

notre collègue M. le Bergassessor Schultze-Rhonhof a fait exécuter des tirs de contrôle d'explosifs belges.

Des échanges de vue se sont poursuivis au sujet des appareils antigrisouteux.

8. — CONCLUSION

Malgré les circonstances défavorables et les entraves qu'elle apportent à l'exercice de notre mission, le bilan de l'exercice écoulé n'est pas nul.

Compte tenu des difficultés du temps présent, nous pouvons être satisfaits des résultats obtenus.

Ce nous est un plaisir particulier de rendre ici hommage au dévouement, au zèle et au labeur consciencieux de tous nos collaborateurs.

Paturage, le 12 avril 1942.

L'Ingénieur en chef des Mines,
Administrateur-Directeur de l'Institut,
Ad. BREYRE.

L'oxydation du Méthane photosensibilisée par l'Acétone

par Ad. VAN TIGGELEN,

Docteur en Sciences chimiques, attaché à l'Institut.

L'étude des réactions d'oxydation en phase gazeuse du point de vue de la théorie des réactions en chaînes est d'actualité dans la science de la cinétique chimique. Mais en plus de l'intérêt scientifique soulevé par le cas particulier du méthane, celui-ci présente un intérêt encore plus grand à cause des accidents, si nombreux hélas, que les explosions de grisou ont occasionnés dans nos mines de houille.

La recherche du mécanisme de l'oxydation du méthane, constituant presque exclusif du grisou, est également un problème pratique intéressant tout particulièrement une institution dont le but est l'étude de toute question relative à la sécurité minière.

Dans une note d'introduction à l'étude de l'oxydation du méthane (), nous avons émis quelques hypothèses au sujet du mécanisme du processus d'oxydation. Ces hypothèses devaient répondre aux conceptions mo-*

(*) Ad. VAN TIGGELEN, *Ann. des Mines Belg.*, 4^e livr., 1941.

dernes sur les réactions en chaînes, mais il était nécessaire d'effectuer des expériences dans le but de confirmer nos hypothèses et éventuellement de les compléter ou modifier suivant les exigences du travail expérimental.

Le but de la présente note est d'exposer les résultats d'un certain nombre d'expériences effectuées dans le but général de contrôler les points essentiels du mécanisme proposé. (Toutes nos hypothèses et conclusions ne concernent encore que la réaction lente d'oxydation du méthane; cependant, on admet généralement que le mécanisme chimique de la réaction vive et de la réaction lente est, sinon le même, au moins fort semblable et qu'il n'y a entre les deux phénomènes qu'un changement de « régime », passant de celui de la chaîne peu ou non ramifiée à celui de la même chaîne fortement ramifiée.)

Cet exposé comprendra tout d'abord une description de la méthode expérimentale; ensuite, un bref rappel des hypothèses émises dans la note signalée plus haut et enfin les résultats expérimentaux et leur signification.

I. — METHODE EXPERIMENTALE

1. Réactifs.

Toutes les expériences ont été effectuées avec de l'oxygène très pur préparé par décomposition à chaud de KMnO_4 chimiquement pur de Merck; l'oxygène était directement stocké dans un réservoir en verre muni d'un robinet et contenant du pentoxyde de phosphore et de la potasse caustique en pastilles.

Le méthane provenait d'une réserve de méthane pur, préparé par distillation fractionnée à basse température d'un grisou très pur; cette réserve se trouvait comprimée à la pression de 25 Kg dans une petite bonbonne en acier.

On peut considérer l'oxygène et le méthane comme contenant au moins 99,9 % de constituant pur.

L'acétone était un produit chimiquement pur pro analysi et débarrassé de tout gaz dissous par distillation dans le vide.

2. Description des appareils.

La figure 1 schématise l'appareillage utilisé.

La chambre à réaction R est formée d'un tube en quartz prolongé par un tube plus mince réuni à une des voies du robinet à deux voies r_1 par un joint à la picéine; sur cette voie du robinet r_1 se trouve un repère m , le volume de R jusqu'au repère, très exactement déterminé, est de $103,05 \text{ cm}^3$. La chambre à réaction se trouve dans un four massif en aluminium Fo (seule une portion très petite du volume $103,05 \text{ cm}^3$, contenue dans l'extrémité du tube mince en quartz jusqu'au repère m , se trouve en dehors du four. Nous avons négligé cet espace nuisible.)

Le four était chauffé électriquement par des résistances réparties uniformément dans la masse d'aluminium. Le four est muni d'une fenêtre en quartz Fe sur toute sa longueur.

La lampe à vapeur de mercure L est placée, à une distance restée rigoureusement fixe, en face de la fenêtre en quartz. L'intensité du rayonnement s'est montrée suffisamment constante pour les expériences que nous envisagions.

L'autre voie du robinet r_1 est formée d'un tube capillaire recourbé u permettant de prélever une petite quantité de gaz qu'on refoule dans une éprouvette retournée sur le capillaire plongeant dans un bain de mercure.

Le robinet r_1 assure d'autre part la communication, de la chambre à réaction R et du capillaire recourbé u , avec une chambre d'expansion A où le va-et-vient du mercure permet de prélever du gaz en R pour le repousser à travers le capillaire u vers une éprouvette e . Un tel échantillon peut être ensuite soumis à l'analyse.

Au tube inférieur qui prolonge le volume A sont soudés deux tubes latéraux: l'un communique par un robinet r_2 avec un

ensuite de calculer le volume de gaz prélevé dans l'éprouvette *e* (*).

4. Calcul des résultats.

Nous allons, à titre d'exemple, exposer un calcul complet pour une expérience prise au hasard : soit l'expérience n° 10A. Les gaz ont été introduits dans la chambre à réaction lorsque la température du four était de 310° environ, température de l'expérience en vue.

On a commencé par introduire l'acétone (l'ordre d'introduction des différents gaz a toujours été observé) : la pression lue au manomètre était de 3,24 cm. Hg, la température du four était de 305°8 (T) et celle de la colonne de mercure dans le manomètre était de 15° (t).

Ceci nous permet de calculer une pression corrigée en réduisant aux conditions normales (T = 0° et t = 0°).

$$P_0(A) = 3,24 (1 - 0,0001818t) \frac{273,1}{273,1 + T} = 1,52$$

$P_0(A)$: pression initiale de l'acétone réduite aux conditions normales.

