

Institut National des Mines
à Frameries-Paturages

RAPPORT SUR LES TRAVAUX DE 1947

ANNEXE IV.

L'échange hydrogène-deuterium

dans la réaction

deuterium + méthane + oxygène

Recherche patronnée par l'I.R.S.I.A.

Thèse de doctorat de M. J. WYNEN

(Faculté des sciences de l'Université de Louvain.)

Prof. A. Van Tiggelen.

INTRODUCTION

La combustion du méthane a fait l'objet d'un grand nombre de travaux expérimentaux. Néanmoins, les opinions diffèrent quant au mécanisme de cette réaction et plus spécialement quant à la nature des produits intermédiaires instables jouant un rôle actif dans les explosions. Ces différences d'opinion proviennent du fait que l'instabilité des produits intermédiaires rend très difficile leur détection.

Pour éliminer ces difficultés, nous avons ajouté au mélange combustible de méthane, un mélange d'hydrogène et de deuterium. Les échanges H-D dans le méthane non brûlé et dans la fraction du mélange hydrogéné ayant échappé à la réaction nous permettent de tirer quelques conclusions précieuses sur la nature des radicaux intervenant dans la combustion du méthane.

I. DESCRIPTION DES PROCÉDES EXPERIMENTAUX

A. — Réactifs.

La préparation du mélange $H_2 + D_2$ (*) a été faite à partir de NaOD. Cet NaOD provenait d'une préparation antérieure de D_2 où D_2O réagissait avec du sodium métallique (1).

(*) On désigne par D, le deuterium, isotope de l'hydrogène de poids atomique 2.

Par action de HCl gazeux sur NaOD dans le vide, nous avons obtenu HDO, que nous traitons alors selon une méthode décrite par l'un de nous (1) avec du Na métallique pour former finalement du HD. Nous obtenions donc un mélange d'hydrogène à 50 % de D₂ correspondant à la valeur théorique.

Ultérieurement, nous avons préparé un mélange H₂ + D₂ à partir de D₂O, H₂O et Na métallique (1). La concentration en D₂ de ce mélange était de 58,37 %.

L'oxygène provenait de KMnO₄ pur chauffé dans le vide.

Le méthane a été mis à notre disposition par l'Institut National des Mines, où il avait été purifié par distillation fractionnée à basse température (2). Sa pureté était d'au moins 99,9 % de CH₄.

Ag₂O a été préparé par action d'une solution concentrée de potasse sur une solution d'AgNO₃ en présence de granules de pierre ponce (3).

Le gel de silice a été soumis, avant emploi, au vide pendant au moins 6 heures à une température de $\pm 200^\circ\text{C}$.

B. — Description des appareils.

La figure 30 donne une représentation schématique de l'appareil utilisé.

La chambre de réaction R, en pyrex, est longue de 18,2 cm. et a un diamètre de 23 mm.

Sur le tube reliant la chambre de réaction à la chambre de mélange M, se trouve un index m₁ au-dessus du robinet r₄. Le volume de la chambre de réaction jusqu'à m₁ est de 76,63 cm³.

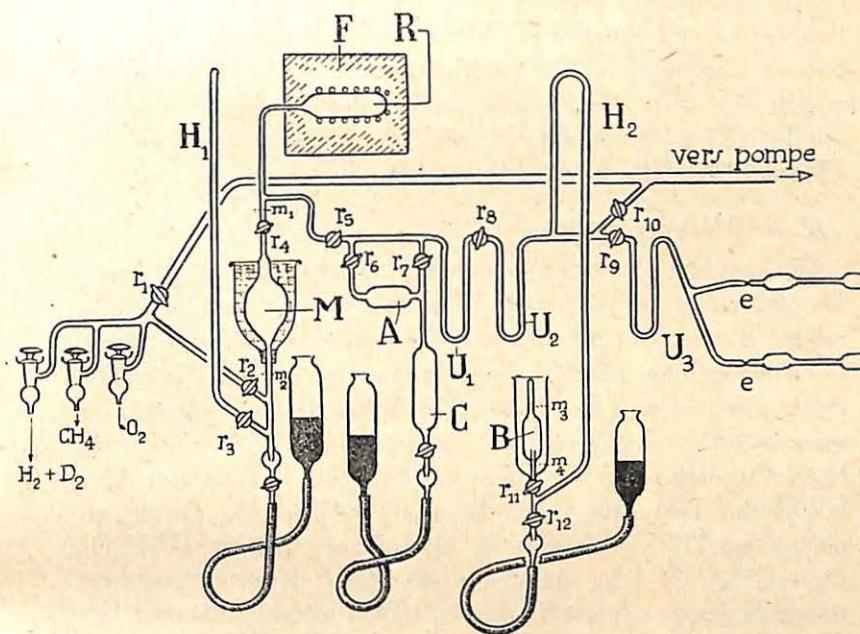
La température du four F, où s'accomplit la réaction, est donnée par un thermo-couple et peut se lire directement sur un cadran. Un rhéostat et un ampèremètre sont intercalés dans le circuit de chauffe du four, ce qui permet de maintenir constante la température du four par réglage de l'intensité du courant.

Un fil de résistance entoure les tubes allant de R aux robinets r₄ et r₅ afin que, par chauffage de ces tubes, soit évitée la condensation de l'eau formée au cours de la réaction.

Le volume de la chambre de mélange M de r₄ à l'index m₂ est de 167,25 cm³. La chambre de mélange est entourée d'un manchon rempli d'eau dont le but est d'assurer la constance de la température au cours de la préparation du mélange gazeux.

Deux tubes latéraux relient M, l'un au manomètre par r₃, l'autre à la canalisation par r₄.

L'anse U₁ bourrée de gel de silice communique avec la chambre de réaction par l'intermédiaire du robinet r₅. Tous les réactifs et produits de réaction, à l'exception de H₂ et D₂, sont d'abord absorbés sur SiO₂ refroidi à la température de l'air liquide.



Il est donc possible de séparer l'hydrogène non brûlé des autres gaz. La chambre d'analyse A est remplie de Ag₂O qui transforme en CO₂ le CO formé au cours de la réaction et, en H₂O et D₂O, les traces de H₂ et D₂ qui auraient pu échapper au traitement précédent à la silice. Cette oxydation a lieu à une température de $\pm 110^\circ\text{C}$.

Dans le tube U_2 bourré de laine de verre, on peut condenser le CO_2 par refroidissement dans l'air liquide. Le CO_2 se mesure en le transvasant dans la jauge B. Le volume de B est de $9,968 \text{ cm}^3$ à partir de l'index m_4 et de $0,563 \text{ cm}^3$ à partir de l'index m_3 .

Les tubes de Geissler se composent de deux réservoirs (diamètre intérieur 2 cm, longueur 5 cm) reliés par un capillaire (diamètre intérieur 1,5 mm, longueur ± 17 cm). Ils peuvent être chauffés à 400° C . dans des fours séparés (1).

Pour l'analyse spectrographique, les gaz des tubes de Geissler étaient soumis sous pression de $\pm 1,5$ mm de Hg à une excitation par haute fréquence (Tesla), en utilisant des électrodes extérieures aux tubes (1). Le spectrographe était un Hilger, grand modèle (F_D.170). Nous avons employé deux sortes de plaques, soit les « Gevaert Graphic Normal Panchro-antihalo », soit les « Ilford Special Rapid Panchromatic ».

C. — Mode opératoire.

Dès que l'on obtient le vide complet dans l'appareil, on ferme les robinets r_1 , r_2 , r_3 , r_4 et r_5 . On ouvre ensuite un instant le robinet du réservoir d'hydrogène; l'ouverture de r_2 remplit alors la chambre de mélange M d'une certaine quantité de H_2 et D_2 . Après avoir remonté le mercure jusqu'à m_2 , on lit la pression au manomètre H_1 . En ouvrant r_1 , on pompe ensuite le restant de H_2 et D_2 , puis par des manœuvres analogues, on introduit dans la chambre de mélange successivement CH_4 et O_2 . On lit au manomètre H_1 les pressions de $H_2 + D_2 + CH_4$ et de $H_2 + D_2 + CH_4 + O_2$. La différence des deux dernières pressions donne la pression partielle de O_2 , tandis que la différence des deux premières est égale à la pression partielle de CH_4 .

