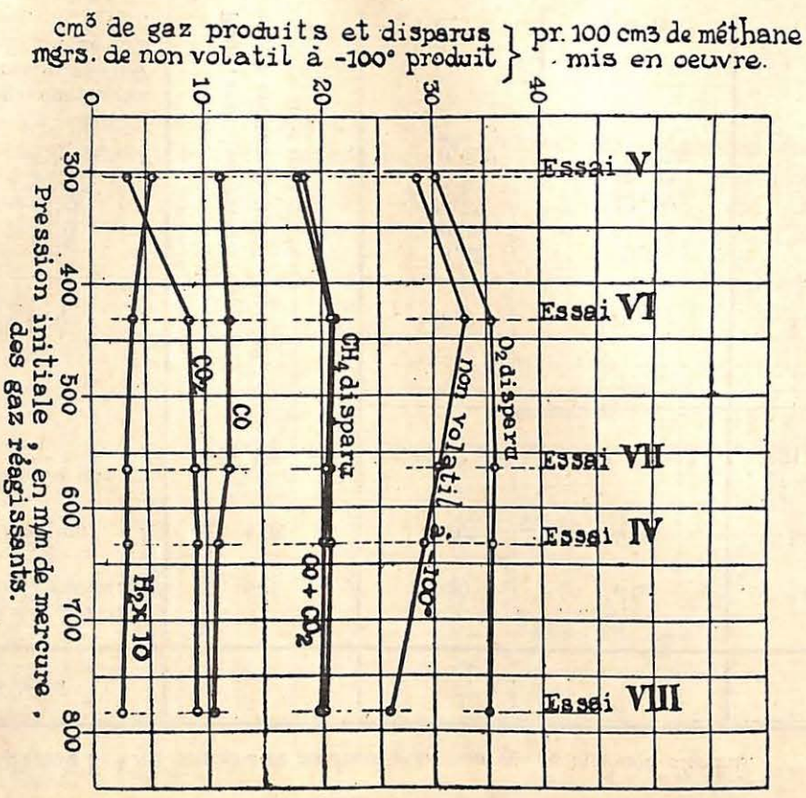


Fig. 9.

TABLEAU V.

Groupe d'essais I : Gaz disparus et produits pour 100 cc. de méthane disparus.

Numéro de l'essai	I	II	III	IV
Pression initiale des gaz réagissants en m/m de mercure.	621	620	619	633
Température de réaction . .	428°	470°	511°	548,5°
Volume initial des gaz mis en œuvre	318,90 cm³	306,42 cm³	296,57 cm³	291,35 cm³
		cm³	cm³	cm³
Gaz disparus et produits pour 100 cc. de méthane disparus — disparu O_2 . . .	Pour l'essai I les calculs, rapportés à 100 cm³ de méthane disparus, sont trop imprécis	159,5	170,8	172,06
Gaz disparus et produits pour 100 cc. de méthane disparus — produits H_2 . .		3,15	2,74	1,46
CO . .		69,42	54,45	53,32
CO_2 . .		26,52	43,59	44,84
$CO + CO_2$		95,94	98,04	98,16
$C_x H_y$.		0,122	0,258	0,399
Poids en milligrammes, des produits non volatils à —100° rapportés à 100 cc. de CH_4 disparus		158,1	158,3	140,8

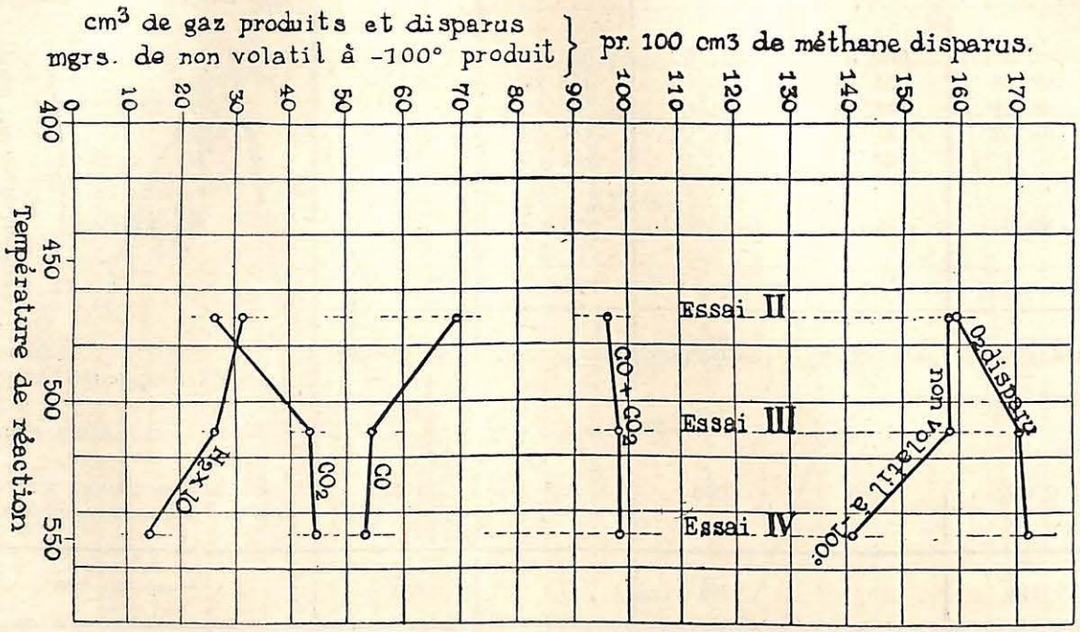


Fig. 10.