On a ensuite introduit le méthane et on a mesuré la pression totale exercée par l'acétone et le méthane à la température T = 310°4 et pour une température du manomètre égale à 15°2 = t. Cette pression lue au manomètre était de 18,04 cm. Hg

Réduite comme plus haut, elle devient :

$$P_0(A) + P_0(CH_4) = 8,42.$$

(*) Pour toutes les expériences effectuées en présence d'oxygène et où il y a eu oxydation de l'acétone ou du méthane, il s'est formé nécessairement une certaine quantité d'eau. Dans ces cas, il faut soustraire de la pression finale, après refroidissement du four, la tension de la vapeur d'eau à la température à laquelle est refroidi le gaz (température du four égale environ à celle du laboratoire). La même correction doit se faire pour la pression résiduelle après prélèvement de l'échantillon dans l'éprouvette *e*.

Enfin, on a introduit O₂ et on a lu une pression de 68 95 cm. Hg pour T = 314°4 et t = 15°2.

Ce qui nous donne :

$$P_0(A) + P_0(CH_4) + P_0(O_2) = 31,96 \text{ cm. Hg.}$$

D'où il vient :

$$P_0(A) = 1,52 \text{ cm. Hg;}$$

$$P_0(CH_4) = 8,42 - 1,52 = 6,90 \text{ cm. Hg;}$$

$$P_0(O_2) = 31,96 - 8,42 = 23,54 \text{ cm. Hg.}$$

Sachant que la cellule en quartz a un volume de 103,05 cm³, les volumes initiaux en cm³ des différents gaz mis en œuvre sont donc :

$$V_0(A) = 1,52 \frac{103,05}{76} = 2,07 \text{ cm}^3;$$

$$V_0(CH_4) = 6,90 \frac{103,05}{76} = 9,36 \text{ cm}^3;$$

$$V_0(O_2) = 23,54 \frac{103,05}{76} = 31,92 \text{ cm}^3.$$

L'irradiation a été commencée après le remplissage et a été poursuivie pendant 7 h. 25' à une température moyenne de 310°.

Après l'allumage de la lampe à rayons ultra-violets, il faut attendre environ 5 minutes avant d'avoir une intensité constante du rayonnement ultra-violet. L'irradiation a toujours été commencée au moins 5 minutes après l'allumage de la lampe. Il suffisait d'interposer un écran opaque entre celle-ci et la cellule et de l'enlever 5 minutes au moins après la mise en fonctionnement.

Après refroidissement du four, la pression finale du mélange était de 32,20 cm. Hg pour T = 14° et pour t = 15°1. On fait d'abord la correction due à la température de 15°1 de la colonne manométrique. Il faut ensuite soustraire de cette va-

leur la tension de vapeur de l'eau à 14° c'est-à-dire 1,20 cm. Hg. Il y a eu en effet formation de vapeur d'eau pendant la réaction. Et enfin, on ramène la pression à la température de $T = 0^\circ$. Par conséquent :

$$P_{\text{finale}} = P_x = [32,20 (1 - 0,0001818 t - h)] \times \frac{273,1}{273,1 + T} = 29,40 (*)$$

h : tension de la vapeur d'eau à la température T ;

0,0001818 : coefficient de dilatation du mercure.

Et le volume final du gaz sec est donc :

$$V_r = 29,40 \frac{103,05}{76} = 39,87 \text{ cm}^3.$$

Après avoir prélevé un échantillon de gaz comme il a été expliqué plus haut, la pression est tombée à 12,93 cm. pour $T = 14^\circ 1$ et $t = 15^\circ 8$. Les mêmes corrections donnent une pression résiduelle du gaz sec :

$$P_{\text{résiduelle}} = P_r = 11,11.$$

Par conséquent le volume de gaz sec prélevé dans l'échantillon est exprimé par :

$$(29,40 - 11,11) \frac{103,05}{76} = 24,80 \text{ cm}^3.$$

Il s'ensuit que tous les résultats de l'analyse de l'échantillon doivent être multipliés par le rapport $\frac{39,87}{24,80}$ pour qu'ils représentent la composition du gaz restant dans la chambre R à la fin de l'expérience.

(*) Lorsqu'il s'agit d'expériences effectuées en absence d'oxygène et durant lesquelles il n'y a donc pas formation d'eau, on applique la formule $P_r = P_{\text{mesure}} (1 - 0,0001818t) \frac{273,1}{273,1 + T}$.

L'échantillon de 2480 cm³ est d'abord traité par une solution à 60 % de KOH, afin de dissoudre le CO₂ et d'éliminer en même temps les traces d'acétone qui n'ont pas été dissociées par les rayons ultra-violet. (Nous verrons plus loin qu'une durée d'irradiation de 7 heures au moins produit une disparition pratiquement complète de l'acétone).

Après traitement par la solution de KOH, le gaz a été mesuré dans une burette dont la précision est de $\pm 0,01$ cm³. Le volume était alors de 22,54 cm³. Il s'ensuit que la quantité de (CO₂ + CH₃ - CO - CH₃) contenue dans l'échantillon était de 2,26 cm³.

L'analyse était alors poursuivie par la méthode de fractionnement à basse température, mise au point en notre laboratoire par notre prédécesseur, M. Coppens (*). On arrive ainsi aux résultats (qui ont été multipliés par le rapport $\frac{39,87}{24,80}$) :

H ₂	0,08 cm ³
O ₂	23,68 »
CO	4,50 »
CH ₄	7,88 »
C _x H _y	0,01 »
CO ₂ + CH ₃ - CO - CH ₃	3,63 »

Nous désignons par C_xH_y les hydrocarbures gazeux condensables par l'air liquide sans tension de vapeur résiduelle. Nous verrons plus loin au cours d'expériences effectuées en absence d'oxygène qu'il s'agit principalement d'éthane et suivant la température de proportions variables d'hydrocarbures supérieurs en C₃ ou C₄.

Une expérience peut donc être représentée complètement par une série de valeurs expérimentales qui sont pour l'expérience 10 A :

(1) L. COPPENS : *Bull. Soc. Chim. Belg.*, T. 43, p. 535 (1934).