Le mélange des gaz étant alors préparé et dès que la température désirée est atteinte, on ouvre le robinet r_4 et on chasse les gaz dans la chambre de réaction R en remontant le Hg jusqu'à l'index m_1 .

Le manomètre H_1 permet de mesurer la pression initiale, ainsi que de suivre les variations de pression au cours de la réaction.

Dès que l'on désire arrêter la réaction, on refroidit d'abord U_1

par l'air liquide, on ferme les robinets r_6 , r_7 et r_8 et on ouvre le robinet r_5 . On ferme alors les robinets r_{10} et r_{11} et ouvre r_8 par où le $H_2 + D_2$ non brûlé peut se répandre jusqu'aux tubes de Geissler, soumis préalablement au vide pendant ± 12 heures à 400° C .

Si la pression est supérieure à 1 à 2 mm Hg, on pompe prudemment une partie du gaz par r_9 et r_{10} . On retire ensuite un des fours et scelle le tube en « e ».

U_1 étant encore dans l'air liquide, on ouvre le robinet r_{10} et pompe le reste de l'hydrogène. On ferme ensuite r_5 et r_8 , retire l'air liquide et ouvre r_6 et r_7 . Par le va et vient du mercure en c et par la manœuvre successive des robinets r_6 et r_7 , on s'assure du contact avec Ag_2O de tout le gaz compris entre r_5 et r_8 .

Après deux à trois heures, on refroidit U_2 par l'air liquide, on ferme r_{10} et r_4 et ouvre r_8 , r_6 et r_7 . Le CH_4 se répand ainsi dans le second tube de Geissler qu'on remplit, cette fois encore, à 1 ou 2 mm Hg. Le CH_4 restant est évacué, U_2 étant toujours dans l'air liquide. Aussitôt le vide atteint, on ferme r_6 , r_7 , r_8 et r_{10} et on descend le mercure en-dessous de r_{12} .

On ouvre r_{11} et on remplace l'air liquide autour de U_2 par un mélange acétone-neige carbonique afin d'empêcher l'évaporation de l'eau condensée en U_2 . On verse de l'air liquide dans le manchon autour de B de manière à ce que le CO_2 d'abord condensé en U_2 passe dans B. Après dix minutes de ce refroidissement, on remonte le mercure au-dessus de r_{11} et on ferme r_{11} et r_{12} . On retire le mélange réfrigérant qui entourait U_2 et on fait le vide par r_{10} . Après évaporation de l'air liquide du manchon de B, on remplit celui-ci d'eau et, aussitôt le vide atteint, on fait remonter le mercure jusqu'à m_4 ou m_3 (suivant la quantité de CO_2 à mesurer) en ouvrant r_{12} et r_{11} .

On note la température du bain autour de B et on lit la pression de CO_2 au manomètre H_2 .

Tout en maintenant fermés les robinets r_1 , r_2 , r_8 et r_{11} , on laisse entrer l'air dans l'appareil de manière à pouvoir souder deux nouveaux tubes de Geissler. Ceux-ci sont soumis toute la nuit au vide à 400° C . de façon à être prêts le lendemain pour une nouvelle expérience.

D. — Calcul des résultats.

Sauf pour les expériences préliminaires, nous renseignerons toujours : la pression totale initiale, les pressions partielles des réactifs et la pression du CH_4 brûlé. Ce sont les pressions ramenées au volume de la chambre de réaction ($76,65 \text{ cm}^3$) et à 273° K .

Voici, à titre d'exemple, ce calcul pour l'expérience 46. On introduit d'abord en M le mélange $\text{H}_2 + \text{D}_2$ (les gaz sont toujours introduits dans le même ordre). La pression lue au manomètre est de $6,98 \text{ cm}$. Par l'introduction de CH_4 , la pression devient $8,02$, donc :

$$P_{\text{CH}_4} = 8,02 - 6,98 = 1,04 \text{ cm.}$$

Après l'introduction d' O_2 , la pression a passé à $11,54 \text{ cm}$, ce qui fait :

$$P_{\text{O}_2} = 11,54 - 8,02 = 3,52 \text{ cm.}$$

La température de M était restée pendant tout ce temps égale à $20,9^\circ \text{ C}$.

La pression totale étant $11,54$:

$$\begin{aligned} \% \text{ H}_2 + \text{D}_2 &= 6,98/11,54 = 60,48 \% \\ \% \text{ CH}_4 &= 1,04/11,54 = 9,01 \% \\ \% \text{ O}_2 &= 3,52/11,54 = 30,50 \% \end{aligned}$$

La pression totale de $11,54 \text{ cm}$ est celle régnant dans la chambre de mélange M ($167,25 \text{ cm}^3$) à la température de $20,9^\circ \text{ C}$.

A 273° K , la pression dans la chambre de réaction est :

$$\frac{167,25 \times 11,54}{273 + 20,9} = P_t \frac{76,65}{273}; P_t = 23,389 \text{ cm Hg.}$$

$$P_{\text{H}_2 + \text{D}_2} = 23,389 \times 0,6048 = 14,134 \text{ cm Hg.}$$

$$P_{\text{O}_2} = 23,389 \times 0,305 = 7,133 \text{ cm Hg.}$$

$$P_{\text{CH}_4} = 23,389 \times 0,0901 = 2,107 \text{ cm Hg.}$$

La pression du CO_2 en B est de $9,51 \text{ cm Hg}$ pour un volume de $9,968 \text{ cm}^3$ et à $22,55^\circ \text{ C}$.

La pression calculée du CH_4 brûlé dans la chambre de réaction et à 273° K est donc :

$$P_{\text{CH}_4} = \frac{9,968 \times 9,51}{295,55} \times \frac{273}{76,65} = 1,145 \text{ cm. Hg.}$$

Le % D_2 dans le $\text{H}_2 + \text{D}_2$ restant et dans le CH_4 est déterminé spectrographiquement. A cet effet, le gaz des tubes de Geissler est excité par un courant de haute fréquence. La différence d'efficacité $\Delta \epsilon$ est déterminée par la méthode du secteur à échelons (4).

Pour le mélange hydrogène-deuterium :

$$\log \frac{\text{H}\%}{\text{D}\%} = \Delta \epsilon - 0,05 \quad (1)$$

Le pourcentage de D_2 dans CH_4 est calculé sur la base de l'équation :

$$\log \frac{\text{H}\%}{\text{D}\%} = \Delta \epsilon - 0,035 \quad (5)$$

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

A. — Expériences préliminaires.

Avant d'entreprendre une étude systématique de l'échange entre D_2 et CH_4 , nous avons réalisé une série d'expériences préliminaires. Elles devaient nous donner une première idée des conditions et de l'importance de l'échange. Les résultats de ces essais figurent au tableau 1.

TABLEAU I

| N° | % H ₂ +D ₂ | % CH ₄ | % O ₂ | temps de réaction en minutes | température °C. | % D ₂ retrouvé dans H ₂ +D ₂ | % D ₂ dans CH ₄ |
|----|-------------------------------------|----------------------|---------------------|------------------------------------|--------------------|---|---|
| 1 | 23,87 | 44,22 | 31,90 | 15 | 380 | 44,82 | néant |
| 2 | 23,39 | 47,17 | 29,43 | 4,5 | 380 | 45,48 | — |
| 3 | 23,11 | 45,91 | 30,98 | 8 | 375 | 45,54 | — |
| 4 | 63,08 | 25,03 | 11,89 | 240 | + 600 | 17,78 | 23,84 |
| 5 | 44,10 | 37,7 | 18,15 | 120 | 537 | ? | 13,95 |
| 6 | 60,78 | 39,22 | néant | 270 | 510 | 39,01 | néant |
| 7 | 34,92 | 20,58 | 44,50 | 150 | 539 | ? | 15,82 |
| 8 | 27,82 | 17,02 | 55,15 | 60 | 500 | ? | ± 5 |
| 9 | 65,17 | 34,83 | néant | 120 | 535 | ? | ± 4 |
| | | | (+H ₂ O) | | | | |
| 10 | 63,20 | 33,91 | 2,88 | 120 | » | 24,12 | 13,66 |
| 11 | 63,40 | 34,60 | néant | 110 | » | 41,81 | 5 à 6 |
| | | | (+D ₂ O) | | | | |
| 12 | 65,16 | 34,84 | » | 120 | » | 45,77 | ± 3 |
| 13 | 65,03 | 34,97 | » | 240 | » | 38,52 | ± 4,8 |
| 14 | 53,77 | 30,20 | 16,02 | a) 30 b) 120 | 510 » | ? ? | 14,74 16,57 |

La première colonne donne le numéro d'ordre des expériences; les colonnes 2, 3 et 4: les concentrations initiales des réactifs. La colonne deux donne la concentration totale de l'hydrogène. Pour ces expériences, le mélange hydrogène répondait à la composition $H_2/D_2 = 1,00$.

