

50376  
1973  
233-2

50376  
1973  
233-2

# THESES

présentées à  
L'UNIVERSITE DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE  
pour l'obtention du grade de  
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques MONTASTIER  
Ingénieur E.N.S.C.L.  
Attaché de Recherche au C.N.R.S.

## 1<sup>ère</sup> THESE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'OXYDATION DU METHANE:  
ETUDE EXPERIMENTALE ET SIMULATION SUR ORDINATEUR ET  
CALCULATRICE HYBRIDE. METHODES DE SIMULATION DE  
MODELES DE PROCESSUS EN CHAINES RAMIFIEES.**



## ANNEXES ET FIGURES

Soutenues le 23 mars 1973 devant la Commission d'Examen

Président : M. P. BACCHUS  
Examineurs : M. M. LUCQUIN  
M. F. LAURENT  
Membre invité : M. G. GUIOCHON



# **ANNEXES**

## A N N E X E 1

### T E C H N I Q U E S      E X P E R I M E N T A L E S

Nous avons employé la méthode du pyromètre de MALLARD et LE CHATELIER (1), méthode fort ancienne mais heureusement perfectionnée par de nombreux chercheurs, qui consiste à envoyer le mélange gazeux dans un réacteur préalablement vidé et maintenu à une température constante.

Nous ne présenterons pas l'appareillage, classiquement utilisé au laboratoire et déjà abondamment décrit (2). Nous rappellerons qu'il comprend essentiellement :

- Une installation de stockage des gaz (réserves principales de 10 litres et secondaires de 2 litres) ;
- un réacteur cylindrique en silice transparente de 110 ml, situé dans un four dont la température est homogénéisée par un manchon en acier et mesurée par un thermocouple chromel-alumel relié à un potentiomètre MECI ;
- deux installations de vide indépendantes, la première comprenant une pompe à palettes et une trompe à vapeur de mercure engendrant un vide de  $10^{-4}$  torr dans le réacteur, la seconde une pompe à palettes permettant d'évacuer les produits du réacteur ;
- un manomètre à mercure.

Le vide étant réalisé, le mélange gazeux contenu dans un ballon secondaire est détendu dans le réacteur. Nous observons simultanément une variation du nombre de moles, donc de la pression, et une émission lumineuse. L'étude physique de la réaction repose sur ces deux faits.

La variation de la pression est mesurée par une jauge différentielle A.C.B. de type 504 H ( $\pm$  50 mbar). Le mélange gazeux est introduit à l'aide d'un robinet à deux voies simultanées, de part et d'autre de la membrane de la jauge dont l'un des côtés est en relation avec le réacteur : on suit ainsi la varia-

tion de la pression. Le signal résultant du déplacement de la membrane de la jauge - alimentée sous 3 000 Hz - est redressé, fractionné et enregistré sur un potentiomètre enregistreur.

Un dispositif différentiateur ( $RC \simeq 1$  s) mis au point par SOCHET et LUCQUIN (3) permet d'enregistrer directement la vitesse de la réaction définie par la dérivée de la variation de pression  $d(\Delta P)/dt$ .

L'émission lumineuse est enregistrée par un photomultiplicateur R.C.A. de type IP 21 (dont la sensibilité est maximale à 2 000 Å), placé dans l'axe du four et alimenté par une haute tension : le courant électrique recueilli est amplifié et enregistré.

Cette méthode a été mise au point par LUCQUIN (4), qui a montré que les réactions d'oxydation émettaient dans le visible et dans le proche U.V., et perfectionnée par SOCHET (2).

- o 0 o -

## A N N E X E 2

### T E C H N I Q U E S      A N A L Y T I Q U E S

Nous avons identifié et analysé quantitativement, en fonction du temps, les réactifs initiaux, les produits finaux et les espèces intermédiaires stables (peroxyde d'hydrogène et formaldéhyde). Nous n'avons pu envisager, même par spectrométrie de masse, l'analyse des espèces intermédiaires instables (radicaux  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{H}$ ) qui exige un appareillage spécifique (spectromètre de masse à temps de vol par exemple), onéreux et de mise en oeuvre difficile.

Généralement, la réaction est arrêtée au moment choisi par piégeage du mélange gazeux contenu dans le réacteur : il est possible soit de pomper directement les produits, soit de mettre le réacteur en contact avec une enceinte préalablement vidée.

Les produits condensables dans l'azote liquide sont pompés directement et refroidis brutalement dans un piège plongé dans l'azote liquide. Nous les laissons se réchauffer à température ambiante puis nous les reprenons par un solvant (eau distillée ou acétone) avant de les injecter dans un polarographe ou un chromatographe (chromatographie gaz-liquide ou gaz-solide).