Numéro d'ordre : 10 A.

Volume initial d'acétone : $V_o (A) = 2,07 \text{ cm}^3$;

Volume initial de méthane : $V_o (\text{CH}_4) = 9,36 \text{ cm}^3$;

Volume initial d'oxygène : $V_o (\text{O}_2) = 31,92 \text{ cm}^3$;

Volume initial : $V_o = V_o (A) + V_o (\text{CH}_4) + V_o (\text{O}_2) = 43,34 \text{ cm}^3$;

Température moyenne de l'expérience : $T = 310^\circ$;

Durée d'irradiation : 7 h. 25' ;

Volume final : $39,87 \text{ cm}^3$ formé de :

$$\text{H}_2 = 0,08 \text{ cm}^3 = V_f (\text{H}_2)$$

$$\text{O}_2 = 23,68 \text{ cm}^3 = V_f (\text{O}_2)$$

$$\text{CO} = 4,50 \text{ cm}^3 = V_f (\text{CO})$$

$$\text{CH}_4 = 7,88 \text{ cm}^3 = V_f (\text{CH}_4)$$

$$\text{C}_x\text{H}_y = 0,01 \text{ cm}^3 = V_f (\text{C}_x\text{H}_y)$$

$\text{CO}_2 + \text{Acét.} = 3,63 \text{ cm}^3 = V_f (\text{CO}_2)$ (presque uniquement CO_2 seul dans le cas d'une expérience en présence de O_2).

Nous verrons plus loin que nous aurons à envisager les valeurs expérimentales calculées comme suit :

$V_b (\text{CH}_4) = V_o (\text{CH}_4) - V_f (\text{CH}_4) =$ volume de méthane disparu au cours de la réaction $= 1,48 \text{ cm}^3$.

$100 V_b (\text{CH}_4)/V_o (\text{CH}_4) =$ volume de méthane disparu en pour cent du volume initial de méthane $= 15,82 \text{ cm}^3$.

$100 V_b (\text{CH}_4)/V_o (A) =$ volume de méthane disparu pour cent volumes initiaux d'acétone $= 71,61 \text{ cm}^3$.

$V_o (\text{CH}_4)/V_o (A) =$ rapport des volumes initiaux de méthane et d'acétone $= 4,526$.

II. — RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

1. Considérations préliminaires.

Avant d'exposer les résultats et afin de pouvoir plus facilement les interpréter, il convient de rappeler brièvement les réactions possibles au sein du mélange.

Comme toutes les réactions explosives en phase gazeuse, la combustion du méthane doit être une réaction en chaînes. Si

on admet que les centres actifs, propagateurs de la chaîne, sont les radicaux CH_3 , OH et COH , il faut s'attendre à ce que, en introduisant ces radicaux dans un mélange de méthane et d'oxygène, le méthane soit oxydé à une température inférieure à celle où se produit la combustion lente.

Généralement en effet dans les réactions en chaîne, la réaction de départ des chaînes, c'est-à-dire le processus primaire de formation des centres actifs, est celle qui nécessite la température élevée à partir de laquelle commence la réaction.

L'oxydation lente d'un mélange de CH_4 et d' O_2 ne commence qu'à une température supérieure à 400° et les expériences dont les résultats vont suivre ont montré que dès 250° dans un mélange de méthane, d'oxygène et d'acétone soumis aux rayons ultra-violet, le méthane subit une oxydation facilement mesurable.

On peut écrire une suite de réactions bien connues qui doivent nécessairement se produire dans nos expériences :

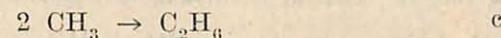
L'acétone absorbe les ultra-violet vers 2600 \AA et se dissocie primordialement suivant le schéma



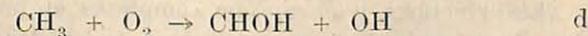
Au-dessus de 170° le radical CH_3CO se décompose également avant de subir une transformation quelconque :



Les radicaux CH_3 instables se recombinaient aisément



Si, par contre, l'acétone se trouve en présence d'oxygène, on aura la réaction suivante (*) :



Cette réaction est très rapide, de sorte que la recombinaison des CH_3 pour donner C_2H_6 deviendra pratiquement impossible en présence d'oxygène.

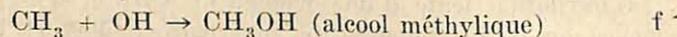
(*) J. R. PATES et R. SPENCE, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 1683, 1931.

On admet que la réaction :



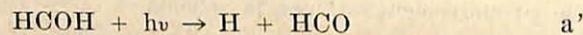
nécessite une énergie d'activation plus élevée et se fera d'autant mieux que la température est élevée. Combinée avec la réaction d elle forme un mécanisme en chaîne d'oxydation du méthane. Les centres actifs de ce processus en chaîne sont les radicaux CH_3 et OH .

Ces chaînes sont interrompues par des réactions de rupture de chaîne; par exemple la réaction e ou bien les réactions :

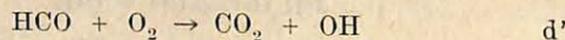


D'après ces équations, nous devrions donc voir apparaître seulement l'aldéhyde formique comme terme final d'oxydation des radicaux CH_3 et du méthane entrant en réaction par l'équation chimique e. En fait, ce n'est pas le cas :

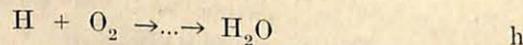
D'une part, l'aldéhyde formique HCOH subit lui-même l'action des rayons ultra-violetes :



En présence d'oxygène se produira la réaction d, équivalente de d et très rapide (*) :

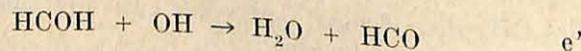


à côté de cela, on a suivant la concentration en oxygène :



(Les réactions h et g sont complexes et ont été étudiées dans le mécanisme de la combustion de l'hydrogène.)

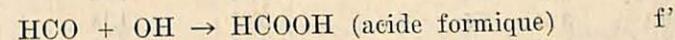
D'autre part, nous postulons la réaction :



(*) W. JOST, L. von MUFFLING et W. ROHRMANN : Hauptversammlung der Bunsen Gesellschaft, mai 1936, p. 67.

