

# Inflammation des mélanges grisouteux par contact avec une source étrangère

Note de Ad. VAN TIGGELEN,

Docteur en Sciences chimiques, attaché à l'Institut.

La théorie relativement récente des réactions en chaînes a fait progresser énormément l'étude des réactions d'inflammation et d'explosion de mélanges gazeux. Elle permet de se représenter le mécanisme chimique de ces réactions, du moins lorsqu'elles se passent d'une façon homogène, c'est-à-dire lorsque toute la masse gazeuse, réalisant certaines conditions de pression et de concentration, est portée soit à une température un peu inférieure à la température d'inflammation (mécanisme de combustion lente), soit à une température égale ou supérieure (combustion vive).

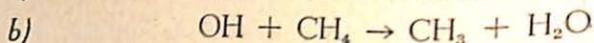
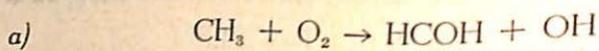
On ne sait pratiquement encore rien sur le mécanisme chimique au moment même de l'inflammation provoquée par une source étrangère : étincelle, flamme, filament incandescent, etc. Il doit cependant exister certaines conditions minima réalisées par la source pour que son contact avec un mélange explosif, maintenu à la température ordinaire, provoque l'inflammation. Il est évident que celle-ci est due à un échauffement local du mélange au-dessus de la température d'inflammation.

Manifestement, la détermination des dimensions minima de cette source présente un intérêt primordial pour des problèmes tels que la prévention des explosions de grisou dans la mine. Il ne fait aucun doute que cette dimension dépendra en premier lieu de certaines lois physiques telles que : nature de la source, conductivité thermique du mélange, convection, etc. Cependant, il faut admettre que certaines conditions d'ordre purement chimique devront se trouver réalisées.

La suite de cette note est un essai de déduction de ces conditions et il convient tout d'abord de rappeler brièvement ce que nous admettons être le processus de la réaction. Pour une meilleure compréhension de ce rappel, nous renvoyons à nos publications antérieures sur la combustion du méthane considérée comme une réaction en

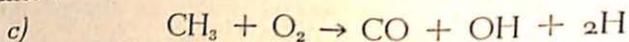
chaîne (1). Il nous est évidemment impossible d'exposer ici dans toute son extension nécessaire la théorie des réactions en chaînes et nous renvoyons au traité de Seménoff (2) pour tous les développements que nous n'explicitons pas ici.

Ecrivons les deux réactions qui assurent la propagation de la chaîne dans l'oxydation du méthane :



A ces réactions, il faut nécessairement en ajouter une nouvelle qui permet le branchement des chaînes, condition nécessaire pour expliquer l'allure explosive que peut prendre la réaction globale.

Nous supposons que cette réaction de branchement sera la suivante :



Cette réaction fait donc apparaître deux centres actifs supplémentaires (deux atomes H), qui se transforment d'ailleurs très rapidement en deux radicaux OH par l'action de l'oxygène. Nous justifierons ultérieurement cette réaction à propos du retard à l'inflammation.

La réaction *b)* a été étudiée antérieurement et nous avons trouvé qu'elle nécessite une énergie d'activation égale à 8.500 calories; sa vitesse s'exprimera donc par :

$$V_b = K_b (\text{CH}_4) (\text{OH}) e^{-(8500/RT)}$$

T étant la température à laquelle elle se produit.

La réaction *a)* se produit à chaque collision (énergie d'activation nulle); sa vitesse est :

$$V_a = k_a (\text{O}_2) (\text{CH}_3)$$

La réaction *c)*, au contraire, exige une énergie d'activation égale à 82.000 calories (ce qui montre que cette réaction n'est possible qu'à température élevée); sa vitesse est :

$$V_c = k_c (\text{O}_2) (\text{CH}_3) e^{-(82000/RT)}$$

Les symboles  $(\text{O}_2)$ ,  $(\text{CH}_4)$ ,  $(\text{CH}_3)$  et  $(\text{OH})$  désignant les pres-

(1) *Annales des Mines de Belgique*, T. 42 (1941), p. 773; T. 43 (1942), p. 117.

