

ANNEXE III.

La cinétique de la combustion lente du méthane

par

M. VANPEE,

Docteur en Sciences Chimiques,
Attaché à l'Institut National des Mines.

(Recherche patronnée par l'I.R.S.I.A.)

I N T R O D U C T I O N

Jusqu'à présent, la combustion lente du méthane n'a fait l'objet que d'un nombre restreint de travaux expérimentaux; par contre, les publications théoriques relatives à ce sujet sont assez abondantes.

Parmi les auteurs ayant étudié le problème d'une façon expérimentale, il faut citer principalement BONE, PEASE, HINSHELWOOD, KOWALSKY et leurs collaborateurs.

Dans des travaux déjà anciens, BONE (1) porta surtout son attention sur les produits essentiels de la réaction : oxyde de carbone, anhydride carbonique, eau.

Ultérieurement, la formation de faibles quantités d'hydrogène, d'aldéhyde formique, d'alcool méthylique et d'autres composés plus lourds (peroxydes, etc.) fut également mise en évidence (2 et 3).

(1) Journ. of Chem. Soc., p. 535 (1902).

(2) Proc. Royal Soc., page 578 (1932).

(3) Coppens : Annales des Mines de Belgique, tome XLI, 1940, pp. 177 et suivantes.

PEASE et CHESEBRO (1) montrèrent que cette combustion fortement inhibée par les parois devait nécessairement relever d'un mécanisme en chaîne, sans doute homogène.

Les premiers travaux destinés à mettre en évidence les caractères cinétiques de la réaction furent entrepris par FORT et HINSHELWOOD (2). Ces derniers utilisèrent une méthode statique où le calcul de l'avancement de la réaction était basé sur l'augmentation de pression accompagnant la transformation ($2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O}$); ils purent ainsi observer une durée d'induction considérable suivie d'une période où la vitesse de combustion croît progressivement jusqu'à une valeur élevée restant sensiblement constante dans l'intervalle de temps nécessaire à consommer le deuxième tiers des réactifs. L'ordre de la réaction était compris entre 1 et 2 par rapport au méthane et entre 0 et 1 par rapport à l'oxygène.

BONE et ALLUN (3) confirmèrent ces constatations en montrant de plus que les mélanges réagissant les plus facilement sont ceux dont la composition est voisine de $3\text{CH}_4 + \text{O}_2$. Ils firent ressortir aussi l'influence sensibilisatrice de l'eau, de l'aldéhyde formique, du peroxyde d'azote, de l'iode et de l'alcool méthylique.

KOWALSKY, SADOWNIKOW et TSCHIRKOW (4) étudièrent ensuite la réaction à l'aide d'une méthode dynamique où les gaz étaient analysés immédiatement après passage à travers un tube chauffé à des températures variant entre 450 et 800°C. L'expérience montra que cette méthode en apparence plus rigoureuse que la précédente donnait cependant des résultats moins reproductibles et plus difficiles à interpréter.

Tous les expérimentateurs cités précédemment ont souvent repris leurs travaux. En général, ils attirent l'attention sur la

(1) Pease et Chesebro, Proc. Nat. Ac. Sci., tome 14, p. 472 (1928).

(2) Fort et Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. t. 127-A, p. 218; t. 129-A, p. 284 (1950).

(3) Proc. Roy. Soc. t. 134, p. 578 (1952).

J. A. Chem. Soc. t. A. 154, p. 578 (1951).

(4) Kowalsky, Sadownikow et Tschirkow, Phys. Zts. Sowjetunion, tome I, p. 451 (1952).

non-reproductibilité des résultats obtenus, défaut inhérent à la réaction.

Ces quelques recherches expérimentales servirent de base à plusieurs théories dont les principales sont dues à BONE, SEMENOFF, NORRISH, LEWIS et von ELBE.

Se basant sur le fait qu'on observe la formation de produits intermédiaires tels que l'aldéhyde formique, l'alcool méthylique et des peroxydes, BONE a proposé un schéma de réaction où le méthane passait successivement par ces différents stades d'oxydation avant de se transformer finalement en CO_2 . Cette conception se rattachait à la théorie générale de l'hydroxylation des hydrocarbures qui depuis la découverte relativement récente des réactions en chaînes a été abandonnée par la plupart des auteurs.

A partir des résultats expérimentaux de FORT et HINSHELWOOD, SEMENOFF (1) montra qu'au début de la période d'accélération, la vitesse de réaction croît exponentiellement en fonction du temps. Selon lui, ce fait doit être interprété par un processus en chaînes ramifiées dégénérant au fur et à mesure que les réactifs se consomment.

Enfin, les mécanismes adoptés respectivement par NORRISH (2) et von ELBE et LEWIS (3) ne diffèrent l'un de l'autre que par la nature des réactions intervenant dans la chaîne d'oxydation. Ils supposent tous deux un régime stationnaire établi dès le début et dépendant uniquement de la concentration des corps présents dans la cellule de réaction. Une réaction hétérogène entre l'oxygène et l'aldéhyde formique absorbé donnerait naissance aux chaînes, dont la rupture serait occasionnée soit par les parois, soit par des chocs triples entre centres actifs et molécules inertes, l'importance relative de ces deux processus étant déterminée par la pression du mélange et les dimensions du récipient. Trois faits essentiels trouveraient par là leur explication :

(1) Semenoff, Phys. Zts. Sowjetunion, t. I, pp. 546 et 601 (1952).

(2) Norrish, Proc. Roy. Soc. (London) A. 150, 36 (1955).

(3) von Elbe et Lewis, J. Am. Chem. Soc., T. 59, p. 976 (1937).

1. — Le méthane intervenant une première fois pour former de l'aldéhyde formique à la paroi et une deuxième fois dans la chaîne même d'oxydation doit agir sur la vitesse globale de réaction par une puissance comprise entre 1 et 2;

2. — La période d'accélération succédant à l'induction serait due à l'accumulation progressive d'aldéhyde formique responsable de la formation des chaînes;

3. — L'action inhibitrice des parois s'explique en supposant qu'elles sont cause, du moins en partie, de la rupture des chaînes.

Pour NORRISH, les centres propagateurs sont l'oxygène atomique et le radical CH_2 . Pour LEWIS et von ELBE, ce sont les radicaux OH et CH_3 (1).

Ce bref aperçu de l'état de la question montre combien il reste encore de lacunes à combler dans l'étude expérimentale du phénomène. L'effet de la pression et des dimensions du récipient, l'action des gaz inertes, les influences sensibilisatrices et inhibitrices de certains produits sont autant de facteurs dont on n'ignore pas l'importance, mais dont l'étude systématique n'a pas encore été entreprise.

Bien plus, le défaut de reproductibilité signalé par tous les expérimentateurs laisse subsister une imprécision qui est cause de l'abondance des mécanismes proposés pour interpréter la cinétique de la réaction.

C'est pourquoi il nous a paru intéressant de reprendre ce problème dès le début en profitant toutefois de l'expérience acquise jusqu'à présent.

Dans la première partie de la présente note, on trouvera la description d'expériences faites dans le but de déterminer les produits de la réaction. Nous avons effectué une cinquantaine de combustions dans des tubes scellés et puis soumis le gaz final à l'analyse.

Dans la seconde partie, nous avons repris l'étude cinétique de la réaction.

(1) Il a été prouvé par A. VAN TIGGELEN que le radical CH_3 intervenant dans le mécanisme de LEWIS et von ELBE est effectivement un centre propagateur de la chaîne d'oxydation du méthane. (A. Van Tiggelen — Ann. Mines Belges, T. 43, p. 117 — 1942).

Il semblait que les progrès en la matière étaient surtout contrariés par la non-reproductibilité du phénomène, se manifestant principalement lorsqu'on change la cellule de mesure, ou même simplement lorsque dans une même cellule on procède à un nouveau remplissage.

Si la méthode statique possédait sur la méthode dynamique des avantages incontestables, elle présentait du moins, telle qu'elle avait été utilisée par FORT et HINSHELWOOD, un grave inconvénient. La combustion du CH_4 en CO est, en effet, nécessairement suivie de celle du CO en CO_2 , puisque l'on retrouve ce dernier gaz dans la cellule de réaction. L'augmentation de pression observée au cours de l'oxydation est par conséquent la résultante de deux effets agissant en sens opposés, l'un est lié à la formation du CO , l'autre à sa disparition. La vitesse de réaction et la diminution de pression ne sont donc proportionnelles que tout au début de la transformation et, une fois 10 p. c. des réactifs consommés, l'erreur commise, si l'on confondait ces deux grandeurs, ne serait plus négligeable.

Afin de lever l'indétermination sur laquelle nous venons d'attirer l'attention, nous avons mis au point une technique permettant à la fois de suivre l'augmentation de pression et la formation du CO sans que les opérations nécessitées à cet effet ne bouleversent trop la marche de la réaction.

Première partie.

ANALYSE DES PRODUITS DE LA REACTION

Les cellules de réaction (C) — figure 15 — étaient des tubes en pyrex de 20 cm. de long et de 2,3 cm. de diamètre, jaugeant environ 100 cm^3 . Elles étaient prolongées d'un côté par des

tubes de 8 mm. de diamètre effilés en leur extrémité et de l'autre par des capillaires (a) reliés à un raccord rodé et étranglés en leur milieu en vue d'un scellage ultérieur.