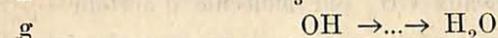
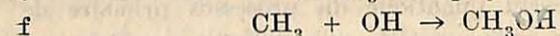
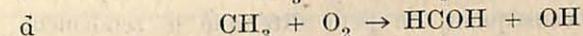
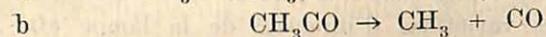
Ces deux réactions e' et d' forment un mécanisme en chaînes pour l'oxydation de HCOH : les centres propagateurs étant les radicaux HCO et OH et le terme final d'oxydation étant le CO_2 .

Les réactions de rupture de chaîne sont vraisemblablement

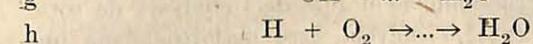
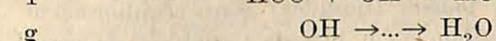
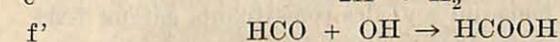
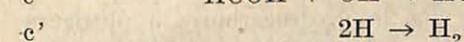
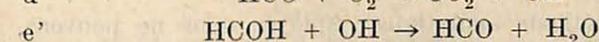
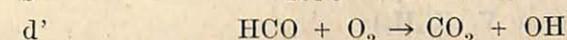
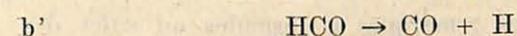
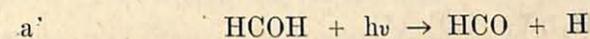


Ces deux mécanismes en chaînes A et B se propagent simultanément au sein du mélange ($\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CH}_4 + \text{O}_2$) irradié par les ultra-violetes. Ecrivons-les en regard l'un de l'autre :

A



B



2. Photolyse et photoxydation de l'acétone seule.

Dans le but de connaître l'intensité et la constance de notre source de rayons ultra-violetes, nous avons effectué une série d'expériences avec de l'acétone pure. Les résultats sont contenus dans le tableau I ci-dessous :

TABLEAU I

Durée d'irradiation 7 h. 15'

N°	V _o (A)	T°	V _f (H ₂)	V _f (CO)	V _f (CH ₄)	V _f (C _x H _y)
8 C	3,55	350°	0,03	3,29	3,44	0,56
2 C	3,62	310°	0,04	3,44	2,97	0,72
9 C	3,49	250°	x	3,06	2,02	1,09
10 C	3,54	205°	0	3,07	1,19	1,89
11 C	3,57	165°	0	3,14	0,51	2,73
17 C	3,63	25°	0	1,23	0,10	1,51

x La présence de traces est indiquée par une petite croix.

Conformément aux résultats d'autres expérimentateurs, on voit que la quantité d'acétone décomposée, mesurée par le CO formé reste pratiquement constante aux diverses températures au-dessus de 160° (les écarts sont dus aux erreurs expérimentales et aux faibles variations d'intensité de la lampe cfr. plus loin). Par conséquent, on peut dire que le rendement quantique de la photolyse de l'acétone est constant et vraisemblablement égal à l'unité; à *fortiori*, on doit considérer comme constant le rendement quantique du processus primaire de formation de deux radicaux CH₃ par molécule d'acétone.

Nos résultats diffèrent néanmoins quelque peu de ceux obtenus par Taylor et Rosenblum en ce qui concerne les rapports V_f (CH₄)/V_f (CO) (*).

Nous avons quelques remarques à formuler au sujet des résultats de la colonne V_f (C_xH_y) :

1°) Par la méthode analytique employée nous ne pouvons ranger sous cette rubrique que les hydrocarbures à plusieurs atomes de carbone, mais qui sont des constituants gazeux fixes. Les hydrocarbures plus lourds (liquides) sont régulièrement perdus au cours du fractionnement lors de l'analyse; de sorte que les données V_f (C_xH_y) doivent être majorées dans une proportion inconnue pour chacune des températures;

2°) La formation d'hydrocarbures autres que CH₄ et C₂H₆ n'intervient pas dans les réactions écrites plus haut : ces composés ne se forment que par l'action polymérisante des

(*) H. S. TAYLOR et C. ROSENBLUM, *J. Chem. Phys.*, 6, 119, 1938.

radicaux CH₃ lorsque ceux-ci se trouvent en présence d'hydrocarbures déjà formés, par exemple par la réunion antérieure de deux radicaux CH₃. Nous n'avons pas tenu compte de ces réactions pour la raison qu'elles ne se produisent pas en présence d'oxygène qui réagit immédiatement sur les radicaux CH₃.

Une nouvelle série d'expériences (Tableau II) montre qu'en présence de quantités suffisantes d'oxygène, il n'y a pratiquement pas de formation de CH₄, C₂H₆ et C_xH_y.

TABLEAU II

Durée d'irradiation 7 h. 15'

N°	V _o (CH ₄)	V _o (O ₂)	T°	V _f (H ₂)	V _f (O ₂)	V _f (CO)	V _f (CH ₄)	V _f (C _x H _y)	V _f (CO ₂)
12C	3,57	26,06	350°	0,08	10,52	6,18	0,08	0,03	5,55
4C	3,52	30,65	310°	0,07	15,81	5,68	0,02	0,10	5,58
13C	3,70	26,63	250°	0,11	12,30	5,09	0,03	0	4,81
14C	3,71	26,42	200°	0,17	13,88	4,06	0,05	0	4,29
15C	3,50	26,65	160°	0,14	16,00	3,16	0,01	0	3,95
16C	3,54	26,74	25°	0,02	14,96	1,01	0,03	0	4,62 (+ Acétone)

L'expérience 4C a été effectuée en présence d'une plus grande quantité d'oxygène mais nous verrons plus loin que lorsque O₂ est en excès, la pression partielle de O₂ est sans influence sur les résultats sauf sur la formation de H₂. Quelques conclusions secondaires intéressantes se dégagent de ce deuxième groupe d'expériences : la comparaison avec le tableau I montre que la formation de l'hydrogène n'est possible qu'en présence de l'oxygène. Ceci cadre parfaitement avec notre schéma de réactions puisque l'hydrogène ne peut provenir que de l'aldéhyde formique formé uniquement dans l'action de O₂ sur CH₃.