(2) N. SEMENOFF. — *Chemical Kinetics and Chains Reactions*. Oxford, Clarendon Press, 1935.

sions partielles des constituants  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3$  et  $OH$  au sein du mélange en réaction;  $p$  désignera la pression totale.

Ces quelques données suffisent pour la compréhension des déductions que nous allons en tirer.

1. — *Calcul théorique de  $\tau$  : le retard à l'inflammation.*

Considérons un mélange inflammable  $CH_4$  + air maintenu à une température et à une pression telle qu'il se trouve dans les conditions requises pour l'inflammation. Dans ce cas, la théorie des réactions en chaînes montre que la vitesse de la réaction atteindra très rapidement une valeur énorme (pratiquement infinie comparativement à la vitesse des réactions ordinaires) à cause du branchement continu des chaînes se développant au sein du mélange.

Cependant, cette grande vitesse ne s'établira qu'après un certain temps variable suivant les conditions expérimentales de température, pression et concentration et appelé « période d'induction » ou « retard à l'inflammation »  $\tau$ . Dans la théorie des réactions en chaîne, on explique ce retard comme étant dû au fait qu'une chaîne isolée exige un certain temps pour se développer jusqu'à une réaction de branchement.

Nous allons maintenant montrer comment cette période d'induction peut dépendre des variables chimiques du système, c'est-à-dire de la température, pression et concentration.

Supposons qu'on puisse observer un centre actif  $CH_3$  pris au hasard dans le mélange en réaction et voyons ce qui se passe lorsque ce radical  $CH_3$  parcourt une distance linéaire égale à  $x$ .

La théorie cinétique des gaz permet de calculer le nombre  $Z$  de collisions que subit une molécule quelconque se déplaçant linéairement d'une distance  $x$  dans un gaz :

$$Z = \frac{3 \pi x^2}{4 \lambda^2}$$

$\lambda$  étant le libre parcours moyen dans le gaz à une température et une pression déterminées.

$Z$  sera donc le nombre de collisions subies par le radical  $CH_3$ .

Parmi ces chocs, certains permettent la réaction de branchement  $CH_3 + O_2 \rightarrow CO + OH + 2H$ ; ces chocs particuliers se produisent avec une probabilité égale à  $P$ .

Par conséquent, si on représente par  $\nu$  le nombre de fois que la chaîne sera branchée pendant que le centre actif parcourt la distance  $x$ , on a :

$$\nu = \frac{3 \pi x^2}{4 \lambda^2} P$$

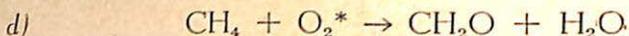
Déterminons maintenant la probabilité  $P$  :

La réaction *c)* n'est possible qu'à deux conditions : elle doit se produire avec une molécule d'oxygène et avec une molécule possédant une énergie au moins égale à 82.000 calories par mole.

Dès lors, la probabilité d'une réaction individuelle de branchement par action d'une molécule ainsi activée d'oxygène avec un radical  $\text{CH}_3$  est égale à :

$$P_b = \frac{(\text{O}_2)}{p} e^{-(82000/\text{RT})}$$

Il est clair que le produit  $[(\text{O}_2)/p] e^{-(82000/\text{RT})}$  est aussi égal à la pression partielle relative des molécules d'oxygène porteur d'une énergie au moins égale à l'énergie d'activation de 82.000 calories par mole. Désignons par  $\text{O}_2^*$  ces molécules; ces molécules sont excessivement réactionnelles et pourront par exemple réagir très facilement avec une molécule ordinaire de méthane :



La légitimation de cette réaction nous sera montrée plus loin par le fait qu'elle nous permettra de déduire une valeur de  $\tau$  qui varie avec la concentration en méthane conformément à l'expérience.