TABLEAU VI.

Groupe d'essais II : Gaz disparus et produits pour 100 cc. de méthane disparus.

Numéro de l'essai		V	VI	VII	IV	VIII
Pression initiale des gaz réagissant en m/m de mercure .		306,5	432	565	633	783,5
Température de réaction . .		548,5°				
Volume initial des gaz mis en œuvre		143,39 cm³	203,78 cm³	260,85 cm³	291.35 cm³	362,60 cm³
		cm³	cm³	cm³	cm³	cm³
Gaz disparus et produits pour 100 cc. de méthane disparus — disparu	O_2 . .	166,12	168,46	172,08	172,06	173,98
produits	H_2 . .	2,94	1,78	1,50	1,46	1,25
	CO . .	62,91	57,81	55,84	53,32	52,89
	CO_2 . .	35,22	41,09	43,78	44,84	45,45
	$CO + CO_2$	98,13	98,90	99,62	98,16	98,34
	$C_x H_y$.	0,211	0,220	0,152	0,399	0,244
Poids en milligrammes, des produits non volatils à —100° rapportés à 100 cc. de CH_4 disparus		155,4	155,8	146,8	140,8	127,8

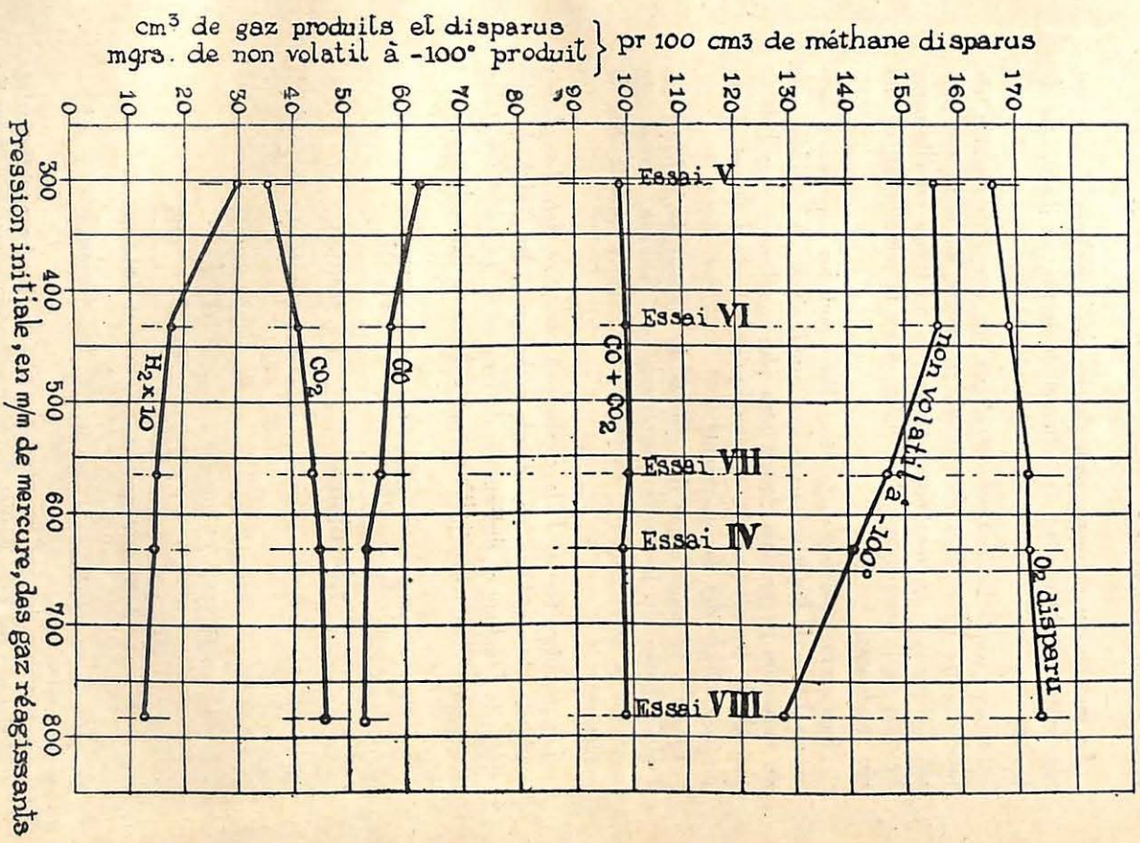


Fig. 11.

B. — *Marche des pressions.*

La marche des pressions, pour chacun des 2 groupes d'essais, est représentée graphiquement, en fonction du temps, au diagramme de la figure 12 (1).