La septième colonne fournit le % D₂ dans l'hydrogène non brûlé. Si aucune transformation n'avait lieu au cours de l'expérience, nous devrions retrouver la valeur 50.

La colonne huit indique le % D₂ dans le CH₄ non consommé. Pour ces expériences, l'appareil différait quelque peu de celui schématisé à la figure 1. A côté de la chambre d'analyse A contenant Ag₂O, se trouvait une autre chambre d'analyse rem-

plie de gel de silice où étaient condensés les gaz après la réaction. Cette chambre d'analyse fut ensuite remplacée par l'anse U₁.

Dans les expériences 1, 2 et 3, le % D₂ dans l'hydrogène restant était un peu inférieur à la concentration initiale en D₂ de ce mélange. Cette variation de la teneur en deuterium pouvait en principe s'expliquer par une ou plusieurs des hypothèses suivantes :

- 1) formation de H₂ pendant la combustion;
- 2) différence de vitesse de combustion de H₂ et D₂;
- 3) différence de viscosité de H₂ et D₂ (se faisant surtout sentir au passage des capillaires);
- 4) différence d'absorption de H₂ et D₂ sur le gel de silice.

Les expériences suivantes ont été faites pour fixer ce point.

Expérience 15. — Un mélange H₂, D₂, CH₄, O₂ est introduit sur le gel de silice refroidi par l'air liquide sans avoir été chauffé au four préalablement. On détermine alors % D₂ de la manière habituelle et on trouve :

$$D_2 = 45,81 \%, \text{ ce qui élimine les hypothèses 1 et 2.}$$

Expérience 16. — Une partie d'un mélange H₂ + D₂ (teneur H/D : 1,00) est envoyée directement vers un des tubes de Geissler à travers un plus gros tube, tandis que l'autre partie du gaz atteint l'autre tube de Geissler par les capillaires où le gaz passe normalement après une combustion.

Dans les deux cas, on trouve D₂ = 50 %. Ce qui fait rejeter l'hypothèse trois.

Expérience 17. — Un mélange H₂ + D₂ (H/D = 1,00) est introduit dans la chambre d'analyse contenant le gel de silice. La chambre d'analyse est refroidie par l'air liquide et pendant le refroidissement, on prélève une partie de l'hydrogène qu'on introduit dans un tube de Geissler (expérience 17a).

La chambre d'analyse est ensuite réchauffée à la température ambiante. On effectue alors une nouvelle prise d'hydrogène dans un autre tube de Geissler (expérience 17b).

La même opération est enfin menée après avoir replongé la chambre d'analyse dans l'air liquide (expérience 17c).

Voici les résultats obtenus :

- 17a $D_2 = 45 \%$.
 17b $D_2 = 48,64 \%$.
 17c $D_2 = 43,11 \%$.

Ceci montre que la phase gazeuse du mélange hydrogéné change de concentration par traitement au gel de silice si ce dernier est refroidi à la température de l'air liquide. Nous avons, en effet, constaté que la pression d'hydrogène au-dessus du gel de silice refroidi dans l'air liquide était inférieure à celle que laisserait prévoir le seul effet de l'abaissement de température. Il fallait donc admettre que D_2 et H_2 était absorbé par le gel de silice aux basses températures, tout en gardant une certaine tension de vapeur. L'expérience 17 montre que D_2 est absorbé plus fortement qu' H_2 sur SiO_2 .

Les expériences 4, 5, 6 et 14 font apparaître un échange considérable entre CH_4 et D_2 aux températures de 500 à 600° C. L'expérience 14 nous donne en outre une première idée de l'influence de la durée de réaction. Il faut surtout remarquer l'échange minime en absence d' O_2 (exp. 6 et 13) ou dans les mélanges trop riches en O_2 (exp. 8).

Dans l'expérience 9, on brisait dans la chambre de réaction un capillaire rempli d' H_2O juste avant l'introduction des réactifs. La même opération a été faite avec D_2O dans les expériences 11 et 12. Le résultat, semblable à celui des expériences 6 et 13, montre le peu d'action de la vapeur d' H_2O ou de D_2O ; il en sera tout autrement pour O_2 .

B. — Influence de O_2 sur l'échange.

Nous avons mis cet effet en évidence par deux séries d'expériences. Dans toutes les deux, les pressions de CH_4 et $H_2 + D_2$ étaient maintenues constantes, tandis que l'on faisait varier la pression d' O_2 . Chaque fois, la température de la chambre de réaction était de 508° C. et la durée de réaction de 30 minutes.

Dans la première série (tableau 2), le mélange hydrogéné contenait 50 % D_2 et 50 % H_2 ; dans la seconde (tableau 3), le mélange titrait 58,37 % D_2 .

Les pressions figurant dans les tableaux sont ramenées au volume de la chambre de réaction et à 273° K.

Dans les expériences 34 et 36 du tableau 2 et 48 du tableau 3, le mélange a explosé sitôt introduit dans la chambre de réaction. Il fut analysé ensuite et la proportion de $CO + CO_2$ trouvé indiquait une combustion complète du CH_4 ; aussi l'échange dans le CH_4 n'a-t-il pu être mesuré dans ces trois cas.

Ces explosions laissent suffisamment d'hydrogène pour la détermination de l'importance de l'échange dans le mélange hydrogéné résiduel.

TABLEAU II

| N° | P total | $P_{H_2 + D_2}$ | P_{CH_4} | P_{O_2} | % D_2 dans CH_4 | % D_2 dans $H_2 + D_2$ |
|----|---------|-----------------|------------|-----------|------------------------|--------------------------------|
| 18 | 16,55 | 10,47 | 5,88 | 0 | ± 3,5 | 41,98 |
| 19 | 16,55 | 10,45 | 5,86 | 0,24 | 8,15 | — |
| 20 | 16,85 | 10,56 | 5,95 | 0,34 | — | 32,16 |
| 21 | 17,50 | 10,45 | 5,87 | 1,17 | 14,76 | 27,79 |
| 22 | 18,67 | 10,45 | 5,87 | 2,54 | 16,46 | 26,22 |
| 23 | 20,45 | 10,47 | 5,88 | 4,09 | 17,09 | 25,16 |
| 24 | 21,26 | 10,45 | 5,87 | 4,92 | 19,75 | 26,61 |
| 25 | 23,09 | 10,47 | 5,88 | 6,74 | 18,24 | 25,39 |
| 26 | 24,06 | 10,57 | 5,85 | 7,85 | 17,00 | 29,75 |
| 27 | 24,71 | 10,47 | 5,88 | 8,55 | 15,75 | 29,53 |
| 28 | 24,91 | 10,45 | 5,87 | 8,58 | 14,60 | 28,47 |
| 29 | 25,09 | 10,46 | 5,88 | 8,74 | 15,96 | 27,02 |
| 30 | 25,45 | 10,42 | 5,85 | 9,18 | 14,09 | 27,55 |
| 31 | 26,59 | 10,46 | 5,87 | 10,25 | 15,62 | 25,75 |
| 32 | 27,25 | 10,47 | 5,88 | 10,90 | 14,05 | — |
| 33 | 27,64 | 10,47 | 5,88 | 11,28 | 18,52 | — |
| 34 | 27,80 | 10,48 | 5,89 | 11,42 | — | 22,87 |
| 35 | 28,54 | 10,46 | 5,88 | 12,19 | 17,21 | 31,26 |
| 36 | 29,35 | 10,49 | 5,89 | 12,96 | — | 26,51 |