Le rôle de cette réaction *d)* est de réduire la concentration des molécules  $\text{O}_2^*$  dont la pression partielle relative deviendra :

$$\frac{(\text{O}_2)}{p} \frac{p}{(\text{CH}_4)} e^{-(82000/\text{RT})}$$

et la probabilité  $P$  devient finalement :

$$P = \frac{(\text{O}_2)}{(\text{CH}_4)} e^{-(82000/\text{RT})} \quad (1)$$

ce qui donne :

$$\nu = \frac{3 \pi x^2}{4 \lambda^2} \frac{(\text{O}_2)}{(\text{CH}_4)} e^{-(82000/\text{RT})}$$

Si on fait  $v = 1$ , cela veut dire que le centre actif  $\text{CH}_3$  parcourt une distance  $x$  telle qu'il se produit sur ce parcours une seule réaction de branchement; cette condition s'écrira :

$$\frac{5 \pi x^2}{4 \lambda^2} = \frac{(\text{CH}_4)}{(\text{O}_2)} e^{82000/RT}$$

Il est clair maintenant que le temps  $\delta$ , pour qu'une chaîne se développe jusqu'à la première réaction de branchement, sera le temps nécessaire pour que le centre actif franchisse la distance  $x$ ; par conséquent :

$$\delta = \frac{5 \pi x^2}{4 \lambda^2} \theta$$

$5 \pi x^2 / 4 \lambda^2 =$  nombre total de chocs moléculaires subis par  $\text{CH}_3$  parcourant la distance linéaire  $x$ ;

$\theta = \lambda / c =$  temps s'écoulant entre deux chocs moléculaires quelconques;  $c$  étant la vitesse de translation des molécules, cette vitesse ne diffère que très peu de la vitesse quadratique moyenne.

Comme il y a plusieurs chaînes qui se développent simultanément dans le gaz et cela pendant un certain temps avant que la vitesse de réaction devienne pratiquement infinie, on peut écrire :

$$\tau = K\delta = K \frac{5 \pi x^2}{4 \lambda^2} \theta = K \frac{\lambda}{c} \frac{(\text{CH}_4)}{(\text{O}_2)} e^{82000/RT} \quad (2)$$

La formule 2 peut encore être déduite d'une autre manière. La théorie des réactions en chaînes branchées montre que la vitesse d'une réaction, lorsque le branchement des chaînes l'emporte sur la rupture (régime d'inflammation), s'exprime par :

$$V = A e^{\phi t}$$

On voit que la vitesse croît très rapidement avec le temps  $t$ , et après un temps  $t = \tau$  (retard à l'inflammation), la vitesse sera pratiquement infinie (inflammation). Il suffit pour cela que  $\phi t$  soit égal à une certaine constante  $K'$ .

Or :

$$\phi = f - a$$

où on a respectivement :

$f$  = nombre de nouveaux centres actifs formés par unité de temps pour les réactions de branchement à partir d'un centre actif quelconque présent dans le gaz;

$g$  = nombre de centres actifs détruits par unité de temps par les réactions de rupture de chaîne et rapporté au nombre total de centres actifs présent au sein du gaz.

Lorsqu'on se trouve dans les conditions requises pour que l'inflammation soit possible, on peut négliger  $g$  à côté de  $f$  et il reste :

$$\phi = f$$

Or, nous venons de voir qu'en un temps  $(\lambda/c)(3\pi x^2/4\lambda^2)$ , un centre actif crée deux nouveaux centres par branchement (réaction  $c$ ). Par conséquent :

$$\phi = f = \frac{2}{\frac{\lambda}{c} \frac{3\pi x^2}{4\lambda^2}}$$

et enfin :

$$\tau = \frac{K'}{\phi} = \frac{K'}{2} \frac{\lambda}{c} \frac{3\pi x^2}{4\lambda^2}$$

Cette équation est bien équivalente à l'expression (2); il suffit de faire  $K = K'/2$ .

La formule que nous obtenons ainsi tout à fait théoriquement pour  $\tau$  se conforme assez bien à ce que l'on sait expérimentalement sur le retard à l'inflammation (voir traité de Semenoff).

1. Variation de  $\tau$  avec la température. — Si  $\lambda$  et  $c$  varient avec  $T$ , cette variation est peu importante comparativement à l'influence du facteur  $e^{82000/RT}$ . La variation de  $\tau$  suivant ce terme a été trouvée expérimentalement (1).