Le raccord pouvait d'adapter en (A) à un dispositif destiné à introduire dans la cellule une quantité bien connue d'un

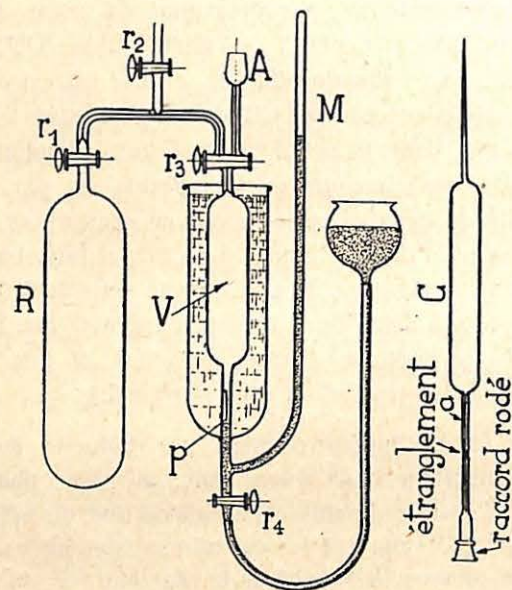


Fig. 15

mélange ($2\text{O}_2 + \text{CH}_4$) préparé à l'avance et stocké dans le réservoir (R). Ce dispositif était essentiellement constitué d'un volume (V), espace compris entre une pointe en verre (p) et le robinet (r_3) et d'un manomètre à mercure (M) servant à lire la pression régnant dans (V). Le robinet (r_3) à trois voies permettait de mettre en communication ou de séparer les trois tubes y aboutissant. Le robinet (r_2) était relié à une pompe à vide à vapeur de mercure, précédée d'une pompe rotative à l'huile. Un manchon rempli d'eau entourait entièrement le volume (V), assurant ainsi une répartition uniforme de la température à l'intérieur de celui-ci.

Avant leur remplissage, les cellules étaient traitées suivant un mode bien standardisé. Elles séjournèrent chacune, pendant une période de 6 heures, dans un bain sulfurique saturé de bichromate de potassium, étaient ensuite rincées 10 fois à l'eau distillée, puis 10 minutes à la vapeur d'eau et enfin séchées sous vide.

Ces opérations terminées, on adaptait le joint rodé à l'appareil (fig. 15). On ouvrait les robinets (r_2) et (r_3) et on faisait un vide poussé dans tout l'appareil y compris la cellule. Lorsque celui-ci devenait inférieur à 10^{-3} mm. de mercure, on fermait (r_2) et séparait, au moyen de (r_3), la cellule du reste de l'appareil. On introduisait alors dans le volume (V), qui avait été soigneusement jaugé au préalable, une certaine quantité du mélange ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$) contenu dans le réservoir (R). On amenait le mercure à la pointe (p) et on lisait la pression et la température, afin de connaître exactement la quantité de gaz contenue dans (V). Après avoir ouvert avec précaution le robinet (r_3), le mercure était amené jusqu'au niveau (n) en dessous de l'étranglement du capillaire, opération par laquelle tout le gaz contenu dans (V) était refoulé dans la cellule. La cellule était ensuite scellée au chalumeau et la petite quantité de gaz restant encore dans les parties effilées du capillaire pouvait être entièrement négligée.

Bien qu'on ait chaque fois eu affaire à des mélanges tonnants, le scellage a toujours été possible; jamais nous n'avons observé de détonation. Il se formait très probablement dans le capillaire, à l'endroit de la flamme, un tampon de vapeur d'eau ayant pour effet d'empêcher toute propagation d'onde explosive.

Une fois les cellules remplies, elles étaient disposées dans un four cylindrique où elles séjournèrent pendant quelques heures.

Nous avons particulièrement fait attention à ce que la température des cellules soit uniforme sur toute leur longueur et soit maintenue constante pendant toute la durée de chauffage. C'est pourquoi, il ne nous paraît pas inutile de décrire en détail les précautions prises à cette fin.

Le four électrique, entièrement construit en ce laboratoire, avait un diamètre de 30 cm. et une longueur de 1 mètre environ. Il permettait d'atteindre des températures allant jusqu'à 600°. Le diamètre de l'âme était de 10 cm. Une fourrure cylindrique en aluminium de 50 cm. de long et percée de quatre trous de 3 cm. de diamètre avait été glissée au centre du four.

De chaque côté, celle-ci était prolongée par un bourrage d'amiante de 20 cm. de long, traversé par des tubes en pyrex de même diamètre que les trous du cylindre et disposés en face de ceux-ci. Un tel ensemble assurait une répartition de la température à 0,5° près sur une longueur de 20 cm. de part et d'autre du centre.

La courbe (fig. 16) relative à un régime de température de 400° environ rend bien compte des résultats obtenus. L'effet du

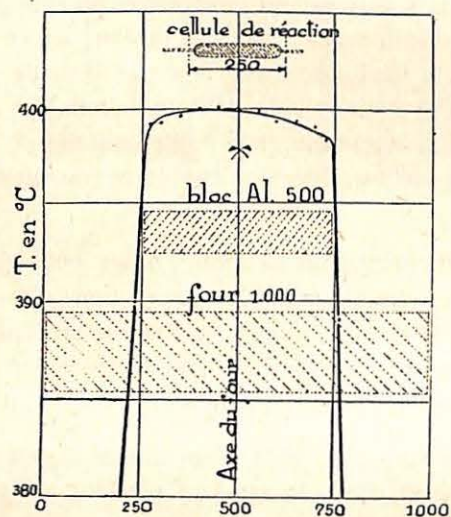


Fig. 16

bloc est très efficace; dépassé celui-ci, la température baisse brusquement à travers tout le bourrage d'amiante jusqu'à l'extrémité du four.

La figure 17 représente le schéma du montage utilisé pour le réglage automatique de la température.

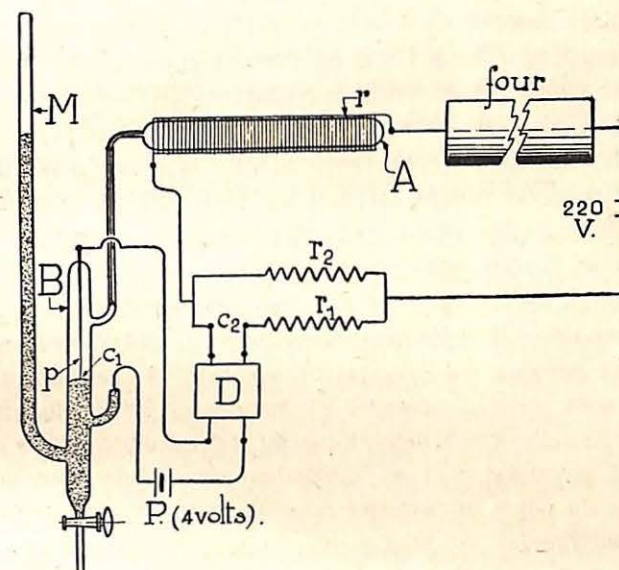


Fig. 17

Le courant d'alimentation passait successivement par le four, par une résistance (r) enroulée sur un tube en pyrex (A) et par un système de deux résistances montées en parallèles.

La cellule (A), élément régulateur du système, avait une capacité de 100 cm³ et contenait de l'azote sous une pression de 20 cm. environ à la température ordinaire. Elle était reliée à un manomètre (M) dont le mercure était constamment relié, par l'intermédiaire d'une pile (P), à un des pôles primaires d'un relais (D). L'autre pôle primaire était relié à une pointe (p) soudée dans le verre. Celle-ci touchait le mercure dans la branche courte du manomètre, en fermant donc le circuit, lorsque la pression dans la cellule (A) descendait en dessous de la valeur déterminée à ce moment par la différence de niveau entre les deux colonnes de mercure. Dès lors, si la température de la cellule dépasse celle assignée à l'avance, par cette différence de

niveau, la pression s'élève et le mercure descend dans la branche (B) du manomètre en rompant le contact (c_1). Du même fait, le relais fonctionne et le contact secondaire étant rompu, le courant d'alimentation ne passe plus que par la résistance (r_1). Celui-ci est dès lors trop faible et la température de (A) descend jusqu'à ce qu'il y ait de nouveau contact en (c_1) et par suite en (c_2). Le courant est cette fois trop fort et il en sera ainsi successivement. En moyenne, pour assurer la bonne tenue de la température de la cellule, le carré de l'intensité du courant de chauffe devra rester fixe au cours du temps et par suite le four atteindra un régime stationnaire bien déterminé. *Pratiquement, celui-ci se maintenait à 1° près, même pendant plusieurs jours.* Pour le modifier, il suffit d'admettre plus ou moins de mercure dans le manomètre à l'aide du robinet (r). Remarquons qu'en principe, nous sommes même ici à l'abri des variations de température de la salle. Les températures du four et de la cellule sont liées très étroitement et ne dépendent en somme que de la différence du poids du mercure contenu dans les deux colonnes du manomètre.

Si nous avons eu recours à un tel montage, c'est qu'il ne faut guère espérer régulariser la température d'un four atteignant certaines dimensions en y introduisant directement l'élément sensible : l'inertie thermique d'un tel four est beaucoup trop grande et entre chaque fonctionnement du relais, la température subit des fluctuations de 20° au moins.