Si l'on excepte l'essai I, caractérisé par une vitesse de réaction très faible, toutes les courbes de pression présentent un maximum bien net. La position des maximums par rapport au temps est elle-même fonction de la température de réaction et de la pression initiale des gaz réagissants.

Nous avons représenté cette dépendance pour les 2 groupes d'essai au graphique de la figure 13 : on voit que la durée de l'établissement du maximum de pression décroît bien plus rapidement avec l'élévation de la température de réaction qu'avec l'accroissement de la pression initiale des gaz réagissants.

Quant à la forme même des courbes de pression de la figure 12, l'interprétation de la partie décroissante est évidente. En ce qui concerne la partie initiale, croissante, l'explication semble être la suivante :

Les premières étapes de la combustion consistent dans l'oxydation graduelle du méthane en alcool méthylique, dérivé bihydroxylé, aldéhyde formique et dissociation de ce dernier. Les schémas ci-dessous représentent ces réactions avec indications des volumes :

$$\underset{1{,}5\ \text{volume}}{\underline{CH_4 + 1/2\,O_2}} \rightarrow \underset{1\ \text{volume}}{\underline{CH_3.OH}}$$

(1) (contract. : 0,5 vol.)

$$\underset{1{,}5\ \text{volume}}{\underline{CH_3OH + 1/2.O_2}} \rightarrow \underset{1\ \text{volume}}{\underline{H_2C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}}}$$

(2) (contract. : 0,5 vol.)

(1) Signalons ici que les pressions initiales, données antérieurement, sont obtenues par extrapolation des courbes expérimentales de la figure 12; une certaine imprécision peut en résulter.

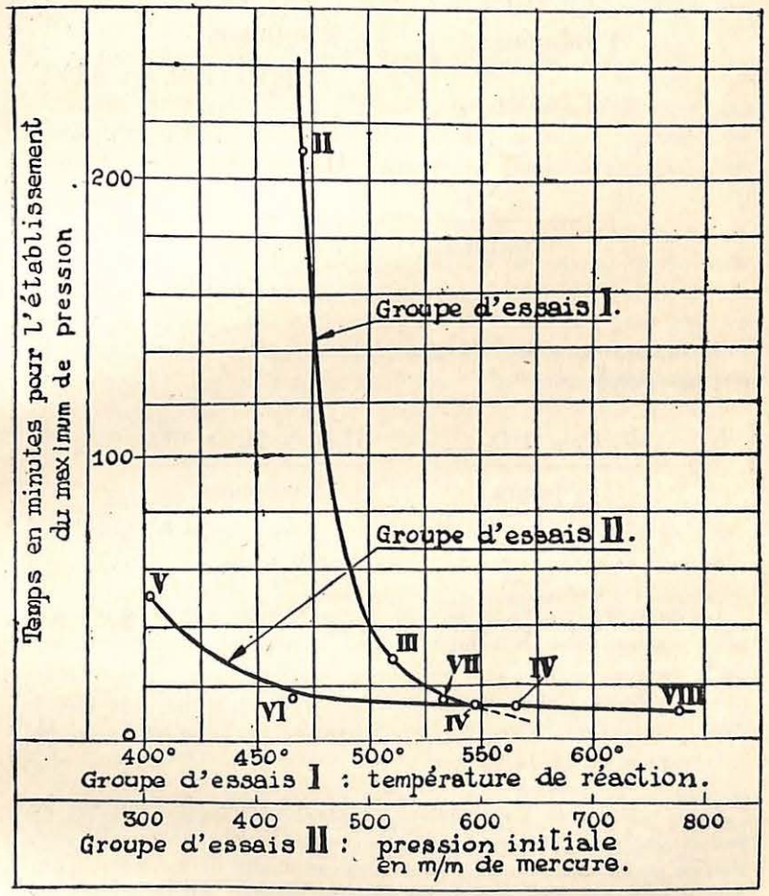


Fig. 13.