Pour les produits gazeux, le mélange réactionnel est détendu, au moment choisi, dans une enceinte de 200 ml préalablement vidée ; cette enceinte est elle-même en circuit avec une éprouvette en U de 10 ml qui est fermée lorsque l'équilibre des pressions est atteint. Cette éprouvette est ensuite insérée, à l'aide d'une vanne, dans le circuit de gaz vecteur d'un chromatographe à conductibilité thermique.

Toutes les opérations de piégeage et de réchauffement sont standardisées pour obtenir une reproductibilité optimale.

### A.2.1.- POLAROGRAPHIE.

Les échantillons, repris par 20 ml d'eau distillée, sont en premier lieu débarrassés de l'oxygène dissout par un barbotage d'azote de 15 mn.

Le polarographe est un appareil RADIOMETER de type PO4 doté d'une électrode à goutte de mercure reliée à une électrode de référence au calomel.

Pour le dosage du peroxyde d'hydrogène, l'électrolyte utilisé est une solution de LiCl 0,05 M (potentiel de demi-vague : - 0,9 volt). Pour le formaldéhyde, nous utilisons une solution de LiOH 0,05 M (potentiel de demi-vague : - 1,7 volt).

La concentration d'un corps électrolysé se calcule, sur la courbe intensité-potentielle, à partir de la mesure, au potentiel de demi-vague, de la hauteur de la vague correspondante.

Pour les étalonnages, le peroxyde d'hydrogène a été dosé par manganimétrie et iodométrie et le formaldéhyde par le dimédon.

### A.2.2.- CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

#### A.2.2.1.- Appareillage.

Nous avons utilisé deux détecteurs à ionisation de flamme GIRDEL de type 75 CDS et VARIAN AEROGRAPH de type 600-D et un détecteur à conductibilité thermique VARIAN AEROGRAPH de type 90 P3.

Les produits gazeux ont été injectés à l'aide d'une éprouvette à gaz de 10 ml et les produits repris par un solvant ont été injectés à l'aide de seringues classiques de 1  $\mu$ l, 5  $\mu$ l ou 10  $\mu$ l.

#### A.2.2.2.- Analyses.

a) Analyse de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , CO et  $\text{CO}_2$ .

Ce mélange a été analysé sur deux colonnes :

- Une colonne de Charbon Actif 5' x 1/4" qui a permis de séparer (figure 93)  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , CO,  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  (gaz vecteur Azote) ;

- une colonne de Gel de Silice 10' x 1/4" qui a permis de séparer (figure 94)  $\text{O}_2$ , CO et  $\text{CH}_4$  d'une part,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$  d'autre part (gaz vecteur Hélium).

Pour comparer les performances des deux colonnes nous avons calculé leur nombre de plateaux théoriques pour  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  à partir de l'une ou l'autre des formules proposées par ETTRE (5) dans le cas d'un pic gaussien idéal soit

$$n = 16 \left( \frac{d_R}{\omega} \right)^2 \quad n = 5,54 \left( \frac{d_R}{\delta} \right)^2 \quad n = 4 \left( \frac{d_R}{\omega_i} \right)^2$$

où  $d_R$  est le temps de rétention absolu d'un soluté,

$\omega$  la largeur du pic à la base,

$\delta$  la largeur à mi-hauteur du pic,

$\omega_i$  la distance des points d'inflexion.

Nous obtenons pour  $\text{H}_2$  sur Charbon Actif 440 plateaux/mètre et pour  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  les nombres de plateaux/mètre suivants

Composés	$\text{CH}_4$	$\text{O}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$
Charbon Actif ( $\theta_c$ ambiante)	200	150	360	590
Gel de Silice ( $\theta_c = 40^\circ$ )	180	180	180	100
Amélioration apportée par le Charbon Actif	1,1	0,85	2	5,9

Pour  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ , il y a donc lieu de préférer le Charbon Actif au Gel de Silice tandis que pour  $\text{CH}_4$  et  $\text{O}_2$  les résultats sont très voisins.

Les nombres ci-dessus ne représentent pas l'efficacité maximale des colonnes et il ne faut pas s'en étonner ; cela est dû à la faible température de travail et au fait qu'ils représentent davantage l'efficacité de l'ensemble de l'appareillage. GUIOCHON (6) a montré que les volumes morts de la chambre d'introduction et du détecteur influent sur l'élargissement des pics, donc sur le nombre de plateaux calculés.