L'examen du volume final de l'oxygène, ainsi que des quan-

tités de CO et CO₂ formées, montre que l'oxydation est plus importante aux températures élevées.

Si nous retournons au tableau I, nous voyons que, quelle que soit la température à laquelle se fait l'irradiation, la décomposition de l'acétone est accompagnée d'une variation de volume égale à la quantité d'acétone décomposée puisque la somme $V_r(\text{CH}_4) + V_r(\text{C}_2\text{H}_6)$ est à peu près égale à $V_r(\text{CO})$, c'est-à-dire à la quantité d'acétone disparue (seule l'expérience 8 C effectuée à 350° fait exception).

La réaction se faisant à volume constant cette variation de volume se transforme en accroissement de pression. Il s'ensuit qu'en irradiant, à une température comprise entre 160° et 300°, une certaine quantité d'acétone, la variation de pression nous donne à chaque moment directement la quantité d'acétone décomposée.

Dans le but de déterminer l'allure de la disparition en fonction du temps, nous avons effectué une troisième série d'expériences où nous partions de quantités initiales différentes de CH₃COCH₃ et où nous mesurons les variations de pression à des intervalles de temps bien déterminés durant l'irradiation.

Pour toutes ces expériences, on a pu représenter très exactement la pression en fonction du temps par la relation suivante :

$$P_\theta = P_0 (2 - e^{-\lambda\theta})$$

P_θ : pression au temps θ

P_0 : pression initiale de CH₃COCH₃

θ : temps mesuré en heures

λ : constante

Les valeurs P et P_0 sont réduites évidemment aux conditions normales $T = 0^\circ$ et $t = 0^\circ$.

Nous avons d'ailleurs tracé la courbe $P_\theta - P_0$ en fonction du temps et la courbe expérimentale coïncide rigoureusement avec la courbe théorique :

$$P_\theta - P_0 = P_0 (1 - e^{-\lambda\theta})$$

De plus la valeur de λ reste sensiblement la même si on part de pressions initiales d'acétone très différentes.

La valeur moyenne de λ que nous avons pu déduire de ces expériences est de 0,4621.

Calculons maintenant la valeur de la dérivée de P_θ pris comme une fonction du temps :

$$\frac{d P_\theta}{d \theta} = \lambda P_0 e^{-\lambda\theta} = \lambda (2P_0 - P_\theta)$$

cette dérivée représente la vitesse de la réaction de la photolyse de l'acétone.

La différence $(2P_0 - P_\theta)$ représente à chaque moment la quantité d'acétone résiduelle non transformée. La vitesse instantanée est donc proportionnelle à la quantité d'acétone encore présente au moment considéré; d'autre part, nous avons vu que la vitesse globale de la photolyse est égale à celle du processus primaire. Il faut donc admettre que le nombre de quanta absorbé est proportionnel à la pression partielle de l'acétone, ce qui n'est possible qu'à trois conditions réalisées dans nos expériences : 1) l'intensité lumineuse reste constante; 2) l'absorption est uniforme en volume à l'intérieur de la cellule en quartz entre les limites de pression partielle d'acétone que nous avons utilisée; 3) il n'y a pas d'effet d'intensité.

Une dernière conclusion à tirer de cette série d'expériences est la suivante :

La durée d'irradiation pour toutes nos expériences ultérieures sur l'oxydation photosensibilisée du méthane a été de 7 h. 15' ± 5'. On a :

$$P_\theta - P_0 = \text{acétone disparue au temps } \theta = P_0 (1 - e^{-\lambda\theta})$$

et donc

$$\frac{100 (P_\theta - P_0)}{P_0} = 100 (1 - e^{-\lambda\theta})$$

ce qui nous donne le pourcentage d'acétone disparu et donc décomposé primordialement en radicaux après un temps θ .

Faisons $\theta = 7 \text{ h. } 15' = 7,25$ en unités décimales

$\lambda = 0,4621$ valeur moyenne tirée des expériences

qui viennent d'être décrites.

Il vient que :

Le pourcentage d'acétone photodécomposé après 7 h. 15' quelle que soit la pression initiale = 100 $(1 - e^{-0,4621 \times 7,25})$.
= 96,5.

En admettant donc qu'après 7 h. 15' tout l'acétone a été décomposé, nous ne commettons qu'une erreur de 35 %, de l'ordre de grandeur de la précision que nous attribuons à nos résultats expérimentaux.

3. Photooxydation sensibilisée du méthane.

Une première série d'expériences (Tableau III) a été faite en maintenant les pressions partielles de l'acétone et du méthane pratiquement constantes. La pression de l'oxygène a seule varié.

Les expériences 5A, 6A et 7A ont été faites en présence d'un excès d'oxygène (en effet $V_t(O_2)$ est différent de zéro), elles montrent que les variations de $P_o(O_2)$ ne changent rien quant aux résultats en CO, CH_4 et CO_2 formés.

Au contraire, les expériences 8A, 9A et 3C ont été faites avec des teneurs en oxygène trop faibles et décroissantes; il semble assez fondé de croire qu'à partir d'un certain moment au cours de l'irradiation tout l'oxygène était consommé et que la réaction de simple photodécomposition de l'acétone s'est poursuivie en absence d'oxygène. Cette hypothèse explique les résultats plus faibles en CO et CO_2 et surtout la formation de méthane et de C_xH_y .

A propos de la formation de H_2 , on constate que celle-ci augmente lorsque $P_o(O_2)$ diminue; mais à partir d'une faible teneur en oxygène elle diminue à nouveau pour atteindre pratiquement la valeur zéro en absence d'oxygène: ces résultats confirment les constatations tirées des tableaux I et II à propos de l'hydrogène et montrant que la formation de H_2 n'est possible qu'en présence d'oxygène.