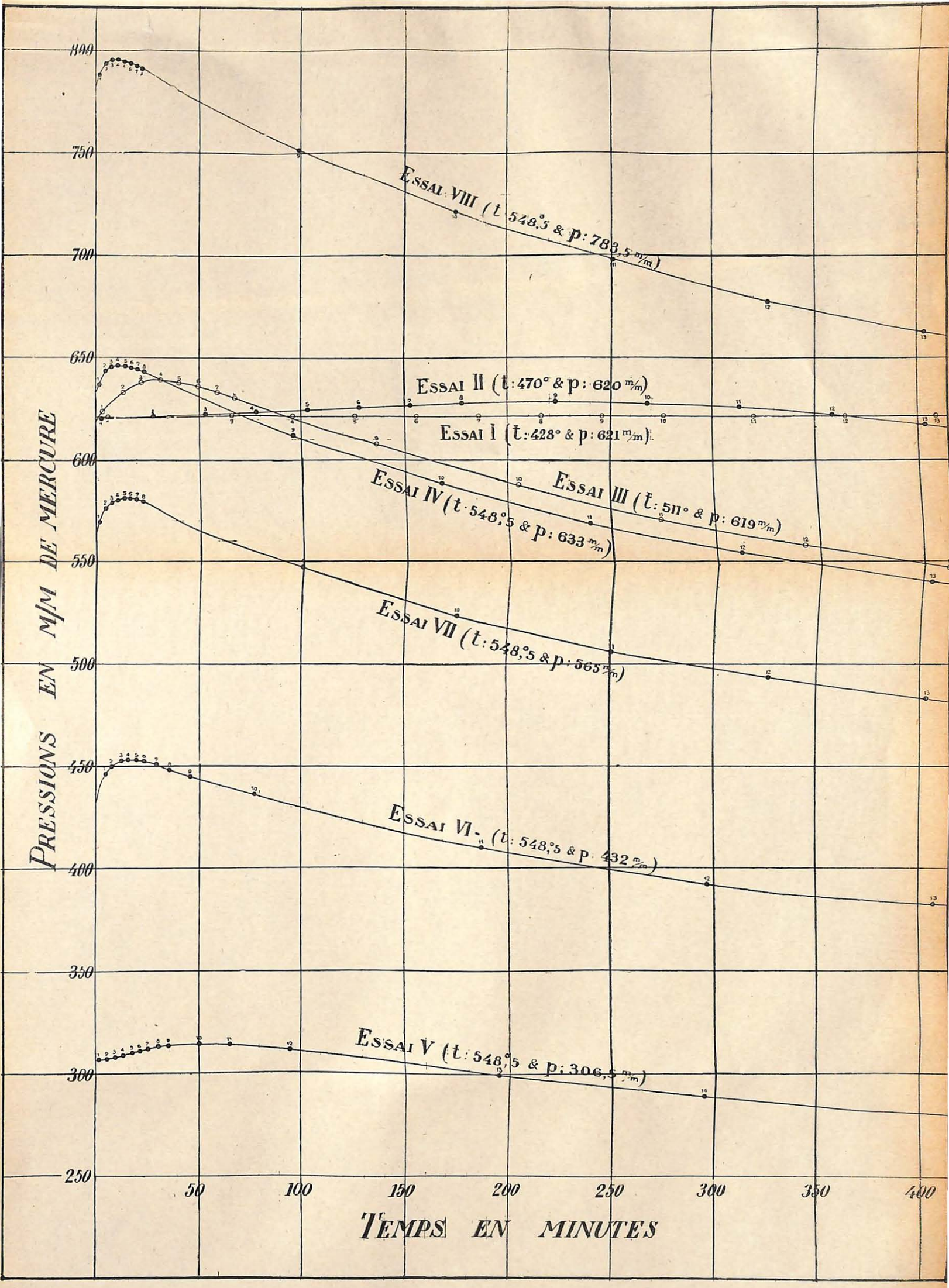
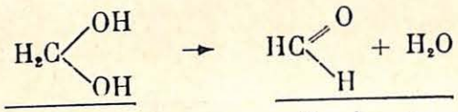
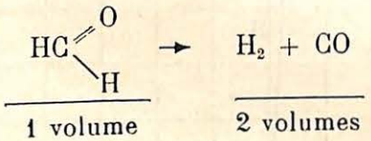

PRESSIONS EN M/M DE MERCURE
800
750
700
650
600
550
500
450
400
350
300
250
50
100
150
200
250
300
350
400
TEMPS EN MINUTES
ESSAI VIII (t: 548,°5 & p: 783,5 m/m)
ESSAI II (t: 470° & p: 620 m/m)
ESSAI I (t: 428° & p: 621 m/m)
ESSAI III (t: 511° & p: 619 m/m)
ESSAI IV (t: 548,°5 & p: 633 m/m)
ESSAI VII (t: 548,°5 & p: 565 m/m)
ESSAI VI (t: 548,°5 & p: 432 m/m)
ESSAI V (t: 548,°5 & p: 306,5 m/m)

Fig. 12.



1 volume — 2 volumes

(3) (dilatat. : 1 vol.)



1 volume — 2 volumes

(4) (dilatat. : 1 vol.)

A supposer que les réactions s'arrêtent à ce dernier stade, la réaction globale sera :

$$\underset{\text{2 volumes}}{\underline{CH_4 + 1\ O_2}} = \underset{\text{3 volumes}}{\underline{H_2O + H_2 + CO}}$$

(5) (dilatat. : 1 vol.)

Les premières étapes de la combustion se traduisent donc par une nette augmentation de volume. Il doit en résulter un accroissement de la pression; celle-ci sera néanmoins moins marquée que ne l'indique le schéma global donné ci-dessus, puisque la pression due à l'eau produite est limitée par la température de la partie froide des canalisations de l'appareillage.

Pour autant que les équilibres de condensation de l'eau sur les parties froides s'établissent instantanément, l'augmentation de pression ne pourra donc dépasser la pression saturante de la vapeur d'eau à la température de la place. De fait, on constate sur les graphiques que l'accroissement de pression ne dépasse en aucun cas 20 mm. (1).

(1) La température du laboratoire variait de 20 à 23° d'un essai à l'autre, ce qui correspond à des pressions de vapeur d'eau de 17,5 à 21,1 mm.

En résumé, l'accroissement initial de la pression résulte de l'humidification des gaz réagissants par l'eau provenant des débuts de réaction (2).