Il n'est pas toujours souhaitable par ailleurs de se placer à la vitesse optimale de débit de gaz vecteur mais à une vitesse plus élevée car alors nous gagnons en vitesse d'analyse et également en résolution ; en effet, un

débit plus important de gaz vecteur se traduit par des fronts plus rectilignes, l'influence des parois devenant minimale, comme l'a montré GUIOCHON (7).

b) Analyse des alcools  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Elle a été effectuée sans problème sur colonne 5' x 1/8" remplie de Carbowax 1540 à 10 % sur Chromosorb W 60/80.

c) Analyse du mélange Eau, Méthanol, Formaldéhyde.

Il est bien connu que cette analyse présente des difficultés :

- Les solutions de méthanol ne sont pas idéales et les étalonnages doivent être conduits avec rigueur dans le domaine de concentrations de l'analyse ;

- le formaldéhyde peut se polymériser (la formation du polymère étant en principe évitée dans les solutions commerciales à 40 % par l'addition de 10 % de méthanol) ;

- la concentration du formaldéhyde dans le mélange est souvent faible devant celle de l'eau.

Nous avons essayé, avec l'hélium comme gaz vecteur, les trois colonnes suivantes :

- Colonne 10' x 1/4" remplie d'Ethofat à 10 % sur Fluoropak (figure 95). A 110°C nous avons calculé 260 plateaux/mètre pour l'eau.
- Colonne 8' x 1/4" remplie de Porapak T 80/100 portée à 200°C.
- Colonne 5' x 1/4" remplie de Porapak N 200/325 (figure 96). A 160°C nous avons calculé 720 plateaux/mètre pour l'eau, l'injecteur et le détecteur étant portés à 250°C.

Dans le dernier cas, nous avons repris les produits par l'acétone ce qui nous a permis, moyennant de grandes précautions, de doser quantitativement l'eau et le méthanol.

Nous préconisons d'employer le Porapak N, les caractéristiques des trois remplissages étant résumées ci-dessous :

Remplissage	Efficacité	Ordre de Sortie	Inconvénients	Avantages
10 % Ethofat/ Fluoropak	Faible	Méthanol Eau Formaldéhyde	Risque de sa- turation pour de petites quantités d' eau	Bonne sépara- tion du for- maldéhyde
Porapak T	Moyenne	Formaldéhyde Méthanol Eau	Efficacité moyenne	Rapidité de l'analyse
Porapak N	Très bonne	Formaldéhyde Eau Méthanol	Risque de mau- vaise sépara- tion eau-mé- thanol	Sortie en tête du formaldé- hyde. Très bonne effica- cité

d) Analyse du mélange Eau, Acide Formique, Acide Acétique.

Elle a été réalisée sur une colonne 5' x 1/4" remplie de F.F.A.P. à 10 % sur Fluoropak 80 (figure 97).

Nous avons calculé 220 plateaux/mètre pour l'eau à 110°C. Pour une durée totale d'environ 20 minutes, nous avons obtenu une bonne séparation de l'acide acétique et de l'acide formique.

#### A.2.2.3.- Traitement de l'information.

a) Intégration électromécanique.

Nous avons utilisé l'appareil classique à disque et à bille (modèle 20I-B) de la DISC INSTRUMENTS, INC., monté sur un potentiomètre enregistreur HONEYWELL de type Electronik 15 et relié à un compteur. Cet intégrateur fournit une indication, enregistrée sur le chromatogramme lui-même (figure 93), qui se présente comme une série d'oscillations dont le nombre est proportionnel à l'aire du pic intégré. Avec une ligne de base parfaitement stable, le procédé apparaît rapide et économique (8). Quant à la précision, elle est inférieure à celle des intégrateurs électroniques, mais bien meilleure que celle de diverses méthodes manuelles.

b) Intégration électronique.

Nous rappellerons les grandes lignes de la méthode publiée par ailleurs (9).

Nous avons couplé de façon rigide (figure 98) un chromatographe, un intégrateur électronique L.T.T. de type 7228 et un calculateur électronique OLIVETTI de type Programma 101 : le calculateur reçoit des informations séquentielles (temps, surfaces pondérées) identifiées de façon rigide à partir des instructions du programmeur et rangées dans les mémoires du calculateur.

La figure 99 présente le schéma de l'intégrateur. Le signal analytique délivré par le détecteur du chromatographe alimente, après amplification, deux voies de traitement, l'une analogique, l'autre numérique.

La voie analogique détecte les constituants et contrôle le déroulement de l'intégration. Un bloc logique élabore des décisions à partir d'informations délivrées par le détecteur de pente et le programmeur.

La voie numérique réalise la conversion analogique-numérique. La mesure de la surface est obtenue par addition des impulsions délivrées par le convertisseur.