TABLEAU III

No	Durée d'irradiation 7 h. 15'										Température moyenne T = 310°			
	$V_o(A)$	$V_o(CH_4)$	$V_o(O_2)$	$V_t(H_2)$	$V_t(O_2)$	$V_t(CO)$	$V_t(CH_4)$	$V_t(C_xH_y)$	$V_t(CO_2)$	$V_b(CH_4)$	$\frac{100V_b(CH_4)}{V_o(CH_4)}$	$\frac{100V_b(CH_4)}{V_o(A)}$	$\frac{V_o(CH_4)}{V_o(A)}$	
5A	3,72	3,85	32,18	0,08	19,17	6,56	2,84	x	5,90	0,96	24,93	25,84	1,037	
6A	3,66	3,77	27,42	0,09	14,78	6,42	2,80	x	5,85	0,97	25,73	26,48	1,039	
7A	3,73	3,59	18,14	0,12	5,92	6,26	2,77	x	5,56	0,96	26,73	25,74	0,963	
8A	3,90	3,85	9,95	0,24	0,02	5,55	3,54	0,14	4,57	0,31	8,05	7,96	0,989	
9A	3,91	3,65	5,40	0,16	0	4,86	4,53	0,36	2,82	—	—	—	0,933	
3C	3,85	3,93	0	0,04	0	3,57	7,12	0,68	1,32	—	—	—	1,022	

Une nouvelle série (Tableau IV) est formée d'expériences pour lesquelles P_o (CH_4) et P_o (O_2) étaient constantes et P_o (A) seule variable.

Le tableau V contient les résultats d'expériences effectuées en maintenant P_o (A) et P_o (O_2) constants et en faisant P_o (CH_4) variable. On voit par conséquent :

- 1) P_o (CH_4) et P_o (O_2) étant constants, V_b (CH_4) augmente en même temps que P_o (A);
- 2) P_o (O_2) et P_o (A) étant constants V_b (CH_4) augmente en même temps que P_o (CH_4).

Le tableau III a montré l'indépendance de la réaction vis-à-vis de la pression partielle en oxygène lorsque ce dernier est en excès. On peut dès lors se demander de quoi dépendent les rapports V_b (CH_4)/ V_o (CH_4) et V_b (CH_4)/ V_o (A). Ils dépendent uniquement de la valeur V_o (CH_4)/ V_o (A) comme le montrent les courbes 1 et 2.

Une autre constatation se dégage des tableaux IV et V, nous ne la signalons que pour mémoire en attendant de la confirmer plus rigoureusement : La différence V_r (CO) — V_o (A) = V_b (CO) représente la quantité de CO formé uniquement dans l'oxydation des radicaux CH_3 qui proviennent, soit du processus primaire de la photolyse de CH_3COCH_3 , soit du méthane par la réaction $CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$. En effet, l'examen des réactions écrites plus haut montre que le CO cétonique reste inaltéré. D'autre part, la somme V_b (CO) + V_r (CO_2) = V_b (C) doit représenter la quantité totale de radicaux formés durant la réaction et oxydés en CO ou en CO_2 . Par conséquent le rapport $100 V_b$ (CO)/ V_b (C) représente le pourcentage de radicaux dont l'oxydation s'est arrêtée au stade du CO. Ces radicaux ont donc été transformés en aldéhyde formique HCOH mais ce dernier a été décomposé en $H_2 + CO$ sans subir d'oxydation ultérieure (sauf naturellement l'hydrogène qui a été oxydé en H_2O au moment où il se trouvait sous forme d'atomes libres).

Il semble également que, en présence d'un excès d'oxygène, ce rapport ne dépende lui aussi que de la valeur de V_o (CH_4)/ V_o (A).

TABLEAU IV

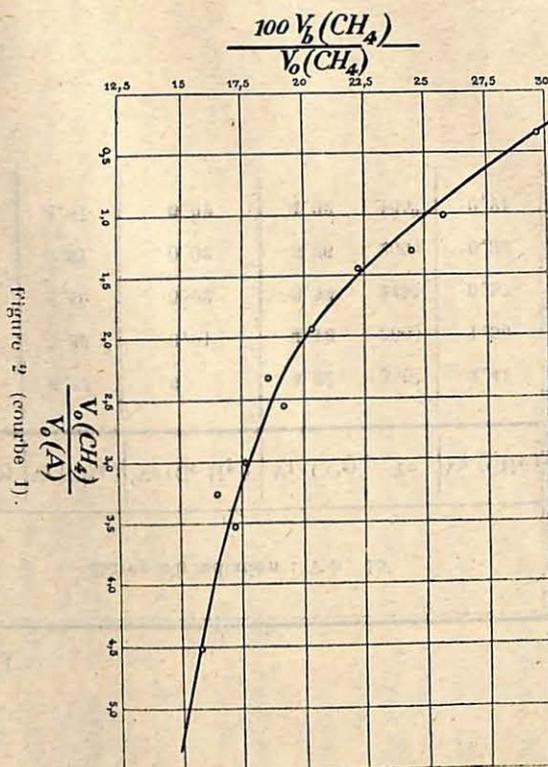
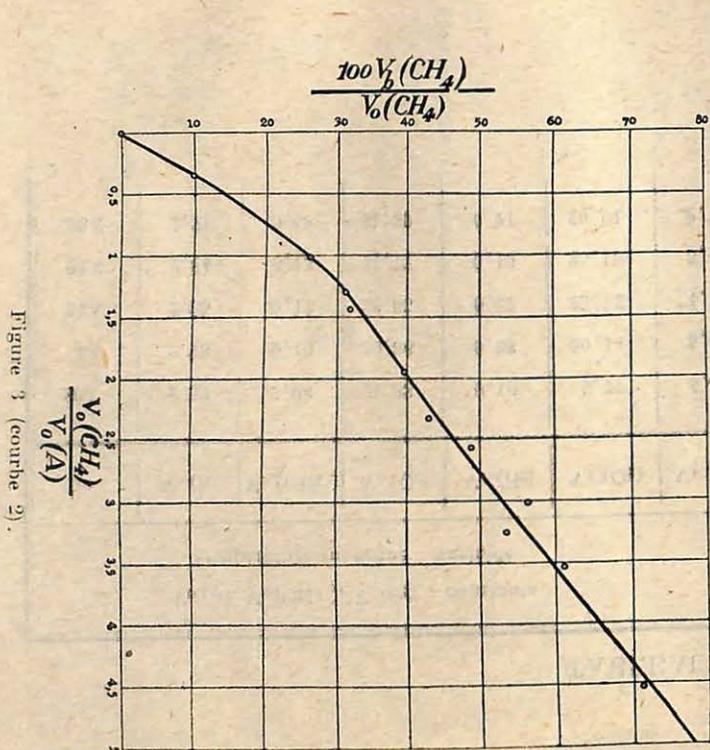
N°	Durée d'irradiation : 7 h 15'		V _o (A) : variable										
	V _o (CH ₄) et V _o (O ₂) : constants		Température moyenne : 310°										
	V _o (A)	V _o (CH ₄)	V _o (O ₂)	V _r (H ₂)	V _r (O ₂)	V _r (CO)	V _r (CH ₄)	V _r (C _x H _y)	V _r (CO ₂)	V _b (CH ₄)	$\frac{100V_b(CH_4)}{V_o(CH_4)}$	$\frac{100V_b(CH_4)}{V_o(A)}$	$\frac{V_o(CH_4)}{V_o(A)}$
1 C													
10 A	2,07	9,36	31,92	0,08	23,68	4,50	7,88	0,01	3,63	1,48	15,82	71,61	4,526
2 A	2,78	9,10	30,86	0,08	20,14	5,88	7,60	0,01	4,12	1,50	16,49	53,88	3,268
11 A	3,80	8,87	31,70	0,10	17,99	7,35	7,23	0	5,99	1,64	18,49	43,15	2,333
12 A	6,35	9,17	32,01	0,15	9,87	11,02	7,11	x	9,43	2,06	22,47	32,45	1,444
13 A	7,09	9,23	31,63	0,16	6,62	11,83	6,98	x	10,89	2,25	24,37	31,72	1,302