C. — *Les spectres d'absorption des gaz réagissants.*

Sur le diagramme de la figure 8, on remarquera des numéros d'ordre sur chacune des courbes de pression. Ceux-ci correspondent aux divers spectres d'absorption, reproduits, en réduction, aux planches des figures 10 et 11.

Les légendes de ces planches s'entendent ainsi : A gauche de chaque série de spectres se retrouve d'abord le numéro d'ordre indiqué sur la courbe de pression correspondante, puis le début du temps de pose, ce dernier étant invariablement de 2 minutes pour tous les spectres; à droite des spectres, nous avons indiqué les pressions des gaz réagissants, respectivement au début et à la fin de la prise des spectres. Ainsi, par exemple, le spectre 10 de l'essai VII a été pris de la 174e à la 176e minute du début de l'introduction des gaz; les pressions des gaz réagissants étaient alors respectivement de 523,7 et 523 mm. de mercure.

L'échelle des longueurs d'onde, mise en bas des planches des figures 10 et 11, permet de situer chacune des bandes d'absorption et rend ainsi possible la comparaison avec les spectres de la figure 2 de la page .... De cette comparaison résulte l'absence d'autres bandes que celles de l'aldéhyde formique.

Les bandes des planches des figures 10 et 11 sont toutefois moins marquées que celles des spectres de la figure 2, qui ont été obtenues à l'aide de quantités plus notables d'aldéhyde.

Cette réserve étant faite, examinons, en fonction de la température, du temps et de la pression, l'intensité des bandes d'absorption de l'aldéhyde dans chaque série de spectres des figures 10 et 11.

Examinons d'abord le groupe d'essais I effectué à la même pression initiale, mais à température de réaction croissante (fig. 10).

(2) En réalité, les réactions ne s'arrêtent pas au stade indiqué par la relation 5. Mais la pression partielle du CO étant très faible au début, la limite de la réaction : $CO + 1/2.O_2 \rightarrow CO_2$ le sera également.

La contraction due à ce processus ultérieur ne pourra donc compenser immédiatement la dilatation due aux premières réactions.

Essai I. — Température de réaction : 428°, et pression initiale : 621 mm. La courbe de pression relative à cet essai (fig. 8), de même que l'analyse des gaz provenant de la combustion, indiquent l'absence, pratiquement complète, de réaction. Aussi le groupe de spectres de cet essai ne montre pas de bandes de l'aldéhyde formique.

Essai II. — Température de réaction : 470°, et pression initiale : 620 mm. Ici la courbe des pressions montre déjà un maximum très net. D'autre part, l'analyse des produits de la combustion (tabl. 1, 3 et 5) indique une transformation déjà profonde du mélange gazeux initial. Aussi les bandes de l'aldéhyde formique sont-elles nettement perceptibles dès le second spectre (temps : 27'). L'intensité des bandes s'accroît ensuite assez régulièrement pour atteindre un maximum, qui, sur la plaque photographique originale, peut être attribué au spectre n° 9; celui-ci correspond précisément au maximum de la courbe des pressions. L'intensité des bandes semble ensuite décroître.

Essai III. — Température de réaction : 511°, et pression initiale : 619 mm. Le maximum, très prononcé, de la courbe des pressions est obtenu vers la 30e minute. Par contre, le maximum d'intensité des bandes de l'aldéhyde formique se retrouve déjà dans le spectre n° 2 (temps : 12'30''). Le spectre n° 4, qui correspond au maximum de la courbe des pressions, montre d'autre part des bandes d'absorption déjà fortement affaiblies. Celles-ci disparaissent entièrement sur les spectres ultérieurs, pris sur la partie descendante de la courbe des pressions.

Essai IV. — Température de réaction : 548,5°, et pression initiale : 633 mm. Ici également, le maximum d'intensité des bandes d'absorption (spectre n° 2 et temps : 4') précède le maximum de la courbe des pressions (temps : 12'). Les bandes, déjà fortement atténuées au maximum de pression (spectre n° 4), s'évanouissent ensuite entièrement avec la décroissance de la pression.

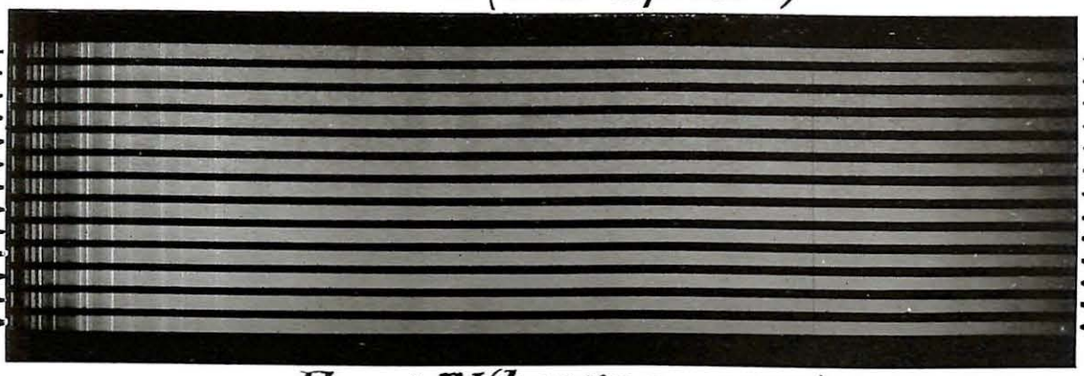
De ce qui précède, on peut conclure :

A 428°, si l'analyse des gaz finaux indique un commencement de réaction, l'aldéhyde formique ne peut être décelé spectrographiquement (1). A 470°, ce corps apparaît nettement et, dans chaque essai, son accroissement va de pair avec l'augmentation de la pression des gaz réagissants.