Programmable et imprimant (les programmes peuvent être enregistrés sur carte magnétique) le calculateur ne possède pas d'accès électrique direct ; le couplage se fait donc par l'intermédiaire d'un bloc électromécanique de noyaux plongeurs qui attaquent les touches numériques et opérationnelles du P 101.

La liaison mécanique réalisée, nous avons introduit (par décodage) dans les registres numériques du P 101, les facteurs de calibrage des constituants (calculés, après mesure de la pente des courbes d'étalonnages, par la méthode des moindres carrés) afin d'exprimer les concentrations ou pressions partielles en unités directement utilisables (en torr par exemple).

Nous avons ainsi réalisé un programme pour 6 constituants (sur une carte), un programme pour 8 constituants (sur deux cartes) et un programme de calcul des pourcentages des constituants dans le mélange.

La figure 100 présente les résultats obtenus avec une analyse de 6 constituants correspondant au chromatogramme de la figure 94.

Nous avons cherché par la mise en oeuvre de cette méthode à optimiser le matériel mis à notre disposition.

Nous préciserons que le travail d'étalonnage doit être effectué dans les limites des domaines de concentrations des constituants, la linéarité des détecteurs étant beaucoup plus limitée qu'on ne le prétend habituellement (10).

Par ailleurs, si l'analyse est conduite de façon optimale, la précision est la précision obtenue classiquement avec les intégrateurs électroniques ; ainsi la précision relative obtenue sur les trois premiers constituants est de l'ordre de  $\pm 0,5$  %. Toutefois, il faut prendre garde (10) (11), dans le cas de l'analyse de traces notamment, à ne pas utiliser des retards à l'intégration trop importants : c'est généralement la principale source d'erreurs.

### A.2.3.- SPECTROMETRIE DE MASSE.

Cette étude a été réalisée sur un spectromètre de masse T.S.N. 205 mis aimablement à notre disposition par la Compagnie THOMSON-C.S.F. pendant quatre mois et a fait partiellement l'objet d'un travail de microthèse (12) au laboratoire.

Nous ne rappellerons pas ici le principe de la spectrométrie de masse, supposé bien connu.

#### A.2.3.1.- L'appareillage.

Le T.S.N. 205 est un spectromètre de masse à simple focalisation qui permet le double balayage en tension et en champ.

Il comprend

- une chambre d'analyse et son alimentation,
- un électro-aimant et son alimentation,
- un ensemble de vide et ses accessoires.

a) La cellule d'analyse est réalisée à partir d'un tube en acier inox amagnétique, aplati sur une longueur de 280 mm de façon à lui donner une section rectangulaire  $124 \times 22 \text{ mm}^2$ .

La source est à ionisation par bombardement électronique et les électrons, dont l'énergie est ajustable entre 40 et 100 eV, sont émis par un filament de tungstène. Le courant-filament est ajustable entre 0 et 10 ampères et la tension accélératrice entre 0 et 1000 volts. La fente-source a une longueur de 50 microns.

La géométrie étant à 180°C, les trajectoires des ions sont des demi-cercles, la fente-source et la fente-collecteur se situant sur un cercle de 60 mm de rayon.

Le détecteur est un multiplicateur d'électrons à 18 dynodes. La tension nécessaire à son fonctionnement est ajustable entre 1000 et 2000 volts. Le signal de sortie est appliqué à un amplificateur à circuits intégrés dont la résistance d'entrée est  $10^7$  ou  $10^9$  Ohms. Un adaptateur permet la liaison avec un enregistreur oscillographique (SOUTHERN INSTRUMENTS U.V. Série 10.100) de bande passante 3000 Hz. Un oscilloscope branché en parallèle avec l'enregistreur permet la visualisation des spectres.

Le pouvoir de résolution est de 400.

b) L'électro-aimant crée un champ magnétique ajustable entre 0 et 11 000 gauss permettant de balayer jusqu'à la masse 580. La stabilisation du champ est assurée par une sonde de HALL placée dans l'entrefer.

Deux types de balayage en champ sont prévus :

- Un balayage linéaire entre 6 secondes et 100 minutes ;
- un balayage exponentiel obtenu en court-circuitant la bobine sur une résistance de 0,4 Ohm qui permet de balayer une décade de masse par seconde ; ce dispositif est, bien sûr, particulièrement utile en couplage chromat.

c) Le groupe de pompage comprend une pompe à palettes et une pompe à diffusion de mercure. Un piège à azote liquide améliore le vide et condense les dernières vapeurs de mercure. Une vanne-baffle isole la chambre d'analyse de la pompe à diffusion.