TABLEAU III

| N° | P total | P _{H₂ + D₂} | P _{CH₄} | P _{O₂} | P _{CO + CO₂} | % D ₂ dans CH ₄ | % D ₂ dans H ₂ +D ₂ |
|----|---------|--|-----------------------------|----------------------------|----------------------------------|---|--|
| 37 | 16,35 | 14,22 | 2,12 | 0 | 0,02 | ± 5,5 | 52,26 |
| 38 | 16,33 | 13,62 | 2,03 | 0,58 | 0,12 | 11,58 | 51,55 |
| 39 | 17,79 | 14,23 | 2,12 | 1,44 | 0,20 | 20,06 | 49,65 |
| 40 | 18,22 | 14,10 | 2,10 | 1,98 | 0,27 | 23,20 | 51,54 |
| 41 | 18,54 | 13,82 | 2,06 | 2,65 | 0,35 | 26,76 | 47,60 |
| 42 | 19,81 | 14,06 | 2,09 | 3,65 | 0,54 | 27,26 | 45,45 |
| 43 | 20,79 | 14,17 | 2,11 | 4,50 | 0,65 | 27,37 | 49,58 |
| 44 | 21,95 | 14,19 | 2,11 | 5,64 | 0,94 | — | 49,19 |
| 45 | 22,32 | 14,10 | 2,10 | 6,12 | 1,01 | 25,86 | 48,78 |
| 46 | 23,38 | 14,13 | 2,10 | 7,13 | 1,14 | 25,08 | 51,33 |
| 47 | 24,27 | 14,04 | 2,09 | 8,12 | 1,16 | 24,61 | — |
| 48 | 24,43 | 13,94 | 2,07 | 8,40 | 2,16 | — | 57,93 |
| 49 | 26,44 | 14,07 | 2,10 | 10,26 | 1,55 | 15,96 | 58,07 |

Le graphique I, figure 31, représente, pour les deux séries d'expériences, l'échange dans CH₄ et dans H₂ + D₂ en fonction de la pression de O₂.

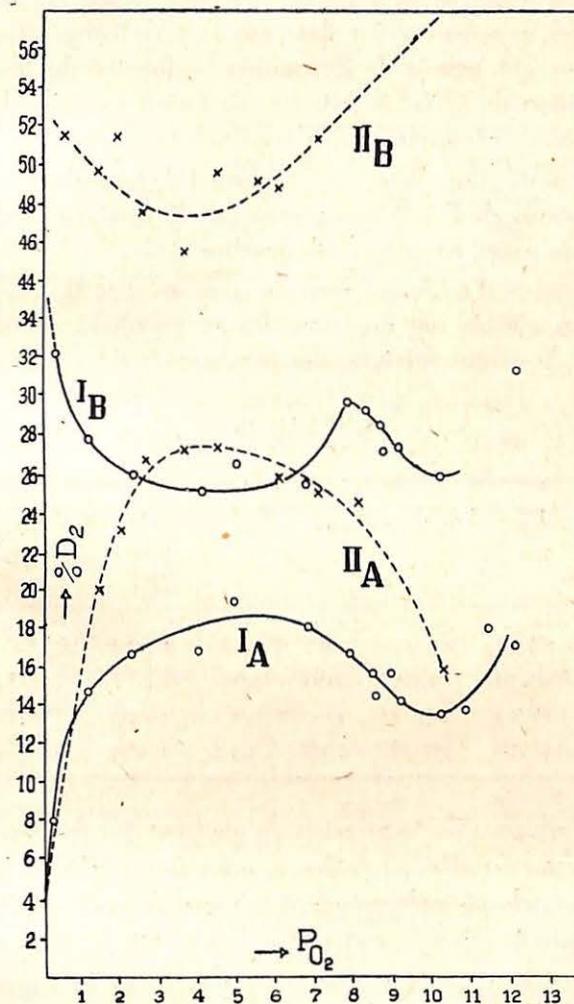
Les courbes I^A et II^A donnent % D₂ dans le CH₄ non consommé pour les expériences des tableaux II et III, tandis que les courbes I^B et II^B donnent le % D₂ dans H₂ + D₂ restant.

Le % D dans H₂ + D₂ pour les essais ayant donné lieu à des explosions n'est pas porté sur le graphique. Celui-ci montre que les courbes A et B forment des images spéculaires et que la somme % D_{CH₄} + D_{H₂ + D₂} est constante pour une même série.

De ces tableaux, il ressort que le pourcentage initial de D₂ était de 23,50 % dans la première série et de 45 % dans la seconde, calculé sur la totalité de l'hydrogène.

Pour la première série, P_{H₂ + D₂} était égal à 10,45 et P_{CH₄} = 5,8; pour la deuxième, P_{H₂ + D₂} = 14,1 et P_{CH₄} =

2,1. Malgré cette différence considérable, les résultats des deux séries sont entièrement comparables. En accord avec les expériences préliminaires, on constate que l'échange est très faible en absence d'O₂. L'addition de 10 à 15 % d'O₂ exalte considérablement l'échange; celui-ci passe par un maximum pour 20



à 25 % O₂. Une plus grande proportion d'O₂ diminue alors l'échange. L'allure spéciale des courbes I^A et I^B au delà de P_{O₂} = 8 cm, s'explique par le développement des chaînes ramifiées. Ceci est confirmé par les explosions que nous avons observées dans ce domaine.

C. — *Influence de la durée de réaction.*

Quelques expériences sur des mélanges de composition constante nous ont permis de déterminer l'influence du temps sur la combustion du CH₄. A cette fin, on faisait varier la durée de réaction, tout en maintenant la température à 505° C.

Les résultats sont donnés au tableau IV. La valeur sensiblement constante de P_{CO + CO₂}, prouve que la combustion du CH₄ est terminée après 10 minutes de réaction.

Les réactions d'échanges se prolongent au delà de ces 10 minutes, bien que ce soit au cours des 10 premières minutes que la vitesse d'échange atteigne son maximum.

TABLEAU IV

| N° | Durée réaction en minutes | P _{tot} | P _{H₂ + D₂} | P _{CH₄} | P _{O₂} | % D ₂ dans CH ₄ | % D dans H ₂ + D ₂ | P _{CO + CO₂} |
|----|---------------------------------|------------------|--|-----------------------------|----------------------------|---|---|--------------------------------------|
| 50 | 10 | 18,24 | 15,97 | 2,08 | 2,18 | 14,20 | 55,71 | 0,54 |
| 51 | 20 | 18,50 | 14,05 | 2,09 | 2,17 | 14,17 | 54,68 | 0,54 |
| 52 | 40 | 18,27 | 14,02 | 2,09 | 2,17 | 16,09 | 55,05 | 0,55 |
| 53 | 80 | 18,19 | 15,98 | 2,08 | 2,15 | 17,20 | 52 | 0,55 |

D. — *Influence de la pression de méthane sur l'échange.*

Pour mettre cet effet en évidence, nous avons effectué la combustion de quelques mélanges dont la pression en O₂ et H₂ + D₂ restait constante. P_{H₂ + D₂} = 14,15; P_{O₂} = 2,81.

Les gaz étaient portés pendant 30 minutes à la température de 508° C. P_{CH₄} variait d'une expérience à l'autre comme indiqué à la colonne 2 du tableau V. Etant donné que P_{H₂ + D₂}

restait constant, le pourcentage initial de D₂ était d'autant plus petit qu'était plus forte la teneur en méthane. Aussi, la colonne 6 indique-t-elle les pourcentages initiaux en D₂ correspondant aux différentes pressions de méthane. La dernière colonne donne la valeur obtenue en additionnant % D_{CH₄} et % D_{H₂ + D₂} et en divisant par 2.

TABLEAU V

| N° | P _{CH₄} | % D ₂ dans CH ₄ res. | % D ₂ dans H ₂ + D ₂ res. | P _{CO + CO₂} | % D ₂ ds. mélange total | ½ (% D _{CH₄} + % D _{H₂ + D₂}) |
|----|-----------------------------|---|---|--------------------------------------|--|---|
| 54 | 2,10 | 24,20 | 50,68 | 0,48 | 44,96 | 57,44 |
| 55 | 5,55 | 24,55 | 45 | 0,61 | 58,72 | 54,77 |
| 56 | 6,06 | 15,26 | 59,45 | 0,85 | 51,45 | 27,55 |
| 57 | 9,02 | 12,61 | 59,41 | 0,85 | 25,60 | 26 |
| 58 | 15,12 | 11,75 | 53,53 | 1,21 | 20,45 | 22,55 |

E. — *Influence de la température sur la combustion et l'échange.*

Dans ces expériences, les mélanges avaient la même composition. La pression totale ramenée au volume de la chambre de réaction et à 273° K. était de 16 cm Hg comprenant : 44,59 % D₂, 51,81 % H₂, 11,40 % CH₄ et 12,20 % O₂.