(1) Du moins pour la longueur de tube d'absorption que nous avons employée.

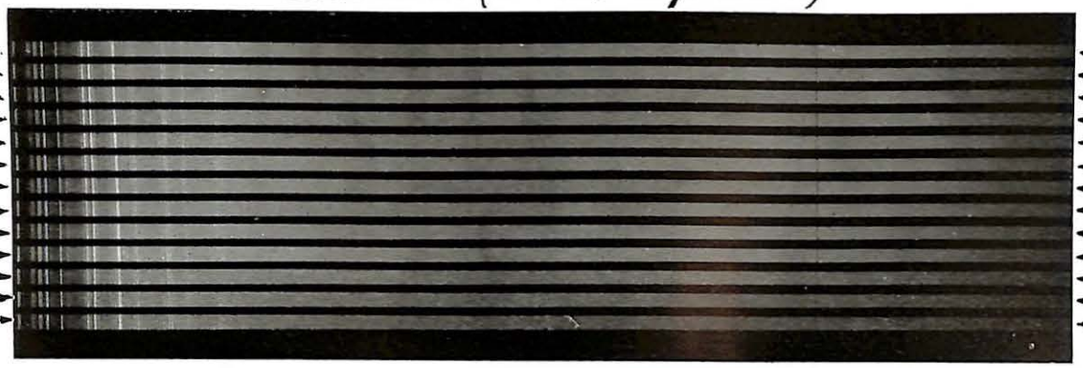
Fig. 14.

Essai III (t: 511° & p: 619 m/m)



1	2'.15"	622,0	624,8 m/m
2	12'.30"	633,2	634,5
3	21'.30"	637,8	638,4
4	30'.30"	639,1	639,0
5	39'.30"	637,9	637,4
6	48'.30"	636,1	635,5
7	57'.30"	633,3	632,7
8	66'.30"	630,4	629,8
9	135'	607,9	607,2
10	204'	587,3	586,7
11	273'	570,6	570,3
12	342'	557,9	557,6
13	410'	546,9	546,4

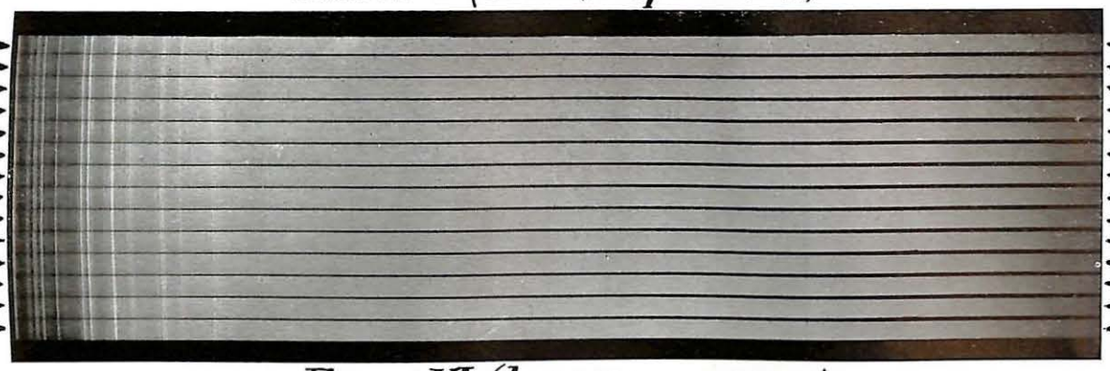
Essai IV (t: 548°,5 & p: 633 m/m)



1	30"	633,0	638,3 m/m
2	4'.	641,3	643,9
3	7'.	644,7	645,7
4	10'	646,0	646,2
5	13'.30"	646,1	645,8
6	16'.30"	645,6	644,8
7	19'.30"	644,4	643,5
8	22'.30"	643,0	642,1
9	95'	612,1	611,4
10	167'	588,3	587,7
11	239'	568,8	568,2
12	311'	554,1	553,9
13	403'	539,6	539,2