La pression minimale obtenue est de  $10^{-7}$  torr, la pression de travail est comprise entre  $10^{-5}$  et  $10^{-6}$  torr. Une jauge de PENNING (à cathode froide) permet la mesure du vide secondaire, tandis qu'une jauge de PIRANI (à thermocouple) permet le contrôle du vide primaire.

#### A.2.3.2.- Les analyses.

Nous avons effectué deux séries d'analyses.

Dans la première série, nous avons arrêté l'évolution de la réaction à l'instant voulu en piégeant les produits dans un ballon préalablement vidé ; nous avons analysé ces produits à l'aide d'un couplage direct avec le spectromètre.

Dans la seconde, nous avons séparé les produits par C.P.G. avant de les envoyer dans le spectromètre.

a) Liaison directe (figure 101).

L'adaptation en pression (quelques centaines de torr dans le réacteur et  $10^{-6}$  torr dans la chambre d'ionisation) est assurée par une fuite moléculaire variable GRANVILLE PHILIPS Série 203. La liaison entre cette fuite et la chambre est assurée par une ligne en acier inox de diamètre 6 mm chauffée à 120°C environ.

Nous avons pu suivre ainsi, en fonction du temps, l'évolution des produits formés lors de la réaction méthane-oxygène dans le domaine de Réaction Lente et dans le domaine de Flammes Froides ; la fuite variable est réglée de façon à ce que, pour une série donnée d'expériences, la pression d'introduction dans la chambre soit maintenue constante.

La figure 102 présente le spectre, enregistré à trois sensibilités différentes, des produits obtenus à 650°C et 450 torr pour un piégeage de 3 minutes. Le spectre inférieur, enregistré à faible sensibilité, met en évidence les pics des principaux constituants du mélange. Par rapport à ceux-ci, les pics du spectre médian enregistré avec une résistance d'entrée 200 fois plus forte sont environ 170 fois plus grands (c'est à peu de chose près le rapport des résistances d'entrée) ; ils permettent d'identifier les composés intermédiaires et les produits finaux. Le spectre supérieur, dont la sensibilité est 10 fois plus grande que celle du spectre médian, est quelque peu simplifié (en-deçà de la masse 50, nous n'avons représenté que les pics de masses 18, 28, 32 et 44) ; les pics représentés sont issus de composés présents en faibles quantités dans le milieu réactionnel et dont certains proviennent sans doute de recombinaisons radicalaires.

Nous avons généralement travaillé avec un champ moyen de 4000 gauss, avec un balayage de 30 secondes pour une excursion de 2500 gauss. Pour une haute tension de 1000 volts, le domaine des masses balayées s'étendait jusqu'à 80, l'énergie des électrons étant de 70 eV et le courant électronique de 250  $\mu$ A.

Deux problèmes se sont posés à cette occasion : un problème d'éta-lonnage et un problème d'identification.

Nous avons procédé à l'étalonnage des différents paramètres :

- Relation linéaire entre la hauteur des pics et la pression dans la chambre (Règle de Proportionnalité) ;
- relation exponentielle entre le gain du multiplicateur d'électrons et la tension aux bornes des dynodes ;
- étalonnage de l'atténuateur.

Nous avons choisi comme étalon interne le néon (masse 20) dont le pic n'interférait avec aucun des pics enregistrés provenant des constituants présents. Le néon a été ajouté au mélange réactionnel en proportion maximale de 5 %.

Les valeurs des intensités relatives des premiers spectres de produits purs obtenus (méthane par exemple) apparaissant parfois différentes des valeurs fournies par les Tables de CORNU, nous avons dû au préalable réaliser les spectres de tous les produits purs supposés figurer dans le mélange, et ce, dans les mêmes conditions de fonctionnement du spectromètre que pour les analyses elles-mêmes.

Pour les liquides, nous avons utilisé une chambre de vaporisation préalablement vidée, chauffée à 120°C et reliée à la chambre d'ionisation par une ligne à écoulement visqueux permettant l'adaptation en pression.

#### b) Couplage avec un chromatographe.

La chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse, loin d'être concurrentes, sont des méthodes complémentaires : le chromatographe est un appareil essentiellement séparatif tandis que le spectromètre de masse est un excellent instrument d'identification.

Pour notre part, nous avons relié directement la sortie de la colonne de Porapak N présentée plus haut (chromatogramme de la figure 96) à l'entrée du spectromètre de masse de manière à transférer de façon continue les effluents gazeux (Formaldéhyde, Eau, Méthanol, Acétone) à la source d'ionisation. La partie la plus délicate du couplage est l'adaptation en pression des deux appareils. Nous avons cherché à les relier directement de deux manières, sans séparateur et avec séparateur.