Aux températures inférieures, la durée de réaction était prolongée afin d'assurer un échange suffisant pour une mesure précise.

Les résultats sont consignés au tableau VI. Les colonnes 4, 5 et 6 indiquent le % D₂ trouvé dans H₂ + D₂ et CH₄, ainsi que la quantité de CH₄ brûlé. Partant d'un mélange hydrogéné à 58,37 % de D₂, l'échange dans H₂ + D₂ est donné par 58,37, diminuée de la valeur expérimentale de % D_{H₂ + D₂} trouvée dans l'hydrogène résiduel.

Les colonnes 7, 8 et 9 indiquent l'échange dans $H_2 + D_2$ et CH_4 ainsi que $P_{CO} + CO_2$ rapporté à une durée de réaction de cinq minutes.

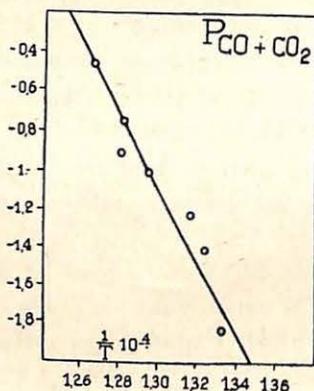
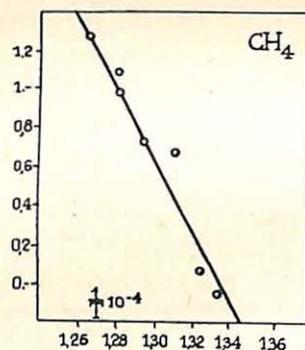
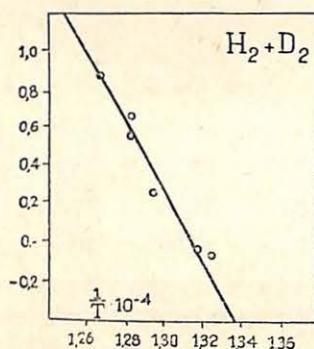
Les logarithmes des valeurs des colonnes 7, 8 et 9 ont été portés sur les graphiques 2, 3 et 4 en fonction de $1/T$.

Les pentes des droites ainsi obtenues sont respectivement :

graphique 2 (échange du $H_2 + D_2$) : $18,6 \cdot 10^4$

graphique 3 (échange du CH_4) : $19,3 \cdot 10^4$

graphique 4 (combustion de CH_4) : $19,5 \cdot 10^4$



ce qui donne 87 ± 8 Kcal comme énergie d'activation globale pour ces réactions.

TABLEAU VI

| N° | Durée de la réaction en minutes | Temp. en ° C. | % D ₂ dans H ₂ + D ₂ | % D ₂ dans CH ₄ | P _{CO} + CO ₂ | Echange dans H ₂ + D ₂ | Echange dans CH ₄ | P _{CO} + CO ₂ ramené à 5 minutes |
|----|---------------------------------|---------------|---|---------------------------------------|-----------------------------------|--|------------------------------|--|
| 59 | 5 | 515,5 | 51,13 | 18,57 | 0,55 | 7,26 | 18,57 | 0,555 |
| 60 | 10 | 507 | 51,45 | 18,77 | 0,24 | 5,46 | 9,58 | 0,125 |
| 61 | 10 | 507 | 49,9 | 24,00 | 0,55 | 4,25 | 12,00 | 0,175 |
| 62 | 20 | 498 | 51,26 | 21,05 | 0,27 | 1,77 | 5,26 | 0,067 |
| 63 | 20 | 486 | 54,67 | 18,44 | 0,25 | 0,92 | 4,61 | 0,058 |
| 64 | 50 | 482 | 55,55 | 20,25 | 0,25 | 0,84 | 3,57 | 0,058 |
| 65 | 40 | 476,5 | ? | 6,98 | 0,11 | ? | 0,87 | 0,014 |

III. DISCUSSION DES RESULTATS

A. — Schéma de réaction.

Nos expériences montrent que pour la combustion du CH_4 ainsi que pour la réaction d'échange, on obtient une ligne droite en portant $\log V$ (V : vitesse des différentes réactions) en fonction de $1/T$ (graphiques 3, 4 et 5).

Or, comme dans un processus en chaînes ramifiées l'énergie d'activation est fonction de la température, nous devons donc conclure que nous nous trouvons en présence de chaînes rectilignes non ramifiées.

Bonhoefer et Reichhardt (6) donnent 10^{-4} à 10^{-5} comme valeur de la concentration en radicaux OH dans la flamme de l'hydrogène. Ceci pour une température d'environ 1700° C. Il est donc permis de croire que dans nos expériences (500° C) la concentration en radicaux OH est considérablement plus petite (10^{-9} ?).

D'après Semenov (7), le nombre de collisions subie par un radical avant sa disparition à la paroi est donnée par la formule :

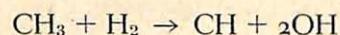
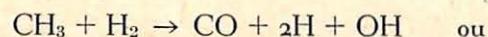
$$V = 0,1 \frac{d^2}{\lambda^2}$$

d : diamètre de la chambre de réaction cylindrique;

λ : libre parcours moyen,

ce qui nous fait un nombre moyen de chocs de l'ordre de 10^9 avant d'atteindre la paroi. Et comme la concentration en radicaux est du même ordre de grandeur que l'inverse du nombre de chocs avant la paroi, la disparition des radicaux à la paroi sera beaucoup plus probable que la recombinaison de 2 radicaux entr'eux.

De même, on peut prévoir les conditions d'une ramification éventuelle des chaînes. En supposant que l'énergie d'activation des réactions de branchement possibles :



soit d'environ 40.000 K cal. (8), on trouve pour la probabilité d'une telle réaction :

$$\frac{(\text{O}_2)}{p} e^{-\frac{40.000}{RT}} \cong 10^{-12}$$

p étant la pression totale et O_2 la pression partielle de l'oxygène.

Il faudrait donc pour qu'une réaction de branchement ait lieu, que le radical subisse au moins 10^{12} collisions avant d'atteindre la paroi. Ce nombre n'étant, comme nous l'avons dit plus haut, que de 10^9 , les chaînes ne seront pas ramifiées.

Le schéma réactionnel peut donc être doublement simplifié : ne pas présenter de branchement de chaînes ni de recombinaisons de radicaux entr'eux. Tenant compte de ceci, nous propo-

sons le schéma suivant pour interpréter nos résultats expérimentaux :

- 1) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$
- 2) $\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$
- 3) $\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{COH} + \text{OH}$
- 4) $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$
- 6) $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}$
- 7) $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$
- 8) $\text{CH}_3 + \text{D}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{D} + \text{D}$
- 9) $\text{D} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HD}$
- 10) $\text{OH} \rightarrow \text{paroi}$
- 11) $\text{CH}_3 \rightarrow \text{paroi}$
- 12) $\text{H} \rightarrow \text{paroi}$

Les chaînes de l'échange dans CH_4 et $\text{H}_2 + \text{D}_2$ sont représentées dans ce schéma par les réactions 8 et 9.

Le choc entre un radical CH_3 et une molécule D_2 donne CH_3D (échange pour CH_4) et un atome D. L'atome D réagit alors suivant 9 avec CH_4 pour reformer un radical CH_3 et une molécule HD (échange dans le mélange hydrogéné par apport d'hydrogène léger).

Les maillons des chaînes de la combustion du méthane sont les réactions 4 et 7; les centres actifs étant CH_3 et OH en accord avec les idées actuelles sur la combustion du méthane (8) et (9).