Nous avons également pris des précautions spéciales pour bien connaître la température du bloc en aluminium. Dans un des trous de ce dernier, était logée la chambre en pyrex d'un thermomètre à gaz. Celle-ci longue de 35 cm. environ avait été placée dans la partie du bloc où la température était homogène. Elle contenait de l'azote sous une pression de 20 cm. à la température ordinaire et était reliée par l'intermédiaire d'un fin capillaire à un manomètre à mercure ordinaire. L'affleurement du mercure à un niveau constant et défini par l'extrémité d'une pointe en verre permettait de lire la pression régnant dans la cellule à 0,2 mm. de Hg. près, ce qui correspondait à une diffé-

rence de température de 2 à 3 dixièmes de degré. Le rapport de l'espace nuisible à l'espace utile était de 0,025 et les erreurs provenant de là ne dépassaient pas 0,1°. Pour connaître la température réalisée dans nos expériences, nous avons préféré nous baser sur la loi bien connue des gaz parfaits que sur des instruments de mesure électrique parfois moins dociles et trompeurs. En outre, à cause de la similitude entre la chambre du thermomètre et les cellules de réactions, le thermomètre donnait automatiquement la température moyenne de celles-ci.

Toutes ces précautions avaient été prises dès le début car notre intention initiale était d'établir la cinétique de la réaction par le procédé décrit dans ce chapitre. Mais l'expérience nous a appris immédiatement qu'un tel espoir était vain.

A chaque essai, trois cellules remplies d'un mélange ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$), sous une pression de 36 cm. à la température ordinaire, étaient introduites simultanément dans les cavités libres du bloc en aluminium. Il fallait environ 6 minutes pour qu'elles atteignent la température de régime qui était d'environ 400°. La période de chauffage de quelques heures en moyenne était notée très exactement pour chaque essai.

Les cellules étaient ensuite introduites dans l'appareil (fig 18) de sorte que leur extrémité effilée vienne s'engager dans la carotte du robinet (R). Les robinets (r_1) et (r_2) communiquaient respectivement à une pompe à vide et à un train permettant d'effectuer la séparation des gaz par distillation à basse

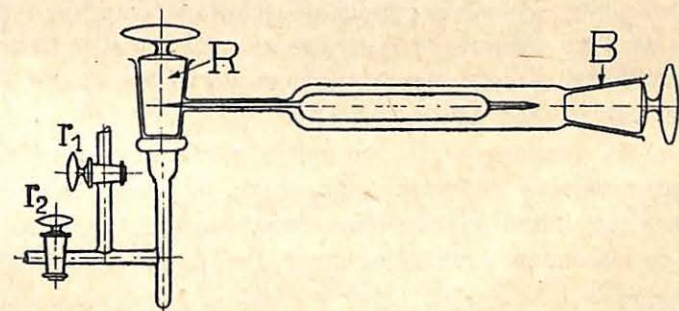


Fig. 18

température. Après avoir fermé l'appareil à l'aide du bouchon rodé (B), on faisait le vide puis on fermait (r_2) et (r_1). En tournant le robinet (R), on brisait la pointe effilée de la cellule de réaction et les gaz ainsi libérés étaient ensuite lentement admis dans l'appareil de séparation.

L'analyse s'est poursuivie entièrement en utilisant les méthodes et techniques mises au point en ce laboratoire par M. L. Coppens (1) et décrites dans le *Bulletin de la Société Chimique de Belgique*. L'hydrogène et l'anhydride carbonique étaient isolés et le reste du mélange analysé par les méthodes classiques de combustion et d'absorption.

Nous avons effectué une cinquantaine d'analyses dont les résultats sont consignés dans le tableau I.

Les produits principaux de la combustion sont l' H_2O , le CO_2 et le CO . Il y a aussi un peu d' H_2 , mais en quantité n'excédant jamais 0,1 p. c. de la quantité de méthane brûlé. Le bilan des analyses redonne à 1 p. c. près le carbone mis en œuvre.

Les petits écarts proviennent sans doute de la limite de précision des analyses, peut-être aussi de la fraction de composés plus lourds formés et échappant à notre méthode d'analyse. Mais ces quantités étant très petites, nous pouvions en toute confiance les négliger dans l'étude cinétique de la réaction. Et c'était là le point dont nous voulions être certain avant de continuer ce travail.

Si l'on compare entre eux les résultats consignés dans le tableau I, on est frappé de leur irrégularité. Dans des conditions tout à fait identiques, même traitement de la cellule, même pression de remplissage, même période de chauffage, on observe des écarts dans les concentrations finales qui peuvent aller jusqu'à 80 p. c. Il était par conséquent utopique de vouloir établir une cinétique en poursuivant pareille technique.

Un point cependant très important a retenu notre attention. Si tout paraissait capricieux dans cette transformation, une grandeur restait toutefois constante, c'était le rapport $CO/(CO + CO_2)$ correspondant à un même degré d'oxydation du méthane.

(1) Bull. Soc. Chim. Belg. T. 45, p. 553 (1954).

Tableau I.

N°	Temps heure	T°	(CH ₄) ₀	(O ₂) ₀	CH ₄	O ₂	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄ CO	
										(CH ₄) ₀	CH ₄
9	5,35	399,2	12,83	25,47	3,53	9,36	4,45	4,70	0,036	0,275	1,26
10	5,35	399,2	12,55	24,92	3,98	10,31	4,42	4,03	0,036	0,317	1,11
11	5,41	399,2	12,26	24,33	10,68	22,28	1,38	0,20	0,009	0,871	0,129
12	5,40	399,2	12,17	24,16	5,24	12,65	4,07	2,68	0,036	0,430	0,777
13	5,28	401,4	13,20	26,21	2,56	7,17	4,53	6,34	0,032	0,194	1,77
14	5,24	401,4	12,60	25,01	3,14	8,31	4,47	5,12	0,041	0,249	1,42
15	5,25	401,4	12,28	24,38	9,54	20,18	2,38	0,44	0,009	0,776	0,249
16	5,25	401,4	12,23	24,39	2,36	6,57	3,85	6,02	0,037	0,193	1,63
17	5,32	400,8	12,48	25,09	2,24	6,43	3,85	6,37	0,032	0,179	1,72
18	5,35	400,8	12,29	24,72	5,34	12,93	4,17	2,78	0,028	0,434	0,78
19	5,30	400,8	12,31	24,67	2,90	7,83	3,91	5,50	0,028	0,235	1,35
20	5,39	401,1	11,68	23,49	2,35	6,56	3,46	5,87	x	0,201	1,47
21	5,40	401,1	12,25	24,63	4,72	11,60	4,07	3,46	x	0,385	0,862
22	5,41	401,1	12,33	24,80	1,16	3,68	2,44	8,73	x	0,094	2,10
23	3,21	400,4	12,25	24,63	11,40	23,29	0,73	0,12	x	0,93	0,064
24	3,22	400,4	12,01	24,17	8,70	19,01	2,93	0,38	x	0,724	0,336
25	3,43	400,4	12,47	25,07	6,17	14,57	4,21	2,09	x	0,495	0,682
27	4,18	398,3	12,76	25,44	5,80	13,87	4,70	2,26	x	0,455	0,810
28	4,19	398,3	11,97	24,06	6,01	14,09	3,91	2,05	x	0,502	0,650
39	4,43	397,0	12,39	24,98	1,56	5,19	3,29	7,40	0,028	0,125	2,10

TABLEAU I (suite).

N°	Temps heure	T°	(CH ₄) ₀	(O ₂) ₀	CH ₄	O ₂	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄		CO	
										(CH ₄) ₀	CH ₄	(CH ₄) ₀	CH ₄
40	4,43	397,0	12,98	26,17	3,98	10,48	4,34	4,48	0,046	0,306	1,09	0,306	1,09
41	4,43	397,0	12,62	25,44	2,58	7,41	3,89	5,94	0,037	0,222	1,50	0,222	1,50
43	2,46	399,6	12,17	24,55	11,01	22,79	0,91	0,13	0,01	0,904	0,083	0,904	0,083
44	3,45	399,6	12,24	24,70	3,86	10,19	4,29	3,81	0,036	0,315	1,11	0,315	1,11
45	4,27	399,6	12,29	24,79	9,23	19,98	2,31	0,60	0,009	0,751	0,250	0,751	0,250
46	4,32	400,3	12,26	24,52	8,34	18,17	2,99	0,93	x	0,680	0,358	0,680	0,358
47	4,21	400,3	12,24	24,51	6,04	14,14	4,05	2,15	x	0,493	0,670	0,493	0,670
48	4,32	400,3	12,41	24,85	7,53	16,87	3,57	1,31	x	0,606	0,474	0,606	0,474
49	4,21	400,3	12,45	24,92	8,36	18,31	3,14	0,95	x	0,671	0,375	0,671	0,375
50	2,14	399,2	12,11	24,23	11,74	23,67	0,35	0,02	x	0,969	0,029	0,969	0,029
51	2,14	399,2	12,37	24,76	6,53	15,11	4,05	1,78	x	0,527	0,620	0,527	0,620
53	2,13	399,2	12,26	24,53	9,36	19,95	2,44	0,46	x	0,763	0,260	0,763	0,260
55	5,46	400,6	12,43	24,79	1,22	3,75	2,72	8,50	x	0,098	2,22	0,098	2,22
57	5,48	400,6	12,14	24,21	2,61	7,12	3,65	5,78	x	0,214	1,39	0,214	1,39
58	2,15	399,5	12,52	24,98	11,08	22,87	1,17	0,16	x	0,884	0,105	0,884	0,105
59	2,15	399,5	12,52	24,99	3,70	9,49	4,28	4,54	x	0,295	1,15	0,295	1,15
60	2,15	399,5	12,91	25,74	9,75	20,70	2,56	0,60	x	0,755	0,262	0,755	0,262
61	2,15	399,5	12,63	25,19	3,24	8,45	4,08	5,31	x	0,256	1,25	0,256	1,25
62	4,01	400,2	12,45	24,96	9,89	20,89	2,10	0,46	x	0,794	0,212	0,794	0,212

x : non déterminé.