2. Variation de  $\tau$  avec la pression. — Le facteur  $(\text{CH}_4)/(\text{O}_2)$  n'a pas de dimensions, seul  $\lambda$  varie comme l'inverse de la pression; ce qui nous donne une variation de  $\tau$  comme  $1/p$  au lieu de  $1/p^{1.8}$  observé. Il est à remarquer cependant que les variations en fonction de  $p$  sont assez difficiles à établir expérimentalement, car elles sem-

(1) NEUMANN et EGOROW. — *Phys. Zts. Sowjeunion*, I, p. 536 (1932). — DIXON, HIGGINS ET HARWOOD. — *Trans. Farad. Soc.*, 22, p. 267 (1926). — MASON et WHEELER. — *J. Chem. Soc.*, 125, p. 1869 (1924).

blent dépendre de facteurs très variables, par exemple la nature du récipient où se fait la réaction (1).

5. Variation de  $\tau$  avec la concentration en  $\text{CH}_4$ . — Expérimentalement, on a trouvé une variation de  $\tau$  à peu près proportionnelle à  $(\text{CH}_4)/(\text{O}_2)$  (1).

II. — *Calcul de  $d$  : dimension minimum d'une source étrangère d'inflammation.*

Afin de fixer les idées, nous supposerons que la source étrangère d'inflammation est constituée par un filament chauffé électriquement et maintenu dans une atmosphère non confinée formée d'un mélange inflammable de méthane et d'air.

Si le diamètre  $d$  du filament est suffisamment petit, inférieur par exemple au  $1/10$  mm., on doit admettre que son refroidissement par l'atmosphère ambiante n'obéit plus aux lois ordinaires de la transmission de la chaleur.

Cherchons maintenant à nous imaginer ce qui se passe au voisinage de ce filament et comment se produit son refroidissement.

Les molécules venant heurter le filament sont réémises avec une vitesse fortement accrue; cet accroissement de vitesse correspond à l'énergie prélevée sur le filament; cependant, elles ne garderont pas très longtemps cette vitesse élevée, par suite de chocs qui se produisent déjà après un parcours de  $5 \cdot 10^{-6}$  cm. ( $5 \cdot 10^{-6} = \lambda$  libre parcours moyen dans le gaz ambiant); leur vitesse sera très rapidement dissipée et répartie uniformément sur des molécules qui sont situées à une distance de quelques  $\lambda$  du filament. Celles-ci, étant donné que l'atmosphère entourant le fil n'est pas confinée, disparaîtront très rapidement noyées dans la masse assez rapprochée du fil où se trouve réalisée la distribution Maxwellienne des vitesses pour les conditions ordinaires de température et pression. On admet généralement qu'il faut environ  $10^4$  à  $10^5$  chocs pour qu'une molécule perde complètement l'énergie qu'elle pouvait posséder accidentellement.

Cette image revient à dire que le filament est entouré d'une gaine dont la profondeur sera du même ordre de grandeur que le diamètre du fil et où les molécules seront « thermiquement » fort agitées à tel point que, dans cette région, il peut même se produire des écarts à la distribution de Maxwell-Boltzmann.

(1) Références citées au bas de la page précédente.

Au delà de cette région de profondeur voisine de  $d$  (probablement même inférieure à  $d$ ), nous aurons une atmosphère assez semblable au gaz éloigné du fil en ce qui concerne la température et la pression. Cette image explique le fait expérimental du refroidissement relativement beaucoup plus rapide pour un filament dont le diamètre est inférieur à certaine limite.

Pour résumer, nous dirons ceci :

Soit un filament très mince de diamètre  $d$  maintenu à une température  $T$  supérieure à la température d'inflammation d'un mélange inflammable au sein duquel il se trouve placé : il se formera autour de lui une gaine où la température sera très voisine de  $T$  et dont la profondeur atteint une valeur voisine de  $d$ . Au delà de cette zone, la température sera fortement réduite et en tout cas inférieure à la température d'inflammation.