le mélange CH₄ + O₂ irradié est absolument inerte

TABLEAU V

Durée d'irradiation : 7 h. 15'		Vo (CH ₄) - variable												
Vo (A) et Vo (O ₂) : constants		Température moyenne : 310°												
No	Vo(A)	Vo(CH ₄)	Vo(O ₂)	Vf(H ₂)	Vf(O ₂)	Vf(CO)	Vf(CH ₄)	Vf(C _x H _y)	Vf(CO ₂)	Vb(CH ₄)	$\frac{100V_b(CH_4)}{V_o(CH_4)}$	$\frac{100V_b(CH_4)}{V_o(A)}$	$\frac{V_o(CH_4)}{V_o(A)}$	
4C	3,52	0	27,13	0,07	15,81	5,58	0,02	0,10	5,58	0	0	0	0	
14A	3,61	1,25	27,16	0,07	15,72	5,83	0,88		5,49	0,37	29,66	10,24	0,345	
6A	3,66	3,77	27,42	0,09	14,78	6,42	2,80	x	5,85	0,97	25,73	26,43	1,029	
15A	3,49	6,83	27,06	0,10	14,10	6,91	5,44	0,03	5,57	1,39	20,34	39,85	1,959	
16A	3,61	9,29	27,09	0,11	13,82	7,14	7,51	x	5,29	1,73	19,16	49,27	2,571	
17A	3,82	11,48	27,09	0,11	12,99	7,57	9,45	x	5,33	2,03	17,68	53,20	3,010	
18A	3,90	13,79	27,17	0,11	12,43	7,82	11,40	0,03	5,43	2,39	17,33	61,31	3,538	

ANNALES DES MINES DE BELGIQUE



INSTITUT NATIONAL DES MINES, A FRANKRIJES

TABLEAU VI

No	Durée d'irradiation : 7 h. 15'										
	$V_0(A)$	$V_0(CH_4)$	$V_0(O_2)$	$V_f(H_2)$	$V_f(O_2)$	$V_f(CO)$	$V_f(CH_4)$	$V_f(C_xH_y)$	$V_f(CO_2)$	T_0	$V_b(CH_4)$
20A	2,52	9,08	31,38	0,10	9,77	6,35	6,67	0	4,22	350°	2,41
2A	2,78	9,10	30,86	0,08	20,14	5,88	7,60	0,01	4,12	300°	1,50
21A	2,95	9,17	32,05	0,13	23,72	4,71	8,50	0,02	3,38	245°	0,57
22A	2,84	9,13	31,77	0,16	25,15	3,44	8,81	0,02	3,26	200°	0,32
23A	2,71	9,18	31,39	0,21	25,01	2,77	8,97	0,02	4,02	165°	0,21

$V_0(A), V_0(CH_4), V_0(O_2)$: constants
Température moyenne : variable

Pour finir, il reste une dernière série d'expériences (Tableau VI) où nous avons maintenu $P_0(A)$, $P_0(CH_4)$ et $P_0(O_2)$ constant en faisant varier la température moyenne de 165° à 350°.

Les quantités de méthane brûlé sont très faibles pour les expériences 21, 22 et 23A et par conséquent sont entachées d'une erreur relative plus grande que pour les expériences 20 et 2A. Nous ne voulons même pas affirmer catégoriquement qu'il y ait eu réellement combustion de méthane en dessous de 245°.

D'une façon tout à fait générale, la vitesse de la réaction d'oxydation du méthane est une fonction des pressions initiales en CH_4 , CH_3 , $COCH_3$ et O_2 et de la température T .

Les expériences comprises dans le tableau VI ayant été faites dans des conditions initiales pratiquement identiques où seule la température a varié, on peut dire que la vitesse de la réaction a été une fonction d'une seule variable, la température. La quantité de méthane disparue au cours de ces expériences est proportionnelle à la vitesse, approximativement bien entendu, de la réaction puisque le temps d'irradiation et les conditions initiales étaient identiques.

Or la vitesse dépend de la température par la relation :

$$\text{Vitesse réactionnelle} = V_{it} = K e^{-\frac{E}{RT}}$$

où E est l'énergie d'activation globale de la réaction de photooxydation sensibilisée du méthane :

K = constante;

R = constante des gaz parfaits = 2 calories;

e = base des logarithmes népériens;

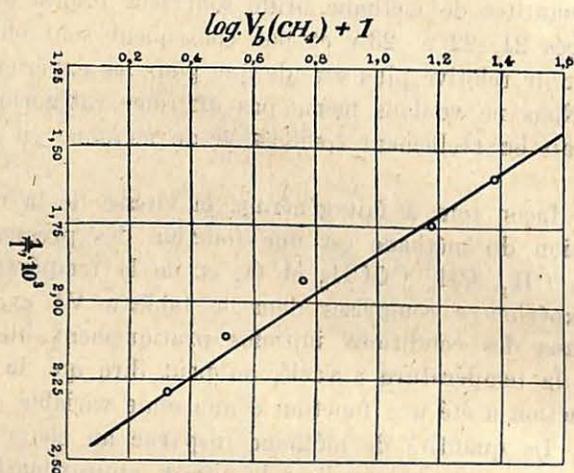
T' = température absolue de l'expérience.