Le fait que celui-ci est égal à l'unité au début de la réaction et tend vers zéro à la fin de celle-ci prouve incontestablement que le produit direct de la combustion envisagée est l'oxyde de carbone et que ce dernier s'oxyde ensuite pour donner naissance à l'anhydride carbonique.

Nous sommes donc en présence de deux réactions successives dont la seconde, semble-t-il, doit être étroitement liée à la première car, aux températures expérimentées, les mélanges humides d'oxyde de carbone et d'oxygène sont parfaitement inertes. Il suffit cependant d'ajouter à ceux-ci une petite quantité de méthane pour voir se déclencher une combustion se poursuivant jusqu'à consommation totale des réactifs.

Du point de vue de la théorie des chaînes, ces constatations pourraient s'interpréter en admettant que les mêmes centres actifs catalysent les deux réactions et que leur naissance doit trouver son origine dans un processus faisant nécessairement intervenir le méthane.

S'il en est ainsi, les deux vitesses de combustion varieront de la même façon en fonction d'un certain nombre de paramètres ($\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$) responsables de la longueur des chaînes et de leur nombre; par ailleurs, pour tenir compte de l'attaque des deux molécules par les centres actifs, elles seront proportionnelles respectivement à la concentration en CH₄ et en CO.

Soient k_1 et k_2 les constantes de vitesse d'oxydation du méthane et de l'oxyde de carbone, x et y leur concentration. Les deux vitesses de combustion auront dès lors pour expression :

$$v_1 = k_1 x f(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n) \quad (1) \text{ (CH}_4\text{)}$$

$$v_2 = k_2 y f(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n) \quad (2) \text{ (CO)}$$

où $f(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n)$ est une fonction inconnue des paramètres $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n$.

La variation de x en fonction du temps sera dès lors régie par l'équation :

$$\frac{dx}{dt} = v_1 = k_1 x f(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n) \quad (3)$$

Comme la disparition de chaque molécule de méthane fait apparaître une molécule de CO, la variation de y sera :

$$-\frac{dy}{dt} = v_2 - v_1 = k_2 y f(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) - k_1 x f(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) \quad (4)$$

En divisant les deux équations (4) et (3) membres à membres, le temps et $f(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ (c'est-à-dire tout ce qui est non-reproductible dans nos expériences) s'élimine et il vient :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{k_2}{k_1} \frac{y}{x} - 1$$

En tenant compte des conditions initiales $x = x_0$ et $y_0 = 0$ la solution de cette équation différentielle est :

$$\left(\frac{x}{x_0}\right)^a = 1 - a \frac{y}{x}$$

où l'on a posé

$$a = \frac{k_2}{k_1} - 1$$

Nos hypothèses de départ nous conduisent donc à une expression reliant la concentration y en oxyde de carbone à la concen-

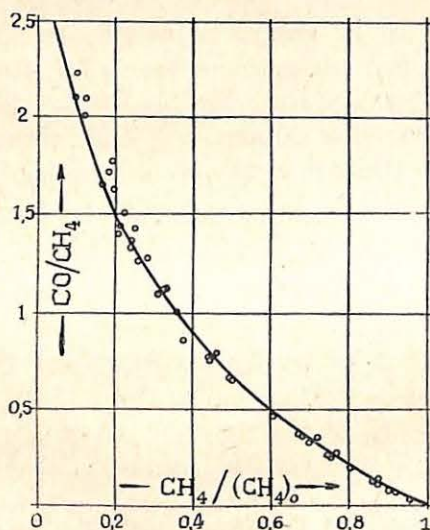


Fig. 19

tration en méthane x régnant dans la cellule et expliquent ainsi pourquoi le rapport $CO/(CO + CO_2)$ est constant pour un même degré d'oxydation.

Dans le diagramme (fig. 19) où nous avons porté x/x_0 en abscisse et y/x en ordonnée, la courbe tracée est celle de l'équation :

$$\left(\frac{x}{x_0}\right)^{0.1} = 1 - 0.1 \frac{y}{x}$$

et les points sont ceux que l'on déduit pour x/x_0 et pour y/x des valeurs expérimentales consignées dans le tableau I.

L'excellent accord régnant entre cette courbe et l'expérience justifie les expressions (1) et (2) que nous avons données aux vitesses de réaction des deux combustions.

Seconde partie.

CINETIQUE DE LA COMBUSTION.

A. — Dispositif expérimental.

Comme nous l'avons annoncé précédemment, nous nous sommes attachés dans la seconde partie à rechercher les lois cinétiques de la combustion, c'est-à-dire, déterminer les facteurs dont dépend la vitesse de réaction et préciser quantitativement leur influence.

Les expériences antérieures aux nôtres montraient qu'il ne fallait guère espérer mettre ces lois en évidence en modifiant, d'une combustion à l'autre, les conditions expérimentales car la vitesse de réaction était alors soumise à des variations dépassant même parfois 20 p. c., montrant par là l'influence considérable de la nature des parois et de leur traitement. Celle-ci se manifestait même entre deux combustions successives de la même chambre de réaction. Si l'on voulait déterminer avec quelque précision l'action des différentes concentrations sur la vitesse, il

ne restait plus par conséquent qu'une seule méthode : celle de suivre chaque fois, du début jusqu'à la fin, la vitesse de réaction pour une seule et même combustion mais sous des conditions extrêmes de concentration en réactif. A cette fin, nous avons mis au point une méthode permettant, à chaque instant, de déterminer la composition du mélange en évolution sans trop bouleverser, par ailleurs, la marche de la réaction.

La figure 20 représente le dispositif expérimental utilisé. La cellule de réaction (R) était un tube en pyrex d'une capacité d'environ 120 cm³. Elle était prolongée par deux capillaires de très faible diamètre intérieur, environ 0,5 mm. Un de ceux-ci (c₁) aboutissait à un robinet (r₁) par lequel on pouvait faire le vide dans la cellule ou introduire les gaz désirés.

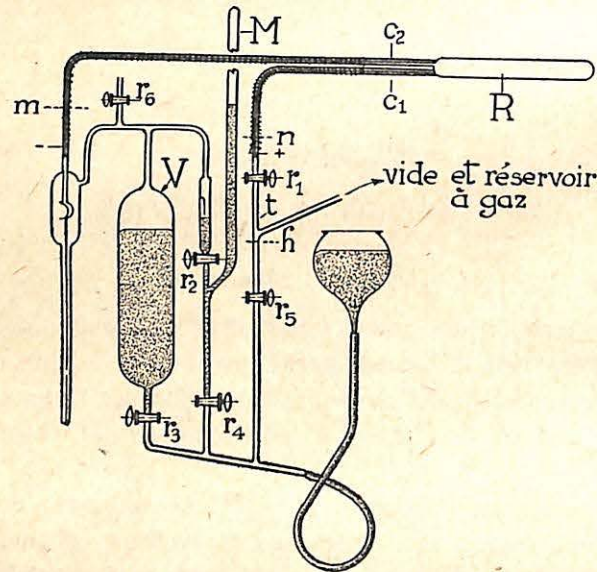


Fig. 20

On pouvait y admettre du mercure en manœuvrant le robinet (r₅) donnant accès à un réservoir rempli de mercure.

L'autre capillaire (c₂) était relié à la branche intérieure d'un petit manomètre élastique en pyrex rempli d'huile apièzon

jusqu'au niveau (m). Un fil de résistance, traversé par un courant durant les expériences, assurait à l'intérieur des deux capillaires, une température supérieure à 100°.

Les petits manomètres utilisés (fig. 21) ont été décrits dans les travaux de M. le Professeur MUND. A titre de renseignement, nous rappelons ici leur fonctionnement.

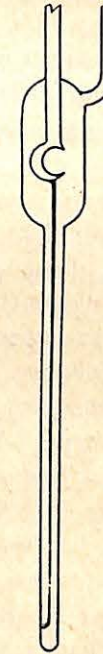


Fig. 21

Une alvéole en verre très mince constitue la partie sensible dont les déformations sont amplifiées par une tige longue de 15 cm. et étirée en son extrémité jusqu'au diamètre de 5 microns environ. Une autre tige servant de repère est, comme l'indique la figure, solidaire de la masse de l'instrument. La surface bombée étant supérieure à la surface concave, il s'exerce un couple ayant pour effet de faire dévier l'aiguille mobile dans le plan de la figure lorsqu'il règne une différence de pression entre les deux branches. Soit ΔP , cette différence quand les deux pointes

coïncident, P_i et P_e respectivement la pression des branches intérieure et extérieure, nous aurons :

$$P_i = \Delta P_o + P_e$$

Un microscope de faible grossissement servait à observer les déplacements et permettait ainsi de déceler les différences inférieures au 1/10 de mm. de Hg. La branche intérieure était donc reliée au capillaire (c_2) et l'autre à un volume variable (V) dont la pression était déterminée au moyen du manomètre à mercure (M).