Il s'ensuit immédiatement que l'inflammation ne pourra naître que dans cette zone et de là se propager dans toute la masse.

On voit de suite qu'il suffira de déterminer la profondeur minimum de cette zone pour établir en même temps le diamètre minimum du fil en dessous duquel il est incapable de déclencher l'inflammation. Au contact du filament et au sein de cette zone gazeuse, des centres actifs  $\text{CH}_3$  sont formés et, avant de sortir de la « gaine chaude », ils parcourent une distance maximum égale à  $d$ . Au delà, ils disparaîtront sans donner naissance à des chaînes branchées, puisque les conditions d'inflammabilité ne sont plus réalisées à partir d'une distance  $d$  du filament. Soit  $n$  le nombre de centres actifs qui sont ainsi continuellement présents dans la zone  $d$ .

La réaction  $c$  fait apparaître deux nouveaux centres actifs; par conséquent, il suffit que  $n/2$  des  $n$  centres puissent donner lieu à une réaction de branchement durant leur séjour dans la gaine  $d$ , pour que le nombre de centres actifs s'accroisse, c'est-à-dire que le branchement soit effectif.

Nous avons vu que la probabilité de branchement est donné par :

$$P = \frac{(\text{O}_2)}{(\text{CH}_4)} e^{-(82000/\text{RT})}$$

La probabilité de l'événement inverse est donc :

$$P_1 = 1 - \frac{(\text{O}_2)}{(\text{CH}_4)} e^{-(82000/\text{RT})}$$

Il est clair que  $P$  est incomparablement plus petit que  $P_1$ .

Le calcul des probabilités traite le problème que nous envisageons ici et dit :

Imaginons une série de  $n$  épreuves donnant lieu à deux alternations de probabilité  $P$  et  $P_1 = 1 - P$ ; dans ce cas, la probabilité que  $n/2$  épreuves fournissent l'une des deux alternatives s'exprime par :

$$P_{n/2} = P^{n/2} P_1^{n/2}$$

Par conséquent, la probabilité que  $n/2$  des  $n$  centres puisse donner lieu à une réaction de branchement sera :

$$P_{n/2} = \left[ \frac{(O_2)}{(CH_4)} e^{-(82000/RT)} \right]^{n/2} \left[ 1 - \frac{(O_2)}{(CH_4)} e^{-(82000/RT)} \right]^{n/2}$$

On peut négliger  $(O_2)/(CH_4) e^{-(82000/RT)}$  à côté de 1 et il vient :

$$P_{n/2} = \left[ \frac{(O_2)}{(CH_4)} e^{-(82000/RT)} \right]^{n/2}$$

Désignons maintenant par  $P_{1/2}$  la « probabilité d'un demi-événement de branchement », c'est-à-dire la probabilité pour que le branchement d'un centre actif considéré isolément soit tel que, globalement, il se produit un branchement sur deux lorsqu'on considère tous les centres actifs présents dans le gaz contenu dans la région  $d$ .

Il est évident que :

$$P_{1/2} = \sqrt[n]{P_{n/2}} = \left[ \frac{(O_2)}{(CH_4)} \right]^{1/2} e^{-(41000/RT)}$$

Voyons maintenant à quelle condition la distance  $d$  sera telle que les centres actifs en la parcourant donneront tous ensemble un bilan tel que le branchement sera en boni. Nous avons déjà vu, à propos du calcul de  $\tau$ , que  $3 \pi d^2 / 4 \lambda^2$  représente le nombre de chocs moléculaires subi par une molécule se déplaçant linéairement d'une distance  $d$ . Dès lors :

$$\frac{3 \pi d^2}{4 \lambda^2} \left[ \frac{(O_2)}{(CH_4)} \right]^{1/2} e^{-(41000/RT)} = \nu'$$

$\nu'$  étant donc le nombre de fois que le « demi-événement de branchement » peut se produire pour un centre actif pris isolément.

Si on fait  $\nu' = 1$ , cela veut dire que  $d$  permettra tout juste que le bilan du branchement (considéré relativement à tous les centres)

soit en boni. On obtient ainsi une valeur minimum pour  $d$  en dessous de laquelle il est impossible pour la réaction de passer au régime des chaînes branchées, c'est-à-dire au régime de la déflagration.