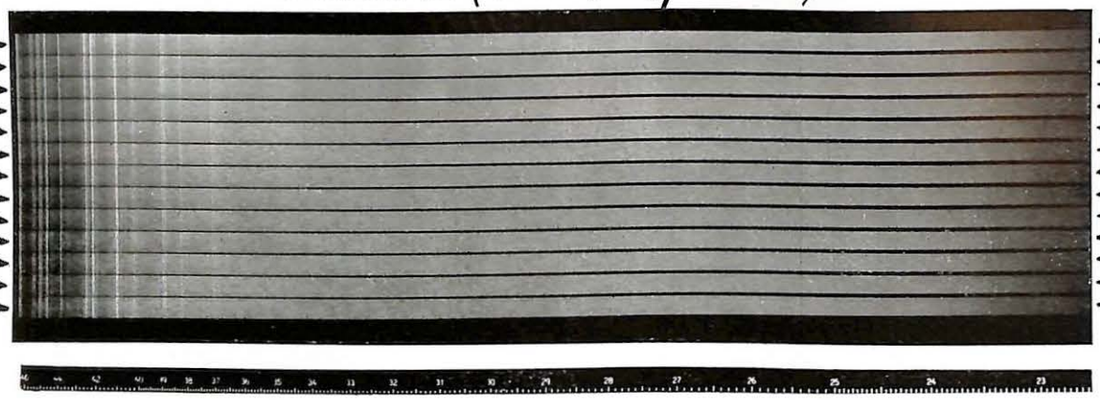
Fig. 14.

Essai V (t: 548°,5 & p: 306,5 m/m)



1	.30"	306,5—306,6 m/m
2	4'.30"	307,1—307,5
3	8'.30"	308,0—308,6
4	12'.30"	308,9—309,4
5	16'.30"	309,8—310,4
6	20'.30"	311,0—311,6
7	24'.30"	312,1—312,5
8	29'.30"	313,2—313,7
9	34'.30"	313,9—314,1
10	49'.30"	314,4—314,4
11	64'.30"	314,0—313,9
12	94'.	312,2—311,8
13	194'.	299,4—299,0
14	294'.	288,6—288,4

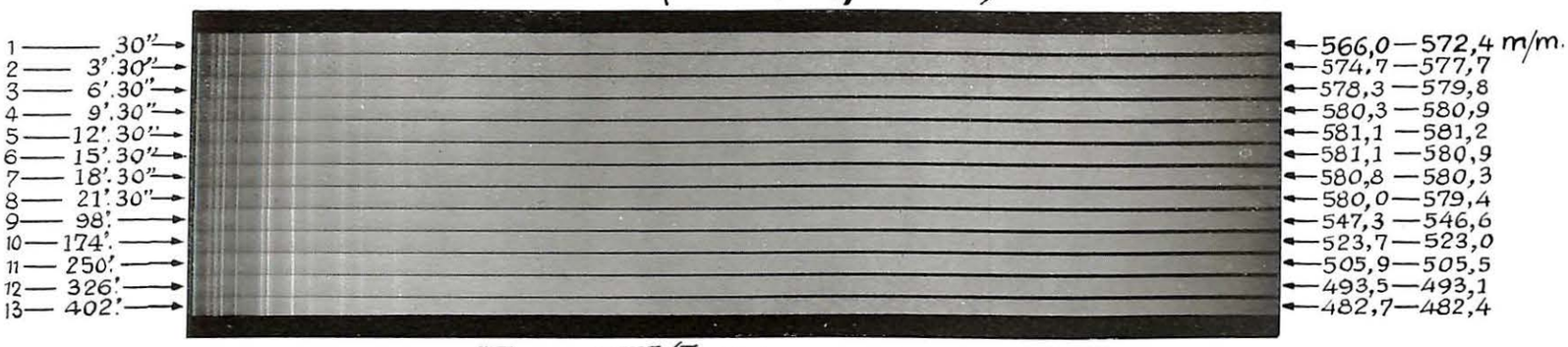
Essai VI (t: 548°,5 & p: 432 m/m.)



1	3'.30"	444,4—447,6 m/m
2	6'.30"	448,8—450,5
3	10'.30"	451,9—452,7
4	14'.30"	453,0—453,1
5	18'.30"	453,0—452,8
6	22'.30"	452,3—452,1
7	28'.30"	451,1—450,4
8	34'.30"	448,7—448,2
9	44'.30"	445,8—445,2
10	76'	436,6—435,9
11	186'	410,0—409,6
12	296'	392,1—391,9
13	406'	382,6—382,4

Fig. 15.

Essai VII (t: 548°,5 & p: 565 m/m.)



Essai IV (t: 548°,5 & p: 633 m/m.)