Le four était cette fois monté sur un chariot guidé par un rail et la cellule de réaction placée juste en face d'une des cavités du bloc en aluminium venait s'y loger lorsqu'on amenait le four vers elle.

La température était toujours mesurée à l'aide d'un thermomètre à gaz monté sur un statif solidaire du chariot.

Voici dès lors la marche d'une expérience. On descend le mercure dans le tube (t) en dessous du niveau (h), on ouvre le robinet (r_1) et on fait soigneusement le vide dans la cellule de réaction. Après 5 minutes de vidange, le four chauffé au préalable à la température de l'expérience, est amené autour de la cellule dans laquelle on continue encore à faire le vide jusqu'à ce que la pression devienne inférieure à 0,01 mm. de mercure. On ferme ensuite le robinet (r_1), libère la cellule en reculant le four et entoure celle-ci d'un bac que l'on remplit de glace fondante. La cellule de réaction se trouve ainsi à zéro degré tandis que l'espace nuisible, constitué par les deux capillaires (c_1) et (c_2), est porté par un courant de chauffe à une température inconnue, mais supérieure à 100° et restant la même pendant toute la durée de l'expérience. C'est seulement quand ces conditions de température sont bien réalisées qu'on admet les gaz dans la chambre de réaction.

Supposons qu'il s'agisse d'un mélange ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$). On introduit tout d'abord le CH_4 en ouvrant doucement le robinet. Au fur et à mesure que celui-ci pénètre dans la cellule, l'aiguille mobile du manomètre élastique dévie, et afin d'éviter une trop grande pression, il faut augmenter parallèlement la pression dans le volume (V), soit en introduisant de l'air par le robinet (r_6)

soit en remontant le mercure dans le volume (V). Lorsqu'on atteint environ la pression de CH_4 désirée, on amène la pointe mobile en face de la pointe fixe. La pression dans la branche (V) est alors $P_{\text{CH}_4} + \Delta_o$, d'où l'on déduit P_{CH_4} . En prenant les mêmes précautions, on admet ensuite l'oxygène jusqu'à la pression $P = P_o + P_{\text{CH}_4}$.

Lorsqu'on désire ajouter au mélange un gaz condensable à la température ordinaire, on l'introduit le premier par distillation en refroidissant la cellule au moyen de neige carbonique. Afin de connaître la quantité ainsi admise, on remonte le mercure dans le capillaire (c_1) jusqu'au niveau (n), puis on amène le four déjà chauffé à la température de l'expérience autour de la cellule. Le gaz se vaporise et on lit la pression d'équilibre. La cellule est alors ramenée à zéro degré et les autres gaz sont introduits comme précédemment en tenant compte toutefois de la tension de vapeur, à zéro degré, du gaz condensé.

Ces opérations terminées, le mercure est admis dans le capillaire jusqu'au niveau (n) et y est bloqué par fermeture de (r_1). De cette façon, les gaz sont emprisonnés dans un espace exempt de robinets et dont tous les points, lorsque la cellule est dans le four, sont à une température supérieure à 100°. Ceci afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau pendant la réaction.

On lisait dès lors la pression, c'était la pression initiale à zéro degré appelée p_o .

Le four était ensuite amené jusqu'à ce que la chambre à réaction soit au milieu du bloc en aluminium. La pression s'élevait rapidement et, après 10 minutes, atteignait une valeur constante considérée comme étant la pression initiale P_o à la température de l'expérience. Au bout d'un certain temps de chauffe, dont le choix dépendait de la vitesse de réaction, on relevait à nouveau la pression qui était désignée par P. Le four était ensuite éloigné et la cellule, une fois refroidie, était entourée de son bac rempli de glace. Soit (p) la pression à zéro degré. A partir de ces deux données expérimentales, il nous était alors possible de déterminer entièrement la composition du mélange.

Soit x, y, q, r, s, les pressions partielles respectives du CH_4 ,

du CO, de l'O₂, du CO₂ et de l'eau, à zéro degré et X, Y, Q, R, S, les mêmes pressions à la température de l'expérience.

Nous avons deux équations provenant des deux mesures expérimentales de P_o et de P.

$$P_o = X_o + Q_o \quad (1)$$

$$P = X + Y + Q + R + S \quad (2)$$

et trois équations exprimant que les quantités de carbone, d'oxygène et d'hydrogène restent constantes au cours de la réaction.

$$X_o = X + Y + R \quad (3)$$

$$X_o = x + 0,5 S \quad (4)$$

$$Q_o = 0,5 Y + Q + R + 0,5 S \quad (5)$$

De ce système, on déduit facilement la relation :

$$Y = 2 (P - P_o) .$$

et la pression partielle ramenée à 0° de l'oxyde de carbone sera :

$$y = 2 (P - P_o) \frac{273}{T} \quad (1)$$

où T est la température de réaction.

Il est aussi aisé, mais en raisonnant cette fois sur les mesures faites à la température de la glace fondante où évidemment l'eau se condense, de démontrer la relation :

$$x = x_o - 1/2 (p_o - p + y/2 + 0,46) \quad (2)$$

où 0,46 est la tension de vapeur de l'eau à zéro degré. Le calcul de x et de y résulte ainsi de la comparaison entre elles des pressions lues respectivement à zéro degré et à 400° (température de la réaction). C'est pour cette raison que la correction due à l'espace nuisible n'apparaît pas dans les formules.

Les relations (1) et (2) définissent deux variables indépendantes qui suffisent à décrire l'évolution du système.

Des équations simples relient les autres variables à x et y

$$q = q_o + y/2 - 2 (x_o - x)$$

$$r = (x_o - x) - y$$

$$s = 2 (x_o - x)$$

Il est aisé de montrer que toutes ces relations restent vraies même si les quantités initiales d'eau et de CO ne sont pas égales à zéro, mais il faut alors désigner par y et s les quantités de CO et d'H₂O formées par suite de la réaction.

B. — Résultats expérimentaux.

Nous avons effectué une vingtaine de combustions pour lesquelles nous avons suivi la réaction du début jusqu'à la fin par la méthode qui vient d'être décrite. Nous passerons sous silence celles ayant servi à la mise au point.

Une première série d'essais nous a montré dans quelle mesure les constatations expérimentales étaient reproductibles.

Les expériences 4, 5 et 9 dont les résultats sont consignés dans les tableaux II, III et IV sont relatives à un mélange CH₄ + 2 O₂ et ont été faites exactement dans les mêmes conditions. Bien que nous n'ayons pas spécialement étudié le début de la réaction dans ces trois essais, l'allure des courbes obtenues (fig. 22) permet cependant de conclure à une période d'induction variant entre 1/2 et 1 heure. Cette période d'induction n'est pas la même d'une expérience à l'autre et c'est la raison principale pour laquelle la composition du mélange, pour un même temps de réaction, diffère assez bien au début de la réaction. Mais à cette cause d'irrégularité doivent s'ajouter d'autres dépendant des parois, car les vitesses de combustion correspondant à une même composition du mélange ne se reproduisent pas mieux qu'à 15 p. c. près en passant d'une expérience à l'autre. Par contre, comme le prouve suffisamment la régularité des courbes obtenues (fig. 22), le fait d'arrêter la réaction dans son cours, pour effectuer la mesure de pression à zéro degré, n'amène aucune perturbation dans cette vitesse.

Tableau II.

Expérience 4					
P _o (CH ₄) : 9,78		P _o (O ₂) : 19,56		T : 670,0°	
Temps en minutes	P(CH ₄)	P(O ₂)	P(H ₂ O)	P(CO)	P(CO ₂)
0	9,78	19,56	0	0	0
125	8,43	17,39	2,71	1,08	0,28
238	6,57	14,32	6,43	2,39	0,83
390	4,54	10,62	10,48	3,09	2,16
626	2,84	7,12	13,89	2,90	4,05
1.155	1,60	4,14	16,37	2,10	6,09
1.563	1,29	3,38	16,98	1,61	6,89
2.405	0,98	2,44	17,61	0,99	7,82

Tableau III.

Expérience 5					
P ₀ (CH ₄) : 9,82		P ₀ (O ₂) : 19,63		T : 669,9°	
Temps en minutes	P(CH ₄)	P(O ₂)	P(H ₂ O)	P(CO)	P(CO ₂)
0	9,82	19,63	0	0	0
135	8,58	17,68	2,48	1,07	0,17
222	6,75	14,67	6,14	2,36	0,72
342	4,91	11,35	9,81	3,14	1,77
498	3,54	8,69	12,55	3,22	3,06
697	2,59	6,65	14,46	2,93	4,31
1.146	1,55	4,41	16,53	2,22	6,05
1.938	1,03	2,77	17,57	1,42	7,37

Tableau IV.