On obtient ainsi directement :

$$d^2 = \frac{4 \lambda^2}{3 \pi} \left[ \frac{(\text{CH}_4)}{(\text{O}_2)} \right]^{1/2} e^{41000/RT} \quad (3)$$

Cette formule permet de calculer  $d$ ; si le diamètre du filament est inférieur à  $d$ , il sera incapable d'enflammer le mélange explosif dans lequel il est placé.

Nous ferons une application de cette équation dans le dernier paragraphe de cette note et nous verrons que nous arriverons ainsi à une dimension conforme à ce que des recherches expérimentales ont montré.

En combinant les équations 2 et 3, on obtient une nouvelle expression de  $d$  montrant la dépendance vis-à-vis de  $\tau$  :

$$d^2 = \frac{4 \lambda^{1.5}}{3 \pi} \sqrt{\frac{c \tau}{K}}$$

Cette expression montre que  $d$  varie comme  $\tau^{1/4}$ .

Il est évident que les valeurs de  $\tau$ ,  $\lambda$  et  $c$  sont celles qui sont réalisées dans la région  $d$ .

### III. — Application pratique : essai de calcul du diamètre maximum d'un filament de lampe de mine.

Théoriquement, la formule (3) permet de calculer  $d$  et d'assigner la valeur  $d$  comme diamètre que le filament d'une lampe à incandescence ne peut atteindre si on veut empêcher l'inflammation du mélange méthane plus air.

Pratiquement, le calcul ne saurait être qu'approximatif; en effet, il faut attribuer à  $\lambda$  et  $T$  des valeurs bien déterminées, mais qu'il est impossible d'apprécier, puisqu'il s'agit des conditions réalisées au voisinage immédiat du filament.

Quoi qu'il en soit, on peut se placer dans des conditions limites en supposant que la gaine de profondeur  $d$  entourant le filament se trouve à une température  $T$  égale à celle du filament. Nous obtiendrons ainsi une valeur pour  $d$  qui est certainement inférieure à la réalité.

Prenons par exemple le cas d'un filament chauffé à  $1.500^{\circ}\text{C}$  :

$$\lambda = 5 \times 10^{-6} \frac{1773}{273} = 3,25 \times 10^{-5}$$

$$T = 273^{\circ} + 1500^{\circ} = 1773^{\circ}$$

$$e^{41000/RT} = e^{41000/3546} = 1,05 \times 10^5$$

Prenons un mélange contenant 9,5 % de  $\text{CH}_4$  dans l'air, c'est-à-dire 19 % de  $\text{O}_2$ , ce qui donne :

$$\left[ \frac{(\text{CH}_4)}{(\text{O}_2)} \right]^{1/2} = \sqrt{\frac{9,5}{19}} = 7,07 \times 10^{-1}$$

Et il vient finalement :

$$d^2 = \frac{4 \times (3,25)^2 \times 10^{-10} \times 7,07 \times 10^{-1} \times 1,05 \times 10^5}{5 \times 3,14}$$

$$d^2 = 5,55 \times 10^{-5}$$

$$d = 5,77 \times 10^{-3} \text{ cm.}$$

La valeur que nous obtenons ainsi ( $d \cong 5,77 \times 10^{-3} \text{ cm.}$ ) est à rapprocher des résultats d'expériences conduites au « Safety in Mines Research Board », en Angleterre, il y a quelques années. Il apparaissait que des filaments en platine dont le diamètre est inférieur à 0,01 cm. pourraient ne pas enflammer les mélanges grisouteux (1).