On a donc :

$$K' V_b(CH_4) = K e^{-\frac{E}{RT'}}$$

$$\log V_b(CH_4) = \text{Cst} - \frac{E \log e}{RT'}$$

Si on calcule $\log V_b(\text{CH}_4)$ pour chacune des expériences du tableau VI et qu'on les place comme ordonnées d'une courbe dont les abscisses sont $1/T'$, on doit obtenir une droite (courbe 3).



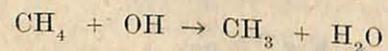
(Figure 4 (courbe 3).)

La tangente de l'angle formé par cette droite et l'axe des abscisses est égale à
$$\frac{E \log e}{R}$$

On peut donc en déduire la valeur de E .

On obtient ainsi une valeur de 8,5 K calories environ qui représente du moins l'ordre de grandeur de la valeur de l'énergie d'activation de la réaction globale de photooxydation sensibilisée du méthane.

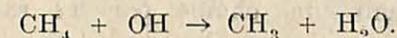
Nous avons vu au début de l'exposé de nos résultats que la réaction :



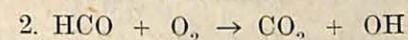
doit nécessairement avoir lieu pour qu'il y ait attaque du méthane; cette réaction est celle qui possède vraisemblablement l'énergie d'activation la plus élevée pour ce qui concerne l'ensemble des réactions de la chaîne d'oxydation du

méthane (les autres ont probablement une énergie d'activation très faible voisine de 0).

Par conséquent, on peut admettre provisoirement une valeur de 8,5 K cal. environ comme énergie d'activation de la réaction :



Nos données expérimentales permettent même de calculer approximativement les énergies d'activation des autres réactions de la chaîne, c'est-à-dire des réactions :



En effet, prenons les séries d'expériences des tableaux VI et II et calculons-y la valeur $V_o(\text{O}_2) - V_r(\text{O}_2)$ que nous désignons par $V_b(\text{O}_2)$; elle exprime la quantité d'oxygène utilisée pendant la réaction.

Etant donné que dans chaque série les conditions initiales étaient identiques, on peut dire que pour chacune d'elle la valeur $V_b(\text{O}_2)$ représente la vitesse de la réaction de fixation de l'oxygène, qui n'a pu se faire que par l'une des réactions $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ ou $\text{HCO} + \text{O}_2$. Par conséquent, ici également les valeurs de $\log V_b(\text{O}_2)$ en fonction de $1/T'$ pour chaque série d'expérience, nous permet de calculer approximativement l'énergie d'activation des réactions 1 et 2 par la méthode qui vient d'être exposée.

On obtient ainsi une valeur de $1,5 \pm 0,5$ kcal. Effectivement, on voit qu'il s'agit de deux réactions à très faible énergie d'activation.

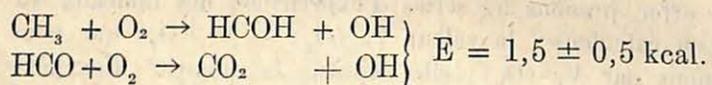
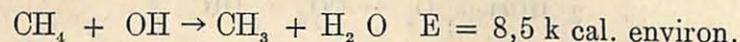
CONCLUSIONS.

1. — En soumettant un mélange d'acétone, d'oxygène et de méthane à l'action des rayons ultra-violet, il se produit une combustion photosensibilisée du méthane entre les limites de températures 160° et 350° . On a vérifié l'absence de réaction dans le mélange irradié $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ sans acétone jusqu'à la température de 350° .

2. — Les gaz produits pendant la réaction ont été analysés complètement ou point de vue formation de H_2 , CO , CH_4 (résiduel), $C_x H_y$ (éventuellement) et CO_2 .

3. — La réaction semble se conformer à un schéma faisant intervenir une chaîne par les radicaux CH_3 , OH et HCO .

4. — L'examen des résultats au point de vue cinétique chimique permet de calculer approximativement l'énergie d'activation des réactions suivantes (réactions formant les maillons des chaînes) :



5. — Les recherches requises pour l'établissement des différents points du mécanisme proposé seront poursuivies dans le but de pouvoir entamer l'étude des substances inhibitrices capables d'empêcher la propagation des chaînes et donc d'empêcher l'inflammation du méthane.

Nous tenons à exprimer ici toute notre gratitude au Fonds National de la Recherche Scientifique dont le subside accordé à l'Institut National des Mines (Département Recherches Scientifiques) permettra la poursuite de ces recherches.

Comment passer du bois au fer dans nos mines

PAR

Alexandre DUFRASNE,

Directeur-Gérant des Charbonnages de Winterslag.

Le remplacement du bois par le fer, dans nos mines, est-il désirable, et est-il possible? Tel est l'objet de cette étude.

* * *

Il ne peut être désirable que s'il apporte plus de sécurité, tout en étant plus économique. Nous verrons, par la suite, que ces deux conditions ont été largement réalisées aux Charbonnages de Winterslag, où, depuis près de trois ans, le soutènement en fer est total, à part quelques « relaves » de garnissage, seul vestige d'un régime que nous considérons comme révolu.

* * *

Nous pouvons donc passer à la seconde question : est-il possible, et surtout possible dans tous les cas?

* * *

Comme nous avons réalisé le nouveau régime dans des plateaux, la logique nous impose des réserves au sujet des dressants, ce qui ne veut pas dire que nous considérons impossible le changement de régime dans les fortes pentes. Nous estimons seulement qu'il y a lieu de commencer par les endroits les plus faciles, et que l'accoutumance permettra vraisemblablement de passer ensuite dans les forts pendages.

* * *