Sans séparateur, il n'est pas possible d'identifier de faibles traces d'échantillon en raison de l'inégalité des seuils de sensibilités des deux appareils. Nous avons utilisé une technique courante qui consiste à placer un capillaire avant l'entrée du spectromètre ; ce capillaire est relié en un point convenable à une pompe à palettes et ses dimensions sont telles que le débit du gaz pénétrant dans la source est d'environ 1 ml/mn.

Nous avons réalisé également une liaison directe par l'intermédiaire d'un séparateur placé à la sortie de la colonne et constitué d'un tube poreux en verre fritté du type WATSON-BIEMANN situé à l'intérieur d'une enceinte pompée en primaire : le gaz passe dans le tube central, l'hélium diffuse plus vite vers l'extérieur que les produits organiques (Loi de GRAHAM) et le gaz sortant est enrichi en soluté.

La figure 103 présente les évolutions des pics 18 de l'eau et 29 du formaldéhyde le long d'un chromatogramme - témoin réalisé après deux injections successives d'un mélange de formaldéhyde et d'eau (en grand excès). Nous voyons que le pic 29 du formaldéhyde présente au sommet du pic chromatographique de l'eau une intensité encore égale à la moitié de son intensité maximale au sommet du pic chromatographique du formaldéhyde. Ceci montre combien l'analyse quantitative de mélanges mal séparés par chromatographie est aléatoire.

Nous ajouterons que, ne disposant pas d'un dispositif de mesure du courant ionique total à la sortie de la source (enregistreur Speedomax par exemple), nous avons utilisé un balayage cyclique (linéaire en 6 secondes ou exponentiel en 1 seconde) de façon à détecter au mieux l'instant du maximum d'intensité qui, par exemple dans le cas de l'eau (figure 103), est décalé de quelques secondes par rapport à l'instant du sommet du pic - chromatographique.

Nous avons pu ainsi mettre en évidence les faibles concentrations du méthanol et du formaldéhyde et déterminer avec une précision et une reproductibilité meilleures que par une analyse chromatographique seule, la concentration de l'eau.

Nous signalerons enfin que nos solutions à ces problèmes sont à peu près les mêmes que celles proposées dans un article (13) paru quelques mois après la réalisation du présent travail.

#### A.2.3.3.- Le traitement de l'information.

Ne disposant pas d'un numériseur, nous avons - pour les analyses directes - mesuré pour chaque spectre les intensités relativement à l'inten-

sité du pic du néon ; ce procédé possède en outre l'avantage de permettre de corriger les variations, toujours possibles, de la pression dans la chambre d'ionisation.

Il est certes intéressant de suivre l'évolution d'un constituant du mélange en traçant le lieu du sommet du pic caractéristique. Mais il nous a paru indispensable de chercher à calculer - sur ordinateur HONEYWELL BULL M40 - les concentrations de quelques constituants à partir des intensités mesurées des pics les plus représentatifs.

Ainsi à partir de 9 pics caractéristiques, nous avons pu calculer les concentrations de 9 constituants : méthane, oxygène, monoxyde et dioxyde de carbone, eau, éthylène, formaldéhyde, acétaldéhyde et acide formique.

Le principe du calcul est simple. L'intensité d'un pic n'est pas toujours due à un seul constituant puisque des constituants de masses moléculaires différentes peuvent conduire à des fractions de même masse. Ainsi le pic 28 est le pic moléculaire de CO mais aussi le pic d'une fraction de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , de  $\text{CO}_2$ , de  $\text{C}_3\text{H}_8$  et de  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

Nous désignons par  $h_1, \dots, h_n$  les intensités des pics retenus et par  $a_{i1}, \dots, a_{in}$  les contributions des  $n$  constituants à l'intensité  $h_i$  du  $i$ ème pic ; il vient pour ce dernier la relation

$$a_{i1} x_1 + \dots + a_{in} x_n = h_i$$

Pour  $n$  pics, nous devons donc résoudre un système de  $n$  équations algébriques linéaires à  $n$  inconnues qui s'écrit en notation matricielle

$$AX = B$$

Nous avons utilisé pour cela la procédure classique GRESOLPIV de résolution sur ordinateur d'un système linéaire par triangularisation de la matrice  $A$  des contributions  $a_{ij}$ .