Il est intéressant de calculer le nombre de collisions que subit une molécule quelconque parcourant la distance  $d$ ; ce nombre est égal à :

$$Z = \frac{3 \pi d^2}{4 \lambda^2} = \frac{3 \times 3,14 \times 5,55 \times 10^{-5}}{4 \times (3,25)^2 \times 10^{-10}} = 7,424 \times 10^4$$

Nous obtenons ainsi un nombre de chocs qui n'est pas inférieur au nombre qui suffit à dissiper presque complètement l'énergie que pourrait porter en elle une molécule quelconque. On admet, en effet, qu'il faut environ  $10^4$  à  $10^5$  chocs pour qu'une molécule perde par collision l'énergie qu'elle pourrait posséder accidentellement. Si cette molécule est appelée à réagir avec un centre actif ou si elle est elle-

(1) J. FRIPIAT. — *Annales des Mines de Belgique*, ce même numéro. (Rapport de l'I. N. M., 1942).

même un centre actif, son énergie sera dissipée avant d'avoir franchi la distance  $d$ ; au delà, toute réaction sera donc impossible, à moins que les centres (ou les molécules activées) n'aient été régénérées endéans le parcours  $d$ , ce qui est exclu comme nous l'avons vu dans la déduction de  $d$ .

La formule (3) fournit, pour  $d$ , des valeurs dépendant uniquement de la température de la source (par  $\lambda$  et le facteur exponentiel) et du pourcentage en méthane du mélange grisouteux [par le facteur  $(\text{CH}_4)/(\text{O}_2)$ ]. Nous avons calculé toute une série de valeurs de  $d$  en prenant la température égale à 700, 1.000, 1.500, 2.000, 2.500 et 3.000° C successivement et en prenant la concentration en  $\text{CH}_4$  égale à 5, 7, 9,5, 12 et 14 %. On obtient ainsi un groupe de 30 valeurs de  $d$  réunies dans le tableau I destiné à montrer l'influence de la température et de la teneur en  $\text{CH}_4$ .

La figure 10 reprend la ligne 9,5 % du tableau et représente  $\log(d \times 10^4)$  en fonction de la température centigrade.

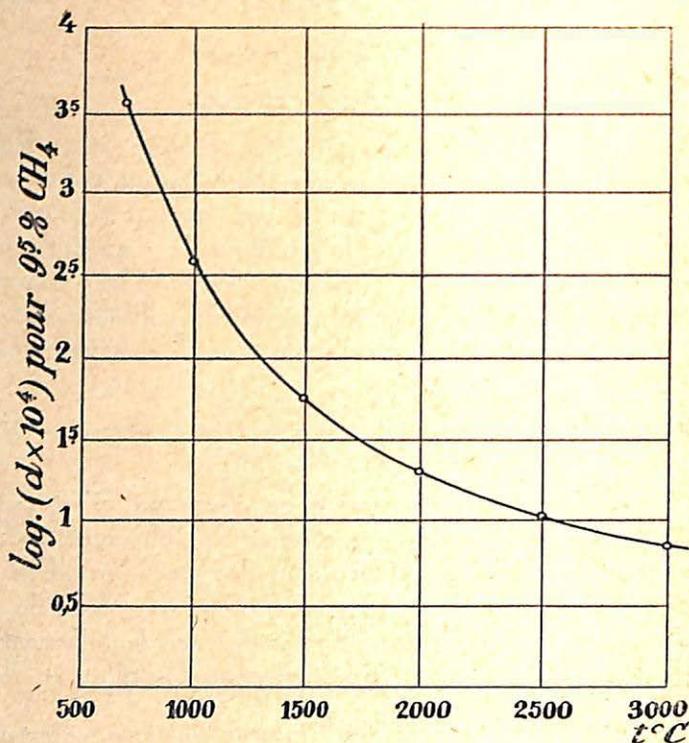


Fig. 10.

La figure 11 reprend les valeurs de la colonne 1.500° du même tableau et représente ( $d \times 10^3$ ) en fonction de la teneur en  $\text{CH}_4$ .

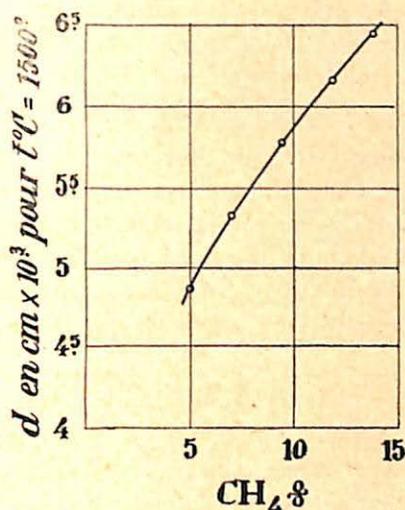


Fig. 11.