Expérience 9					
P ₀ (CH ₄) : 9,87		P ₀ (O ₂) : 19,63		T : 670,1°	
Temps en minutes	P(CH ₄)	P(O ₂)	P(H ₂ O)	P(CO)	P(CO ₂)
0	9,87	19,63	0	0	0
157	8,44	17,36	2,85	1,17	0,26
277	6,56	14,22	6,61	2,40	0,91
411	4,82	11,03	10,09	2,99	2,06
697	2,78	6,88	14,17	2,84	4,25
1.001	1,92	4,91	15,90	2,37	5,59
1.325	1,45	3,78	16,83	1,90	6,52

Ce seul fait prouve que l'accélération progressive de la réaction observée après la période d'induction n'est pas due, conformément aux idées émises par Semenov, au développement d'un processus en chaînes ramifiées. S'il en était ainsi, ce phénomène devrait se reproduire à chaque introduction nouvelle de la cellule dans le four. Or, nous sommes en présence d'un régime stationnaire (on appelle régime stationnaire celui dans lequel le nombre de centres propagateurs de la réaction reste constant

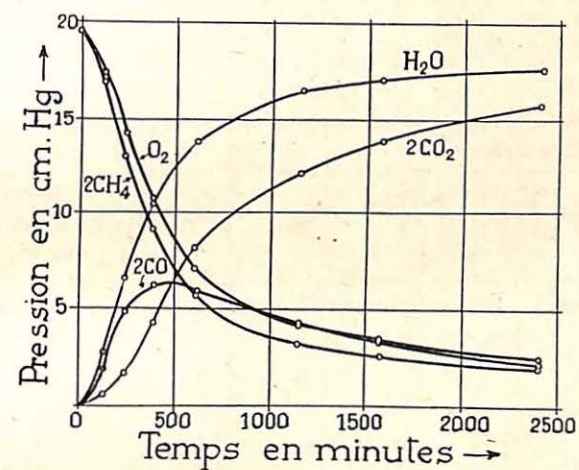


Fig. 22

par opposition au régime explosif, caractérisé lui par le fait que le nombre des centres propagateurs croît avec le temps) dont l'établissement doit être en tout cas plus rapide que les dix minutes nécessaires à réchauffer la cellule jusqu'à la température du four. Pour une expérience donnée, la vitesse de combustion apparaît ainsi comme étant uniquement fonction de la composition du mélange.

Après une consommation de 10 à 20 p. c. des réactifs, la vitesse de combustion devient constante, puis passé les 50 p. c., elle décroît rapidement.

En conclusion de ces quelques commentaires préliminaires nous attirons particulièrement l'attention sur les deux faits suivants :

1) Les courbes cinétiques obtenues en suivant, pour une combustion donnée, la transformation du début jusqu'à la fin sont parfaitement régulières;

2) Pour des expériences effectuées sous les mêmes conditions, les vitesses de réactions déduites de ces courbes subissent les mêmes variations en fonction de la composition du mélange mais,

en général, différent en valeur absolue. Les écarts peuvent atteindre 15 p. c.

Tableau V.

Expérience 15		Expérience 16	
P _O (CH ₄) : 9,87		P _O (CH ₄) : 9,87	
P _O (O ₂) : 19,61		P _O (O ₂) : 19,63	
T : 678,0°		T : 692,6°	
en minutes	CH ₄ consommé	en minutes	CH ₄ consommé
0	0	0	0
15	0	5	0
20	0,04	10	0
30	0,05	15	0,03
40	0,12	20	0,26
50	0,27	25	0,50
63	0,48	30	0,82
71	0,67	35	1,22
80	0,90	40	1,73
90	1,19	45	2,25
100	1,47	50	2,83
110	1,82	55	3,50
120	2,19	60	4,07
130	2,62	65	4,70
140	3,07	70	5,30
150	3,52	75	5,91
160	4,00		
170	4,37		
180	4,81		

Il résulte de là que la comparaison entre elles d'expériences différentes ne pourra guère servir à déterminer l'influence des facteurs agissant sur la vitesse de réaction. Celle-ci par contre pourra se déduire aisément des courbes cinétiques elles-mêmes en choisissant les expériences de façon à mettre tantôt l'un, tantôt l'autre de ces facteurs en évidence.

En premier lieu, nous avons recherché la cause de l'accélération constatée au début de la transformation. Dans ce but, nous avons d'abord effectué deux expériences (15 et 16). Tableau V,

où le début de la réaction a été suivi très soigneusement. Les courbes (fig. 23) représentent les résultats obtenus.

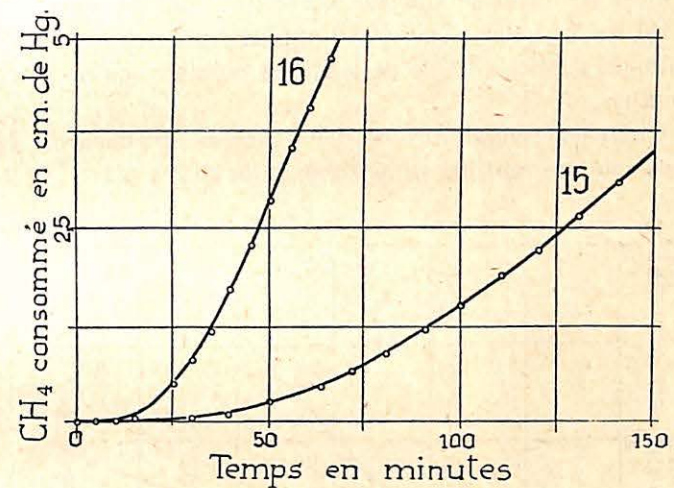


Fig. 23

Les deux mélanges étant stœchiométriques par rapport à la réaction (CH₄ + 2 O₂) la concentration en O₂ restait sensiblement égale à 2 fois celle du méthane x.

Une fois dépassé la période d'induction, la vitesse de combustion v, ou plus exactement la quantité v/x^{2,7} croît proportionnellement à l'avancement de réaction 1-x. Nous avons divisé v par x^{2,7} pour tenir compte du fait que l'ordre de la réaction paraît être compris entre 2,5 et 3 à la fin de la transformation.

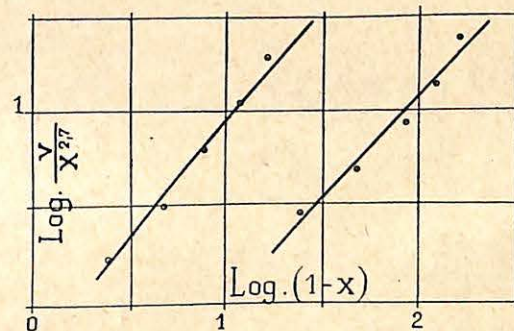


Fig. 24

Comme au début de celle-ci, x varie très peu, les erreurs provenant de l'indétermination de l'exposant 2,7 sont petites et $1/x^{2,7}$ joue ainsi le rôle d'un facteur correctif. Dans le diagramme (fig. 24) les logarithmes de $v/x^{2,7}$ ont été portés en fonction des logarithmes de $1-x$ à l'aide de quelques points calculés à partir des courbes.

Le coefficient angulaire des deux droites obtenues est égal à 1 comme le veut la proportionnalité entre $v/x^{2,7}$ et $1-x$.

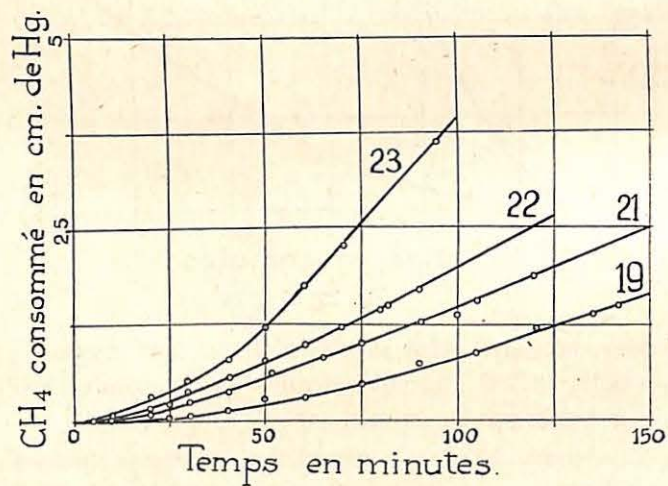


Fig. 25

Expérience 19		Expérience 21		Expérience 22		Expérience 23	
$P_0(\text{CH}_4) : 9,86$		$P_0(\text{CH}_4) : 9,72$		$P_0(\text{CH}_4) : 7,54$		$P_0(\text{CH}_4) : 9,11$	
$P_0(\text{O}_2) : 19,64$		$P_0(\text{O}_2) : 19,12$		$P_0(\text{O}_2) : 14,90$		$P_0(\text{O}_2) : 19,27$	
$T : 664,6^\circ$		$T : 665,0^\circ$		$T : 664,0^\circ$		$T : 670,5^\circ$	
t	CH_4 consommé	t	CH_4 consommé	t	CH_4 consommé	t	CH_4 consommé
0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	5	0	5	0	10	0
16	0	10	0,03	10	0,05	20	0,02
30	0,04	20	0,07	20	0,15	30	0,37
45	0,14	30	0,22	30	0,32	40	0,75
60	0,30	40	0,35	40	0,54	50	1,21
75	0,49	54	0,57	50	0,74	60	1,74
90	0,69	65	0,79	60	0,97	70	2,24
105	0,86	75	1,00	70	1,22	80	2,91
120	1,19	90	1,26	80	1,44		
135	1,38	105	1,57	90	1,72		
150	1,61	120	1,90				

t : temps en minutes.