- o o o -

A N N E X E 3

P R O G R A M M E D E C A L C U L S U R O R D I N A T E U R

Nous écrivons le modèle d'oxydation du méthane sous la forme :

$$\begin{cases} g_1(s) = f_1[s, l_1(s), \dots, l_n(s)] \\ \vdots \\ g_n(s) = f_n[s, l_1(s), \dots, l_n(s)] \end{cases}$$

où  $l_i$  est fonction de  $X, Y, \dots$

$$\text{Si } G = Y' = \begin{bmatrix} g_1 \\ \vdots \\ g_n \end{bmatrix} \text{ la solution sera } Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}$$

Les valeurs initiales sont  $X_0$  et  $Y_0$ .

Nous calculons le modèle dans une procédure F. Cette procédure est appelée dans la procédure RUNGEKUTTA qui calcule les différentes étapes d'intégration. La procédure RUNGEKUTTA est elle-même appelée dans la procédure générale INTEGRO 1 qui permet de spécifier l'ordre de la méthode d'intégration et les coefficients nécessaires au calcul.

Le programme principal se réduit à la lecture des constantes, des valeurs initiales et à l'appel de la procédure INTEGRO 1. Nous décrirons rapidement les procédures utilisées et schématiserons ensuite le programme de calcul.

## A.3.1.- DESCRIPTION DES PROCEDURES

a) Procedure F(X,Y,G,N);

real X;

integer N;

array Y,G;

begin

- commentaire N : nombre d'équations du système,
- Y : tableau des  $Y_1, \dots, Y_N$ ,
- G : tableau des Y';

G[1]:=

⋮

G[14]:=

end procedure F;

b) Procedure RUNGEKUTTA(XO,YO,H,M,N,Q,TETA,A,X);

value XO,H,M,N;

real XO,H,V;

integer M,N,Q;

array YO,TETA,A,X;

begin

- commentaire XO : valeur initiale de la variable,
- YO : tableau des valeurs initiales de Y,
- H : pas d'intégration,
- M : nombre de valeurs à calculer,
- N : nombre d'équations du système,
- Q : rang de la formule de RUNGE-KUTTA,
- TETA : tableau des coefficients  $\theta_a$ ,
- A : tableau des  $A_{\alpha\beta}$ ,
- X : tableau des valeurs de la variable;

L'impression de Y est prévue comme suit : toutes les valeurs pour les 100 premiers points, puis toutes les 10 valeurs jusqu'au millième point, enfin toutes les 100 valeurs au-delà.

Ceci permet d'étudier un phénomène avec un pas très petit au démarrage puis, tout en conservant ce pas (pour la précision), d'imprimer un nombre raisonnable de points;

```

integer I,J,K,R;
array Y[1:N,0:Q],U[0,Q],Z[1:N,0:Q-1],W,TRAV[1:N];
real C,V;
  for J:=0 step 1 until M do
    for I:=0 step 1 until Q do
      begin
        .
        .
        . begin V:=Y[K,0]:=Y[K,Q];
          .
          .
          . if J<1000 then
            begin R:=J-(J÷10)*10;goto SUITE;end;
            .
            .
            .
            SUITE : if R=0 then EDIT("L18.10\,V);
            .
            .
            .
            end;
          .
          .
          .
        end;
      end;
    end;
  end;
ETIQ: end procedure RUNGEKUTTA;

```

c) Procedure INTEGRO 1(XO,YO,H,M,N,X);

value XO,H,M,N;

real XO,H;

integer M,N;

array YO,X;

begin

• commentaire Cette procédure permet de choisir le rang de la méthode de  
 • RUNGE-KUTTA, ici 4 ;

```

integer Q;      Q:=4;
  begin array TETA[1:Q],A[1:Q,0:Q-1];
    .          TETA[1]:=TETA[2]:=0.5;
    .          TETA[3]:=TETA[4]:=1;
    .
    .          A[1,0]:=0.5;
    .          A[2,0]:=0; A[2,1]:=0.5;
    .          A[3,0]:=A[3,1]:=0; A[3,2]:=1;
    .          A[4,0]:=1/6; A[4,1]:=A[4,2]:=1/3;
    .          A[4,3]:=1/6;
    .
    .          RUNGEKUTTA(XO,YO,H,M,N,Q,TETA,A,X);
    .
  .
  .          end;
end procedure INTEGRO 1;

```

### A.3.2.- SCHEMA DU PROGRAMME DE CALCUL

```

begin
  • real XO,H;
  • integer L,M,N,MU,I;
  • array K[1:30];
  procedure F(X,Y,G,N);
    Corps de procédure
  procedure RUNGEKUTTA(XO,YO,H,M,N,Q,TETA,A,X);
    Corps de procédure
  procedure INTEGRO 1(XO,YO,H,M,N,X);
    Corps de procédure

XO :=DATA;
H :=DATA;
M :=DATA;
N :=DATA;
TEXT("XO=\");EDIT("L18.12\,XO);space(3);
.
.
.