La combustion de l'hydrogène se déroule suivant les réactions 5 et 6. Comme pour le méthane, nous n'admettons pas ici de chaînes ramifiées, de sorte que la réaction 6 ne peut conduire à la formation simultanée de OH et O . La réaction 6 ne donne que le résultat global d'un choc $\text{H} + \text{O}_2$. Il est en effet inutile de connaître les produits intermédiaires éventuels (par ex.: HO_2). Nous admettons simplement que toute collision $\text{H} + \text{O}_2$ aboutit à la formation d'un seul radical OH .

Les chaînes se terminent par les réactions de paroi 10, 11 et 12. Il va de soi, qu'à l'exception de la réaction 1, où H_2 représente

toujours la molécule d'hydrogène léger, H_2 peut être remplacé par D_2 et vice-versa.

Passons maintenant à l'interprétation de nos résultats dans le cadre de ce schéma.

Envisageons d'abord la réaction primaire, puis les différentes chaînes.

B. — La réaction primaire.

L'énergie d'activation de la combustion du méthane est d'environ 95,5 Kcal (10). Le fait que nous trouvons, en bon accord avec cette valeur, 87 ± 8 Kcal. montre que, même en présence d'hydrogène, la réaction primaire fait intervenir le méthane. Ceci correspond d'ailleurs à la constatation selon laquelle l'énergie d'activation de la combustion de H_2 serait d'environ 120 Kcal. (11). Quant à la pyrolyse du CH_4 , son énergie d'activation est de 79 Kcal. (12).

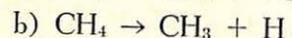
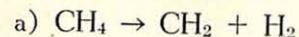
Si nous supposons que le processus primaire est la dissociation du méthane, l'énergie d'activation de la combustion sera : $79 \text{ Kcal.} + E_3 + E_4$.

(E_1 : énergie d'activation de la i^{e} réaction du schéma).

ce qui nous donne le total de 89 Kcal. (15).

De la concordance de ce chiffre avec la valeur expérimentale, nous croyons pouvoir conclure que la réaction primaire n'est autre que la dissociation thermique du méthane.

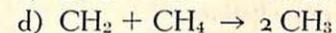
Malgré qu'il n'y ait pas de certitude absolue sur la nature des radicaux que donne la scission primaire du CH_4 , il existe des raisons de préférer la réaction a) (14)



Nous résultats nous conduisent aussi à admettre la scission suivant a). La présence ou l'absence d' O_2 n'est pas nécessaire pour la formation primaire de radicaux CH_3 si la dissociation du méthane se fait suivant b) : d'après b), l'oxygène n'aurait pas d'influence sur l'échange, puisque la chaîne de l'échange se fait à l'intervention des radicaux CH_3 . Or, nos expériences montrent

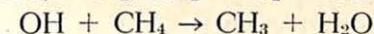
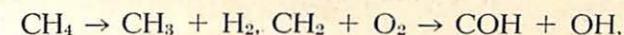
au contraire que l'échange est nettement plus faible en l'absence d' O_2 .

Le schéma suivant donne une bonne interprétation des faits expérimentaux :



Les réactions a) et c) ne donnent pas lieu à un échange très important, n'étant pas des processus en chaîne. D'autre part, l'énergie d'activation d'un processus combinant a) et d) serait : $79 + 44 = 123$ Kcal (12). Cette valeur de beaucoup supérieure à l'énergie d'activation de la combustion du méthane, montre que l'échange ne peut se faire que difficilement suivant d) et explique l'exaltation de l'échange en présence d'oxygène.

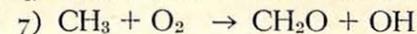
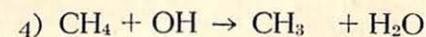
En présence d'oxygène, la filiation du radical CH_3 est la suivante :



Le radical CH_3 se trouve ainsi formé à meilleur compte qu'en absence d'oxygène.

C. — Combustion du méthane.

Nous considérons CH_3 et OH comme centres actifs dans les chaînes de combustion du CH_4 . Les radicaux OH proviennent de l'action des CH_2 sur O_2 . Les chaînes de la combustion du CH_4 sont représentées par les réactions 4 et 7.



Semenoff (7) donne pour la vitesse d'une réaction en chaînes rectilignes :

$$V = 0,1 \frac{d^2}{q\lambda^2} \cdot N_0$$

où N_0 = nombre de centres actifs formés par unité de volume; et unité de temps.

d = diamètre de la chambre de réaction;

λ = libre parcours moyen;

q = nombre moyen de collisions d'un centre actif avant la réactions de propagation.

Le nombre de centres actifs (OH) formé par unité de volume est : $N_0 = K_3 (\text{CH}_2) (\text{O}_2)$.

Les réactions 1, 2 et 3 nous donnent la concentration stationnaire en CH_2 :

$$K_1(\text{CH}_4) = K_3(\text{CH}_2) (\text{O}_2) + K_2(\text{CH}_2) (\text{H}_2)$$

$$\text{d'où : } (\text{CH}_2) = \frac{K_1(\text{CH}_4)}{K_3(\text{O}_2) + K_2(\text{H}_2)}$$

$$\text{donc : } N_0 = \frac{K_1 K_3 (\text{CH}_4) (\text{O}_2)}{K_3(\text{O}_2) + K_2(\text{H}_2)}$$

$1/q$ est la probabilité pour que la collision d'un centre actif soit suivie de réaction.

Pour OH, cette probabilité est :

$$\frac{1}{q_{\text{OH}}} = \frac{(\text{CH}_4)}{P} e^{-\frac{E_4}{RT}}$$

Comme les chaînes font intervenir OH et CH_3 , nous devons également tenir compte de l'efficacité des collisions du radical CH_3 :

$$\frac{1}{q_{\text{CH}_3}} = \frac{(\text{O}_2)}{P} e^{-\frac{E_7}{RT}}$$

Nous obtenons donc comme valeur moyenne de q :

$$q = \frac{1}{2} (q_{\text{OH}} + q_{\text{CH}_3}) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\frac{(\text{CH}_4)}{P} e^{-\frac{E_4}{RT}}} + \frac{1}{\frac{(\text{O}_2)}{P} e^{-\frac{E_7}{RT}}} \right)$$

$$q = \frac{1}{2} \frac{(\text{CH}_4)e^{-\frac{E_4}{RT}} + (\text{O}_2)e^{-\frac{E_7}{RT}}}{\frac{(\text{O}_2)(\text{CH}_4)e^{-\frac{E_4+E_7}{RT}}}{P}}$$

En substituant q et N_0 par leurs valeurs dans l'équation de Semenov, nous trouvons pour la vitesse de combustion de CH_4 :

$$V_{\text{CH}_4} = 0,2 \frac{d^2}{\lambda^2} \cdot \frac{K_3(\text{O}_2) K_1(\text{CH}_4)}{K_3(\text{O}_2) + K_2(\text{H}_2)} \frac{P}{(\text{CH}_4)e^{-\frac{E_4}{RT}} + (\text{O}_2)e^{-\frac{E_7}{RT}}} \frac{(\text{O}_2)(\text{CH}_4) \cdot e^{-\frac{E_4+E_7}{RT}}}{P}$$

Nous voyons donc que la vitesse de combustion du CH_4 dépend de la concentration des trois réactifs CH_4 , H_2 et O_2 .

En présence d'une grande quantité d' O_2 , $K_2(\text{H}_2)$ devient petit vis-à-vis de $K_3(\text{O}_2)$ et $(\text{CH}_4)e^{-E_4/RT}$ vis-à-vis de $(\text{O}_2)e^{-E_7/RT}$, ce qui donne alors l'ordre zéro pour O_2 .

Le même raisonnement conduit à attribuer l'ordre 1 à O_2 en présence de peu d'oxygène. L'ordre du méthane varie de 1 à 2 suivant que la teneur en méthane est forte ou minime. Enfin, l'ordre de H_2 varie de 0 à -1 suivant qu'il y a peu ou beaucoup d' H_2 .

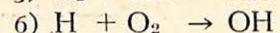
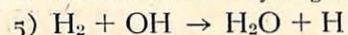
L'ordre de O_2 dans la combustion du CH_4 est égal à 1 d'après Norrish (15), tandis que Vanpée (10) trouve 0,4. Ces auteurs donnent respectivement 2 et 2,5 pour le méthane.