Tous ces faits plaident en faveur de l'hypothèse d'une catalyse par un des produits de la réaction.

Les quatre expériences consignées dans le tableau VI (expériences 19, 21, 22 et 23, fig. 11, p. 28) prouvent que *le catalyseur en question n'est autre que l'eau formée*. Les courbes 19, 21, 22 et 23 (fig. 25) sont les résultats obtenus en présence d'une quantité croissante de vapeur d'eau ajoutée au mélange avant la réaction.

Les vitesses observées sont d'autant plus rapides que la vapeur d'eau en présence est plus forte. Si l'on trace la tangente à ces courbes en des points correspondants à une consommation de réactifs de 10 p. c. environ et qu'on en déduit la valeur $v/x^{2,7}$, on constate que cette grandeur (fig. 26) ne varie plus proportionnellement à $1-x$, mais bien à $(H_2O)_0 + (1-x)$, où $(H_2O)_0$ est la quantité d'eau introduite au début. La vitesse de combustion est par conséquent proportionnelle à la quantité d'eau présente dans la cellule. Quoique l'eau diminue fortement la période d'induction, cette dernière persiste malgré tout. De même tout au début, l'accélération de la réaction est moins rapide que ne l'exige la proportionnalité de la vitesse à la vapeur d'eau. Ce n'est qu'après une consommation de 3 à 10 p. c. de réactifs que la cinétique suit les lois ici mises en évidence.

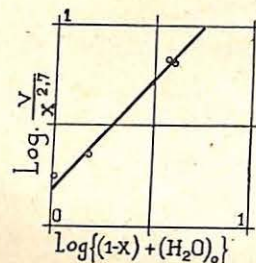


Fig. 26

D'autres essais ont montré que l'oxyde de carbone n'avait aucune influence sur la vitesse de combustion.

Ces points étant bien établis, deux expériences 7 et 8 (Tableaux VII et VIII) toujours à la même pression totale et à la même température ont été effectuées pour un mélange ($CH_4 + O_2$) de faible teneur en méthane.

Tableau VII.

Expérience 7					
$P_0(CH_4) : 4,95$		$P_0(O_2) : 24,49$		$T : 669,8^\circ$	
Temps en minutes	$P(CH_4)$	$P(O_2)$	$P(H_2O)$	$P(CO)$	$P(CO_2)$
0	4,95	24,49	0	0	0
110	4,94	24,41	0,11	0,06	0
390	4,30	23,52	1,31	0,67	0
564	3,75	22,62	2,41	1,08	0,13
775	3,11	21,52	3,69	1,44	0,41
1.048	2,51	20,43	4,88	1,65	0,80
1.306	2,08	19,62	5,75	1,76	1,12
1.635	1,62	18,73	6,66	1,80	1,54
2.033	1,25	17,94	7,40	1,69	2,01
2.569	0,99	17,33	7,92	1,51	2,45

Tableau VIII.

Expérience 8					
$P_0(CH_4) : 4,99$		$P_0(O_2) : 24,50$		$T : 670,1^\circ$	
Temps en minutes	$P(CH_4)$	$P(O_2)$	$P(H_2O)$	$P(CO)$	$P(CO_2)$
0	4,99	24,50	0	0	0
296	4,32	23,47	1,35	0,65	0,03
590	3,02	21,32	3,95	1,53	0,45
870	2,35	20,19	5,28	1,75	0,90
1.204	1,77	18,93	6,45	1,76	1,47
1.641	1,34	18,03	7,30	1,67	1,98
2.326	0,94	17,13	8,10	1,46	2,59
2.988	0,75	16,63	8,49	1,25	3,00

Elles ont permis d'établir l'ordre de la réaction par rapport au méthane. Dans ces conditions, la concentration de ce gaz décroît rapidement au cours du temps, alors que celle en oxygène reste sensiblement constante. L'action de l'eau étant par ailleurs connue, l'ordre recherché est donné par le tracé du diagramme

logarithmique de v/H_2O en fonction de CH_4 (fig. 27) où H_2O et CH_4 sont respectivement les pressions partielles de l'eau et du méthane. Nous obtenons ainsi deux droites dont le coefficient angulaire de 2,5 et 2,3 indique un ordre voisin de 2,4. Enfin, deux expériences 6 et 11 (tableaux IX et X) ont été effectuées sous la même pression totale, mais en présence cette fois de beaucoup de méthane et de peu d'oxygène.

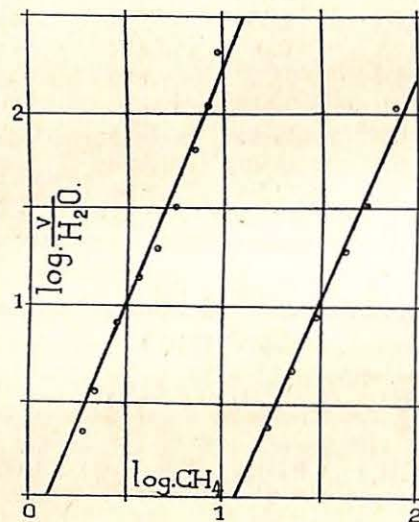


Fig. 27

Tableau IX.

Expérience 6					
$P_0(CH_4) : 19,63$		$P_0(O_2) : 9,82$		$T : 668,3^\circ$	
Temps en minutes	$P(CH_4)$	$P(O_2)$	$P(H_2O)$	$P(CO)$	$P(CO_2)$
0	19,63	9,82	0	0	0
68	16,70	4,98	5,87	2,06	0,88
125	14,62	1,27	10,02	3,45	1,57
164	13,88	0,26	11,50	3,87	1,89

Tableau X.

Expérience 11					
$P_0(CH_4) : 19,67$		$P_0(O_2) : 9,82$		$T : 649,5^\circ$	
Temps en minutes	$P(CH_4)$	$P(O_2)$	$P(H_2O)$	$P(CO)$	$P(CO_2)$
0	19,67	9,82	0	0	0
271	18,53	7,99	2,28	0,91	0,23
401	17,47	6,24	4,40	1,65	0,55
525	16,32	4,32	6,70	2,40	0,96
612	15,27	2,51	8,79	2,96	1,44
676	14,68	1,44	9,97	3,19	1,80
725	14,30	0,76	10,73	3,33	2,04
767	14,04	0,30	11,25	3,46	2,17

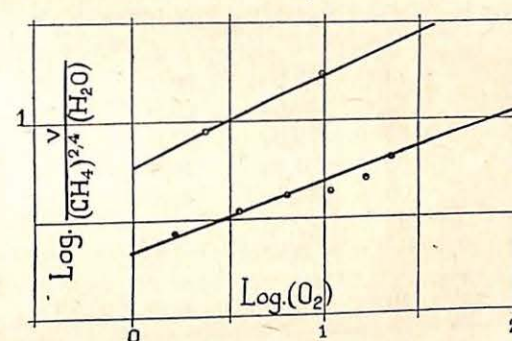


Fig. 28

Dans le diagramme de la figure (28) nous avons cette fois porté $\log.v/(H_2O)(CH_4)^{2.4}$ en ordonnée, et $\log.(O_2)$ en abscisse et nous avons obtenu une droite de coefficient angulaire 0,37 et une autre de coefficient 0,5 donnant ainsi en moyenne un ordre égal à 0,4.

Ce cycle de calcul a été repris, compte tenu cette fois, des ordres établis comme il vient d'être décrit. Nous avons été amené ainsi à un ordre de 0,4 pour l'oxygène, de 2,3 pour le méthane et de 1 pour l'eau, ce qui justifie amplement les approximations faites dans nos premiers calculs.

La vitesse de combustion du méthane aura par conséquent pour expression : $v = k_1 (H_2O) (CH_4)^{2,3} (O_2)^{0,4}$, avec une erreur possible par excès ou par défaut de 0,1 dans les exposants des concentrations.

Dans le tableau XI, nous avons groupé les valeurs moyennes de k obtenues pour les expériences mentionnées précédemment et dans le tableau XII les valeurs de k calculées pour chaque point de l'expérience 5. — On voit par là que k est bien constant au cours du temps (régularité des courbes cinétiques) mais peut varier de 10 p. c. en passant d'une expérience à l'autre, mettant ainsi en évidence le défaut de reproductibilité de deux essais différents.

Tableau XI.

N°T	en degrés	$P_o(CH_4)$	$P_o(O_2)$	$k_1 \times 10^4$	k_2/k_1	$k_2 \times 10^4$
4	670,0	9,78	19,56	26,2	1,32	34,6
5	669,9	9,82	19,63	25,9	1,30	33,7
9	670,1	9,87	19,63	23,8	1,42	33,8
7	669,8	4,95	24,49	31,6	1,05	33,2
8	670,1	4,99	24,50	32,5	1,07	34,7
10	649,0	9,82	19,63	2,78	1,77	4,92
11	649,5	19,66	9,82	3,15	3,25	10,24

N.-B. — k est exprimé en $minute^{-1} (cm\ Hg)^{-2,7}$

Tableau XII.