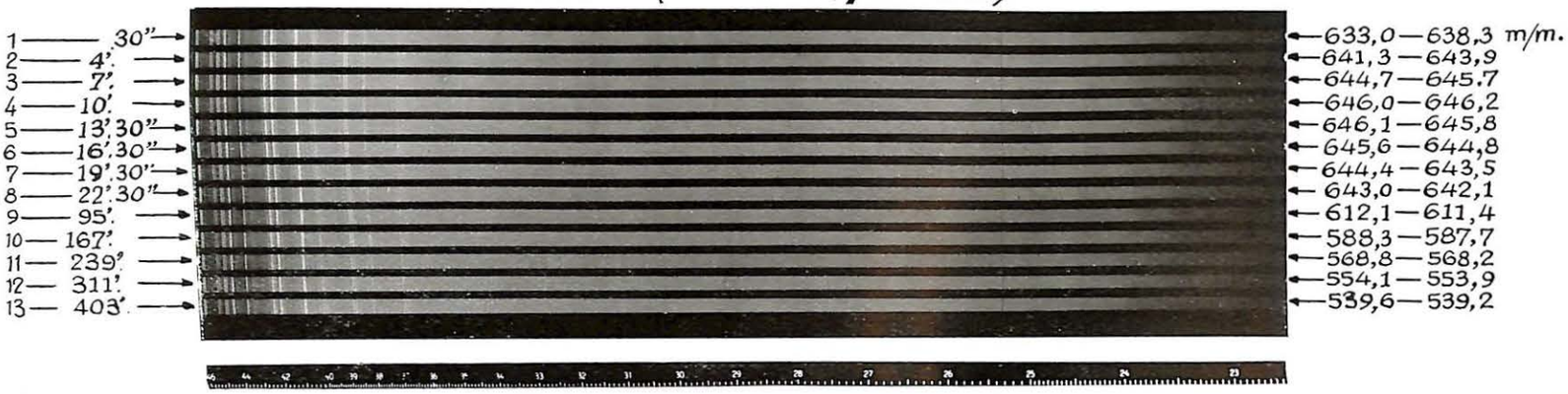


Fig. 15.

Essai VIII (t: 548°,5 & p: 783,5 m/m.)

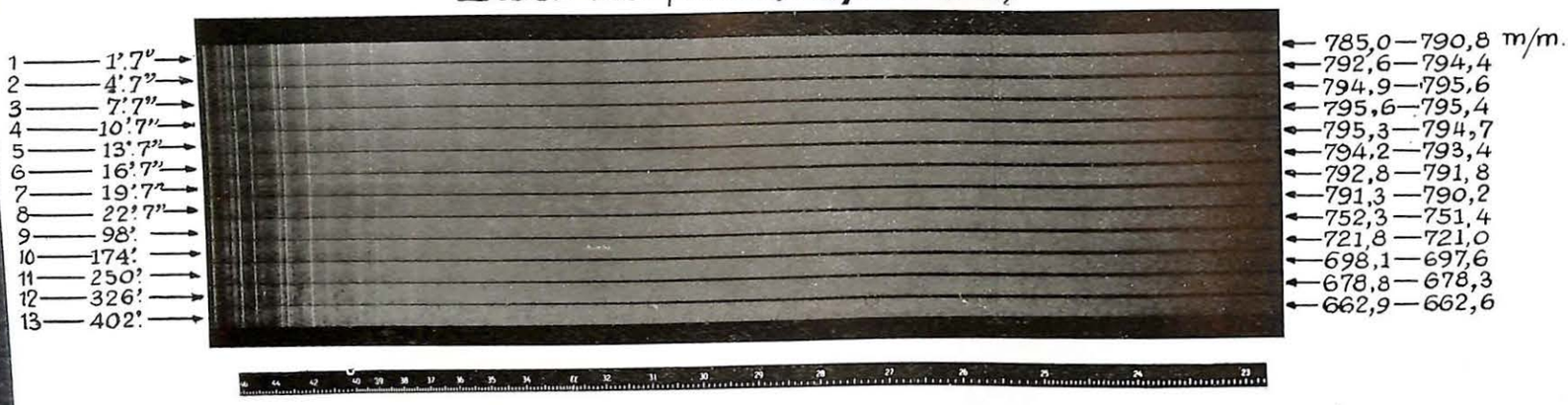


Fig. 15.

Il en est de même aux températures plus élevées : la formation et l'accroissement de l'aldéhyde a lieu pendant la période initiale d'accroissement de la pression et la teneur maximum en aldéhyde précède nettement le maximum de pression; la disparition progressive de l'aldéhyde, déjà commencée avant que le maximum de pression se soit établi, se poursuit et s'achève rapidement dans la période de décroissance de la pression.

Quant au groupe d'essais II, faits sous pression croissante à la température constante de 548,5°, l'examen de la figure 15 conduit aux mêmes conclusions :

Ici également, l'aldéhyde se forme et s'accroît pendant la période initiale d'accroissement de la pression. Le maximum d'intensité des bandes d'absorption précède également dans chaque essai le maximum de la pression.

Il en est de même de la disparition de l'aldéhyde : cette disparition progressive commence avant le maximum de pression et s'achève rapidement avec la décroissance ultérieure de la pression.

De ce qui précède, il résulte que les réactions dans un mélange gazeux sec composé de deux molécules de méthane et d'une molécule d'oxygène débutent invariablement par une augmentation régulière de la pression.

Pendant cette période initiale, et pendant cette période seulement, il se forme progressivement des quantités spectrographiquement decelables d'aldéhyde formique.

La concentration en aldéhyde atteint un maximum et diminue avant même que le maximum de la pression gazeuse soit atteint. La seconde période des réactions est caractérisée par une diminution régulière de la pression et par une disparition rapidement complète de l'aldéhyde.

Ces constatations sont vraies tant pour le premier groupe d'essais faits sous une même pression initiale à température de réaction croissante que pour le deuxième groupe effectué à température constante sous des pressions initiales croissantes.