Quelques expériences non décrites semblent indiquer un ordre quelque peu inférieur à zéro pour H_2 . A part la valeur 2,5 pour l'ordre du méthane, il y a une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et ceux fournis par notre formule de la vitesse de réaction.

Remarquons encore qu'au cours de la réaction plusieurs espèces moléculaires sont présentes et que λ ne peut être qu'une valeur moyenne du libre parcours moyen. La substitution de λ par sa valeur exacte ne change en rien les conclusions qualitatives. La simplification a été faite afin de conserver une forme simple aux équations. Pour le même motif, nous n'avons tenu aucun compte des facteurs stériques lors du calcul des probabilités des collisions efficaces des radicaux CH_3 ou OH .

D. — Combustion de l'hydrogène.

Les réactions 5 et 6 de notre schéma constituent les maillons des chaînes de la combustion de l'hydrogène :



Un calcul identique à celui de C nous conduit à la formule suivante pour la combustion de l'hydrogène :

$$V_{H_2} = 0.2 \cdot \frac{d^2 K_3(O_2) K_1(CH_4)}{\lambda^2 K_3(O_2) + K_2(H_2)} \frac{\frac{(H_2)}{P} \cdot (O_2) \cdot e^{-\frac{E_6 + E_5}{RT}}}{H_2 \cdot e^{-\frac{E_5}{RT}} + (O_2) \cdot e^{-\frac{E_6}{RT}}}$$

Cette combustion est donc de l'ordre 1 par rapport au méthane, tandis que l'ordre par rapport à H_2 varie de -1 à $+1$ suivant qu'il y a beaucoup ou peu d' H_2 .

Nos expériences (étant donné le temps de réaction relativement long de 50 minutes) nous renseignent plutôt sur l'avance-

ment de la réaction que sur sa vitesse. Nous pouvons cependant comparer la vitesse de combustion de l'hydrogène et celle du méthane : on constate, en effet, que dans les deux séries d'expériences relatives à l'influence de l' O_2 sur l'échange, la somme % D_2 dans CH_4 plus % D_2 dans $H_2 + D_2$ reste constante.

Dans la première série, tableau 11, elle était de ± 44 . Le pourcentage initial total en D_2 était 25,5 pour toutes les expériences de la première série pour un mélange hydrogéné à 50 % D_2 .

Pour une expérience sans aucun échange, on devrait donc trouver :

$$\% D_{CH_4} + \% D_{H_2 + D_2} = 0 + 50$$

pour un échange complet :

$$\% D_{CH_4} + \% D_{H_2 + D_2} = 25.5 + 25.5 = 47$$

Dans nos expériences, nous n'avions jamais :

$$\% D_{CH_4} = \% D_{H_2 + D_2}$$

de telle sorte que jamais l'échange ne fut complet. Néanmoins, le fait de trouver une somme constante mais inférieure à 47 conduit à penser que globalement, il y a une perte en deuterium dans les gaz qui ont échappé à la combustion.

Ceci peut s'expliquer par une combustion plus rapide de l'hydrogène que du méthane (le deuterium se trouvant au début uniquement incorporé à l'hydrogène).

Le rapport de l'hydrogène brûlé au méthane brûlé croît évidemment avec la pression d'hydrogène et décroît avec la pression du méthane. On doit donc s'attendre à ce que :

$$\text{Pour } \frac{V_{H_2}(CH_4)}{V_{CH_4}(H_2)} > 1 \text{ (combustion proportionnellement plus rapide de } H_2)$$

$$\frac{1}{2} (\% D_{CH_4} + \% D_{H_2} + \% D_2)$$

trouvé < % initial global en D₂

Pour $\frac{V_{H_2}(CH_4)}{V_{CH_4}(H_2)} = 1$ alors $\frac{1}{2} (\% D_{CH_4} + \% D_{H_2} + \% D_2)$ trouvé = % initial global en D.

Pour $\frac{V_{H_2}(CH_4)}{V_{CH_4}(H_2)} < 1$ alors $\frac{1}{2} (\% D_{CH_4} + \% D_{H_2} + \% D_2)$ trouvé > % initial global en D.

Dans nos expériences relatives à l'influence de la pression de CH₄ sur l'échange, nous avons maintenu constante la pression d'hydrogène (P_{H₂} = 14,1) en faisant varier la pression de méthane.

Dans la première expérience, il y avait manifestement beaucoup plus d'H₂ que de CH₄. L'hydrogène brûlait donc proportionnellement plus vite que le méthane et

$$\frac{1}{2} (\% D_{CH_4} + \% D_{H_2} + \% D_2)$$

trouvé était plus petit que le % initial global de D₂.

Au fur et à mesure de l'augmentation de P_{CH₄}, $\frac{V_{H_2}(CH_4)}{V_{CH_4}(H_2)}$

diminue de plus en plus. Pour P_{CH₄} = 9, (P_{H₂} = 14,1) et

$$\frac{1}{2} (\% D_{CH_4} + \% D_{H_2} + \% D_2)$$

est trouvé égal au initial global de D₂. Nous en déduisons que pour cette expérience :

$$\frac{V_{H_2}(CH_4)}{V_{CH_4}(H_2)} = 1.$$

Ces résultats sont illustrés par le graphique 5. La courbe II représente la variation du % initial global de D₂ en fonction de la pression de méthane.

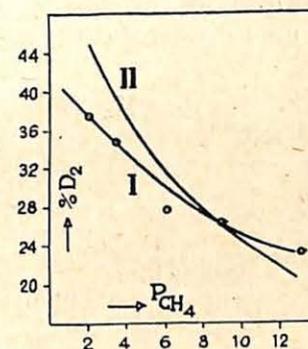
La courbe I donne les valeurs expérimentales de

$$\frac{1}{2} (\% D_{CH_4} + \% D_{H_2} + \% D_2)$$

en fonction de P_{CH₄}.

Comme dans la seconde série d'expériences sur l'influence de O₂, P_{CH₄} est plus petit et P_{H₂} plus grand que dans la première, on doit trouver :

$$\frac{V_{H_2}(CH_4)}{V_{CH_4}(H_2)} \text{ (série 1)} < \frac{V_{H_2}(CH_4)}{V_{CH_4}(H_2)} \text{ (série 2)}$$



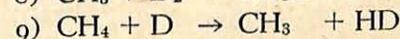
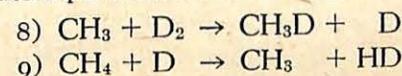
Dans la seconde série, l'hydrogène brûle proportionnellement beaucoup plus que dans la première. Il en résulte, en accord avec notre théorie, que la différence entre

$$\frac{1}{2} (\% D_{CH_4} + \% D_{H_2} + \% D_2)$$

et le pourcentage global et initial de deuterium sera beaucoup plus grand dans la seconde série d'expériences que dans la première.

E. — Les réactions d'échange.

Les chaînes des réactions d'échange dans le CH₄ et H₂ + D₂ sont représentées par les réactions 8 et 9.



Seuls interviennent les radicaux CH_3 et H , que nous représenterons désormais par la seule lettre R . Ces radicaux R sont donc les centres actifs des chaînes d'échange.

Lors de la discussion du schéma de réaction, nous avons montré que le seul mode possible de disparition des radicaux est la disparition sur la paroi. Il est clair que pour des raisons de stationnarité, le nombre total de radicaux doit demeurer constant au cours de la réaction. Ceci est également vrai pour les radicaux R et OH séparément. Il résulte de cette stationnarité que le nombre de radicaux OH formés par unité de temps doit être égal au nombre de ces radicaux qui disparaissent dans le même temps. On peut donc tirer des équations 6, 7, 4 et 5 du schéma de réaction :

$$\frac{(\text{H})(\text{O}_2) \cdot e^{-\frac{E_6}{RT}}}{P} + \frac{(\text{O}_2)(\text{CH}_3) \cdot e^{-\frac{E_4}{RT}}}{P} = \frac{(\text{OH})(\text{CH}_4) \cdot e^{-\frac{E_4}{RT}}}{P} + \frac{(\text{OH})(\text{H}_2) \cdot e^{-\frac{E_5}{RT}}}{P}$$

et comme $E_5 \cong E_4 = 8.500 \text{ cal}$ et que E_6 et E_7 sont très petits :

$$(\text{R})(\text{O}_2) = (\text{OH}) \{ (\text{CH}_4) + (\text{H}_2) \} e^{-8500/RT}$$

$$\text{donc : } \frac{(\text{R})}{(\text{OH})} = \frac{(\text{CH}_4) + (\text{H}_2)}{(\text{O}_2)} \cdot e^{-\frac{8.500}{RT}}$$

ce qui donne pour le pourcentage de R :

$$\text{R \%} = \frac{(\text{R})}{(\text{R}) + (\text{OH})} = \frac{1}{1 + \frac{(\text{O}_2)}{(\text{CH}_4) + (\text{H}_2)} \cdot e^{-\frac{8.500}{RT}}}$$

Le calcul de la vitesse d'échange nécessite la connaissance du nombre des radicaux R . Ce nombre est égal au % de radicaux R

multiplié par le nombre total de radicaux formés par la réaction primaire (soit N^0).