Expérience 5

Valeur de k pour différents degrés d'avancement (r) de la relation	
r	k_1
0,22	$2,96 \times 10^{-3}$
0,41	$2,39 \times 10^{-3}$
0,57	$2,27 \times 10^{-3}$
0,69	$2,40 \times 10^{-3}$
0,79	$2,99 \times 10^{-3}$
0,87	$2,56 \times 10^{-3}$

Toutes les combustions ont été réalisées jusqu'ici à la pression de 70 cm. Une expérience effectuée à la pression de 30 cm. a donné pour k une valeur inférieure de 10 à 20 p. c. aux précédentes. Cet effet n'est pas suffisant pour conclure avec certitude à une action de la pression.

Quant à la vitesse de combustion du CO, nous avons déjà montré qu'elle résulte de celle du méthane en remplaçant simplement un CH_4 par un CO, elle sera dès lors :

$$v_{CO} = k_2 (H_2O) (CH_4)^{1,3} (CO) (O_2)^{0,4}$$

Dans le tableau XI, nous renseignons aussi les valeurs de k_2 calculées à partir d'une équation établie dans la première partie de ce travail :

$$\left[\frac{(CH_4)}{(CH_4)_0} \right]^a = 1 - a \frac{(CO)}{(CH_4)} \quad a + 1 = \frac{k_1}{k_2}$$

Pour chaque expérience, on recherchait la valeur de a donnant le plus exactement CO en fonction de CH_4 . De là, on déduisait k_2 par la formule :

$$a = \frac{k_2}{k_1} - 1.$$

On remarquera que les valeurs de k_2 calculées de la sorte diffèrent plus entre elles d'une expérience à l'autre que les valeurs de k_1 . Nos hypothèses ne sont donc qu'une première approximation. Il semble notamment que dans la vitesse de combustion du CO, l'oxygène intervient par une puissance légèrement inférieure à 0,4, mais nous n'avons pas assez d'expériences et elles sont trop peu précises pour trancher dès à présent la question.

Effet de la température.

Nous avons encore effectué plusieurs combustions à des températures différentes (expériences 10, 12, 14 et 16) (tableaux XIII, XIV, XV et XVI). Cinq températures distantes en moyenne de 15° ont été choisies. Dans le tableau XVII, nous donnons les valeurs de $\log. k_1$ et de $\log. k_2/k_1$ trouvées pour ces expériences et dans le diagramme de la figure 29, nous avons porté les logarithmes k_1 et de k_1/k_2 en fonction de $1/T$. Conformément à la loi

d'Arrhénius, nous obtenons deux droites correspondant respectivement à une énergie d'activation de 93.500 c et de 11.500 c.

Si E_1 et E_2 représentent respectivement les énergies d'activation de la combustion du méthane et de l'oxyde de carbone, nous aurons :

$$E_1 = 93.500 \text{ calories}$$

$$E_1 - E_2 = 11.500 \text{ calories.}$$

Tableau XIII.

<i>Expérience 10</i>					
$P_0(\text{CH}_4) : 9,82$		$P_0(\text{O}_2) : 19,63$		$T : 649,0^\circ$	
Temps en minutes	P(CH ₄)	P(O ₂)	P(H ₂ O)	P(CO)	P(CO ₂)
0	9,82	19,63	0	0	0
392	9,09	19,16	0,47	0,23	0
1.129	8,15	17,00	3,35	1,42	0,26
1.699	6,98	15,05	5,68	2,19	0,66
2.435	5,35	11,99	8,95	2,61	1,87
3.130	4,35	10,01	10,95	2,67	2,81
4.183	3,55	8,28	12,55	2,40	3,88
5.387	3,00	6,98	13,64	1,97	4,86
6.587	2,55	5,98	14,54	1,77	5,51

Tableau XIV.

<i>Expérience 12</i>					
$P_0(\text{CH}_4) : 9,82$		$P_0(\text{O}_2) : 20,22$		$T : 659,4^\circ$	
Temps en minutes	P(CH ₄)	P(O ₂)	P(H ₂ O)	P(CO)	P(CO ₂)
0	9,82	20,22	0	0	0
399	8,87	18,74	1,90	0,84	0,12
866	6,26	14,31	7,13	2,45	1,12
1.129	4,98	11,95	9,68	2,82	2,02
1.404	4,06	10,12	11,52	2,84	2,92
1.763	3,19	8,32	13,27	2,75	3,89
2.231	2,36	6,70	14,92	2,41	5,06
3.626	1,47	3,92	16,70	1,58	6,78

Tableau XV.

<i>Expérience 14</i>					
$P_0(\text{CH}_4) : 9,83$		$P_0(\text{O}_2) : 19,65$		$T : 678,7^\circ$	
Temps en minutes	P(CH ₄)	P(O ₂)	P(H ₂ O)	P(CO)	P(CO ₂)
0	9,83	19,65	0	0	0
121	7,69	16,29	4,28	1,76	0,39
182	5,78	12,94	8,11	2,80	1,26
243	3,88	9,42	11,91	3,36	2,60
303	2,48	7,60	13,71	3,33	3,53
397	1,93	5,28	15,81	2,89	5,02
485	1,50	4,31	16,66	2,64	5,70
668	1,15	3,35	17,37	2,15	6,54

Tableau XVI.

<i>Expérience 16</i>					
$P_0(\text{CH}_4) : 9,87$		$P_0(\text{O}_2) : 19,63$		$T : 692,6^\circ$	
Temps en minutes	P(CH ₄)	P(O ₂)	P(H ₂ O)	P(CO)	P(CO ₂)
0	9,87	19,63	0	0	0
76	3,96	9,58	11,82	3,54	2,37
137	1,81	5,06	16,13	3,12	4,95
207	1,07	3,35	17,60	2,44	6,37

Tableau XVII.

N°	T en degrés	1/T	log. k ₁	log. $\frac{k_1}{k_2}$
10	649,0	0,001540	4,4440	0,2480
12	659,4	0,001517	4,9274	0,1903
5	669,9	0,001492	3,4133	0,1139
14	678,7	0,001473	3,8319	0,0607
16	692,6	0,001444	2,3802	0,0086

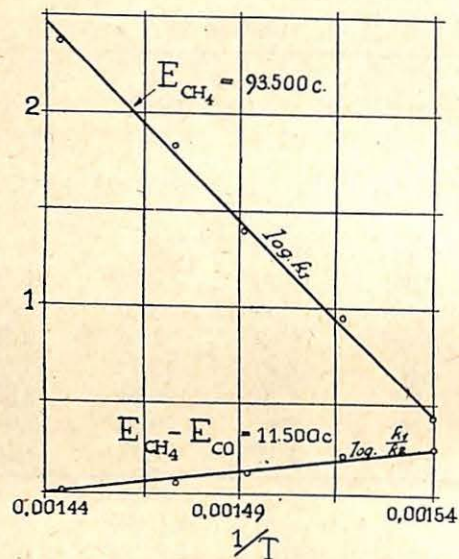


Fig. 29

Conclusions.

1° — Les produits directs de l'oxydation lente du méthane sont l'eau et l'oxyde de carbone. Ce dernier brûle ensuite pour donner de l'anhydride carbonique. Cette seconde combustion est intimement liée à la première par laquelle elle est en quelque sorte catalysée, car aux températures expérimentées, les mélanges humides d'oxyde de carbone et d'oxygène sont parfaitement inertes.

2° — Il a été prouvé expérimentalement que l'accélération de la combustion du méthane durant la première partie de la réaction est due à l'eau.

3° — Ces constatations ont permis d'établir avec précision les constantes régissant l'évolution du système, c'est-à-dire les constantes de vitesses k et les énergies d'activation E des combustions du méthane et de l'oxyde de carbone.

Elles sont :

a) pour le méthane

$$k_1 = \frac{v_1 \text{ (vitesse)}}{(\text{CH}_4)^{2,3} (\text{O}_2)^{0,4} (\text{H}_2\text{O})} \quad E_1 = 93.500 \text{ cal.}$$

b) pour l'oxyde de carbone

$$k_2 = \frac{v_2 \text{ (vitesse)}}{(\text{CO}) (\text{CH}_4)^{1,3} (\text{O}_2)^{0,4} (\text{H}_2\text{O})} \quad E_2 = 82.000 \text{ cal.}$$

Les exposants sont exacts à 0,1 près (erreur absolue).

Il nous est agréable d'exprimer notre reconnaissance à M. le professeur MUND de l'Université de Louvain pour les bons conseils qu'il nous a prodigués, surtout dans les moments difficiles.

Nous tenons également à reconnaître tout ce que nous devons à l'intérêt que M. FRIPIAT, directeur de l'Institut National des Mines, n'a cessé de nous témoigner au cours de ce travail accompli sous sa haute direction.

Nos remerciements s'adressent aussi à l'I.R.S.I.A. dont la généreuse intervention nous a permis de mener à bien ce travail.

Signalons pour finir que nous avons trouvé en M. FALLY, chimiste-assistant de l'Institut National des Mines, un aide intelligent et dévoué dont nous avons profité largement pour la réalisation de nos recherches.

Pâturages, le 21 janvier 1948.

M. VANPEE.