TABLEAU I

$t^\circ \text{ C}$	700°	1.000°	1.500°	2.000°	2.500°	3.000°
$\text{CH}_4 \%$						
5	$3.09 \times 10^{-1}$	$3.37 \times 10^{-2}$	$4.86 \times 10^{-3}$	$1.74 \times 10^{-3}$	$0.94 \times 10^{-3}$	$6.34 \times 10^{-4}$
7	$3.38 \times 10^{-1}$	$3.69 \times 10^{-2}$	$5.31 \times 10^{-3}$	$1.91 \times 10^{-3}$	$1.05 \times 10^{-3}$	$6.95 \times 10^{-4}$
9.5	$3.67 \times 10^{-1}$	$4.01 \times 10^{-2}$	$5.77 \times 10^{-3}$	$2.07 \times 10^{-3}$	$1.12 \times 10^{-3}$	$7.55 \times 10^{-4}$
12	$3.91 \times 10^{-1}$	$4.27 \times 10^{-2}$	$6.15 \times 10^{-3}$	$2.21 \times 10^{-3}$	$1.19 \times 10^{-3}$	$8.05 \times 10^{-4}$
14	$4.09 \times 10^{-1}$	$4.47 \times 10^{-2}$	$6.44 \times 10^{-3}$	$2.31 \times 10^{-3}$	$1.25 \times 10^{-3}$	$8.40 \times 10^{-4}$

### Conclusions.

1. Il semble possible en principe, à partir de la théorie des réactions en chaînes, de déduire certaines conditions purement chimiques pour fixer la dimension minimum d'une source étrangère d'inflammation introduite dans un mélange explosif de méthane et d'air maintenu à la température et la pression ordinaires.

2. Le retard à l'inflammation est un phénomène qui trouve une

explication simple dans la théorie des réactions en chaînes. La connaissance du mécanisme chimique de la réaction permet d'établir une équation où ce retard est exprimé en fonction des variables chimiques (température, pression et concentration). Après avoir posé un mécanisme chimique comme étant assez probable, on en déduit une expression du retard conforme aux données expérimentales.

3. En considérant le refroidissement d'un fil mince comme étant dû à des chocs moléculaires à sa surface et en appliquant le calcul des probabilités pour traiter le problème des chances de branchement d'une chaîne suivant le mécanisme chimique établi plus haut, on arrive à déduire une formule théorique pour le diamètre du filament d'une lampe en dessous duquel l'inflammation d'un mélange grisouteux, par suite du bris d'une ampoule de lampe de mine, serait impossible.

4. Une application pratique de la formule permet un calcul approché donnant un diamètre de  $5.77 \times 10^{-3}$  cm. pour un filament chauffé à  $1.500^{\circ}$  C et placé dans un mélange à 9.5 % de  $\text{CH}_4$  dans l'air. Ce résultat est assez conforme à des valeurs expérimentales qui semblent montrer qu'en dessous de 0,01 cm., l'inflammation est impossible avec un filament de platine.

5. Il convient de garder toute réserve quant à la valeur des hypothèses de départ qui, en somme, ne se justifient que par la conformité du résultat des calculs avec les données expérimentales fournies par les recherches pratiques sur le danger d'inflammation par filament de lampe électrique et sur la valeur du retard à l'inflammation. Néanmoins, on peut trouver dans ces considérations un encouragement sur la possibilité d'avoir des filaments absolument incapables d'enflammer un mélange de méthane et d'air.

A la suite de cette note théorique, rédigée conformément aux vues modernes de la cinétique chimique, nous exposerons ensuite des expériences diverses et leur interprétation, sur les filaments métalliques, par M. J. Fripiat, Ingénieur principal des Mines, attaché à l'Institut.

Les conclusions acquises en avril 1943 sont données également par M. J. Fripiat.