Nous trouvons donc pour la vitesse d'échange $V_{\text{H-D}}$:

$$V_{\text{H-D}} = 0,2 \frac{d^2}{\lambda^2} \frac{K_3(\text{O}_2) K_1(\text{CH}_4)}{K_3(\text{O}_2) + K_2(\text{H}_2)} \cdot \frac{1}{1 + \frac{(\text{O}_2)}{(\text{CH}_4) + (\text{H}_2)} e^{-\frac{8500}{RT}}} \cdot \frac{(\text{H}_2)(\text{CH}_4)}{P} \cdot e^{-\frac{E_9 + E_8}{RT}} \cdot \frac{(\text{H}_2) e^{-\frac{E_8}{RT}} + (\text{CH}_4) e^{-\frac{E_9}{RT}}}{RT}$$

Suivant que les pressions de CH_4 et H_2 sont élevées ou faibles, nous trouvons de 1 à 2 pour l'ordre par rapport au CH_4 et de 0 à 1 pour l'ordre par rapport à l'hydrogène.

Nous voyons donc qu'en présence de petites quantités de réactifs, l'ordre du CH_4 (en ce qui concerne l'échange dans CH_4) est supérieur à celui de H_2 (en ce qui concerne l'échange dans $\text{H}_2 + \text{D}_2$). Il s'ensuit que l'échange dans CH_4 est relativement plus favorisé que celui de $\text{H}_2 + \text{D}_2$.

Ceci explique pourquoi l'écart des courbes % D_{CH_4} et % $D_{\text{H}_2 + \text{D}_2}$ est d'autant plus grand qu'il y a plus de H_2 et moins de CH_4 (voir graphique 1).

Pour préciser l'action de O_2 , différencions la vitesse d'échange par rapport à la concentration en O_2 :

$$\frac{dV_{\text{H-D}}}{d(\text{O}_2)} = 0 = \frac{\{ K_2(\text{H}_2) + K_3(\text{O}_2) \} K_3 K_1(\text{CH}_4) - K_3(\text{O}_2) K_1(\text{CH}_4) K_3}{\{ K_3(\text{CH}_4) + K_3(\text{O}_2) \}^2}$$

$$1 + \frac{\frac{8500/RT}{(O_2) e} \frac{K_3(O_2) K_1(CH_4)}{K_2(H_2) + K_3(O_2)}}{(H_2) + (CH_4)} = \left\{ 1 + \frac{\frac{e^{8500/RT}}{(O_2) e} \frac{(H_2) + (CH_4)}{K_2(H_2) + K_3(O_2)}}{(H_2) + (CH_4)} \right\}$$

en égalant cette expression à zéro, nous déterminerons la dépendance du maximum d'échange à l'égard de la concentration en oxygène :

$$K_2(H_2) K_3 K_1(CH_4) - K_3^2(O_2)^2 K_1(CH_4) e^{8500/RT} = 0$$

$$(O_2)^2 = \frac{K_2(H_2) (H_2 + CH_4) e^{-8500/RT}}{K_3}$$

$$(O_2) = \sqrt{\frac{K_2(H_2) (H_2 + CH_4) e^{-8500/RT}}{K_3}} \quad \text{en simplifiant par } K_2 = K_3.$$

Pour nos expériences :

$$\frac{-8500/RT}{e} = \frac{-5.45}{e} = \frac{-5.45}{e}$$

$$\left. \begin{array}{l} P_{H_2 + D_2} = 14,1 \\ \text{pour la seconde série.} \end{array} \right\} P_{CH_4} = 2,1$$

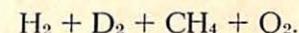
En introduisant ces valeurs dans la formule, on trouve que le maximum d'échange doit correspondre à $P_{O_2} = 1,5$ cm, alors que nous trouvons expérimentalement un peu plus de 4 cm.

Compte tenu du caractère qualitatif de nos calculs, nous pouvons donc conclure que la formule de la vitesse d'échange fournit elle aussi une bonne interprétation de nos résultats. D'autant plus que le calcul théorique qui vient d'être effectué nous fournit la pression optima pour O_2 afin d'avoir une *vitesse d'échange* maxima alors que les mesures portent sur un *rendement d'échange* après 30 minutes de réaction.

En fait, durant ces 30 minutes, la pression moyenne de l'oxygène peut avoir été voisine de la valeur 1,5 cm qui vient d'être calculée.

RESUME

Nous avons étudié l'échange H - D du méthane et du mélange hydrogéné dans les réactions :



Etant donné la valeur de 87 ± 8 Kcal pour l'énergie d'activation du méthane, nous en déduisons que la réaction primaire doit être la dissociation thermique du CH_4 .

Le fait que l'échange du CH_4 est manifestement plus petit en absence d' O_2 s'explique par la scission du CH_4 en radicaux CH_2 et atomes H_2 .

Nous avons prouvé que les chaînes de la réaction ne sont pas ramifiées et qu'il n'y a pas de recombinaison importante de radicaux entr'eux.

Dans le schéma que nous proposons, les centres actifs de la combustion du méthane sont CH_3 et OH , ceux de la combustion de l'hydrogène H et OH et ceux de l'échange CH_3 et D .

Les formules de la vitesse de combustion de CH_4 et H_2 et de la vitesse d'échange, basées sur ce schéma, sont en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. VAN TIGGELEN, Bull. Soc. Chim. Belg., 55, p. 155 (1946).
- (2) L. COPPENS, Bull. Soc. Chim. Belg., 45, p. 355 (1954).
- (3) Ad. VAN TIGGELEN, Ann. Min. Belg., XLIV, p. 135 (1945).
- (4) R. BRECKPOT, Spectrochimie Acta I, p. 157 (1959).
- (5) Ad. VAN TIGGELEN et J. WIJNEN, Bull. Chim. Belg., 56, p. 312 (1947).
- (6) BONHOEFER et REICHHARDT, Zeitschr. f. Electroch., 42, p. 449 (1956).
- (7) SEMENOFF, Chemical Kinetics and Chain Reactions, p. 55.
- (8) Ad. VAN TIGGELEN, Bull. Soc. Chim. Belg., 55, p. 202 (1946).
- (9) W. NORRISH, Colloquium sur « La cinétique et le mécanisme des réactions d'inflammation et de combustion en phase gazeuse », Paris, avril 1948.
- (10) M. VANPEE — résultats non publiés.
- (11) ASHMORE et DAINTON, Nature, 158, p. 416 (1946).
- (12) KASSEL, J. Am. Chem. Soc., 54, p. 3949 (1952).

- (13) Ad. VAN TIGGELEN, Ann. Min. Belg., XLIII, p. 117 (1942).
(14) M. LETORT et X. DUVAL, Ann. des Mines et des carburants, p. 95,
5^e livraison (1944).
(15) NORRISH et FOORD, Proc. Roy. Soc. A., 157, p. 505 (1936).

Université de Louvain
Laboratoire de chimie minérale et analytique
(Prof. A. Van Tiggelen)
Juillet 1948.

Institut National des Mines
à Frameries-Paturages

RAPPORT SUR LES TRAVAUX DE 1947

ANNEXE V.

LISTE

DES

APPAREILS ELECTRIQUES

ET DIVERS

agréés en 1947
sur proposition de l'Institut National des Mines.