```

```

begin
  array YO[1:N],XO[0:20];
  for I:=1 step 1 until N do
    begin
      . YO[I]:=DATA;
      . :
    end;

  for I:=1 step 1 until 17 do
    begin
      . K[I]:=DATA;
      . :
    end;

  INTEGRO 1(XO,YO,H,M,N,X);
  .
  .
  .
end;
.
.
.
end

```

- o o o -

B I B L I O G R A P H I E      A N N E X E S

- (1) MALLARD et LE CHATELIER.- Ann. des Mines, 1885, 4, 274.
  - (2) SOCHET L.R.- Thèse, LILLE, 1967.
  - (3) SOCHET L.R. et LUCQUIN M.- J. Chim. Phys., 1968, 65, 977.
  - (4) LUCQUIN M.- J. Chim. Phys., 1958, 55, 827.
  - (5) ETTRE L.S.- J. Gas Chromatog., 1963, 1, 2, 36.
  - (6) GUIOCHON G.- J. Gas Chromatog., 1964, 2, 139.
  - (7) GUIOCHON G.- Bull. Soc. Chim. France, 1965, 3367.
  - (8) FELDMAN G.L., MAUDE M. et WINDELER A.- American Laboratory, 1970, 2.
  - (9) MONTASTIER J.- Méthodes Physiques d'Analyses (G.A.M.S.), 1971, 7, 1, 19.
  - (10) GUIOCHON G. et GOEDERT M.- Chimie Analytique, 1971, 53, 4, 214.
  - (11) MONTASTIER J.- Emploi des intégrateurs électroniques en chromatographie en phase gazeuse - Conférence présentée au Cycle "Automatisme, Informatique et Chromatographie", NICE, Juin 1972.
  - (12) LE GARFF P.- Rapport de Microthèse, E.N.S.C. de LILLE, 1970.
  - (13) CHARPENET L., EUDIER M., EUSTACHE H., JACQUOT P. et JACQUOT A.- Chimie Analytique, 1970, 52, 12, 1407.
  - (14) VILAIN J.M.- Procédures Algol en analyse numérique - Edition du C.N.R.S., 1967, 178.
-

# FIGURES

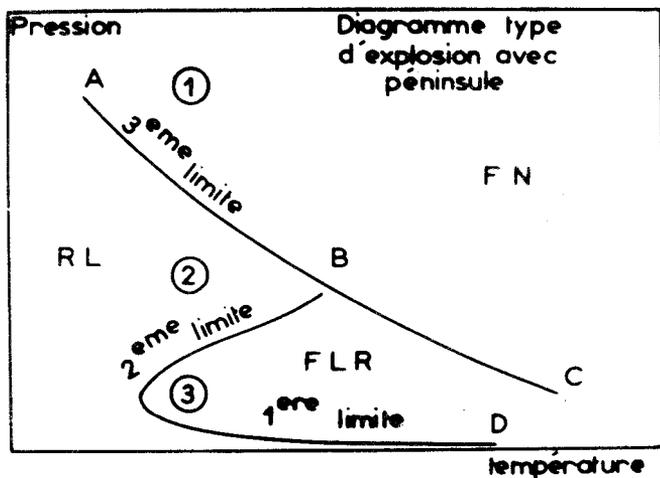


FIGURE 1

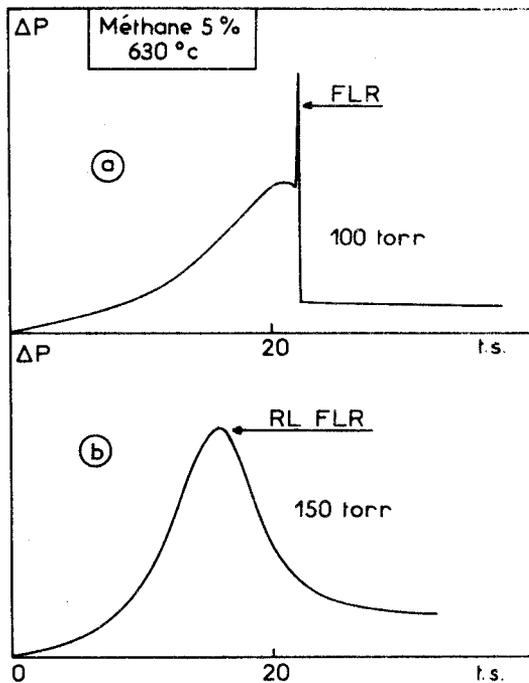


FIGURE 2

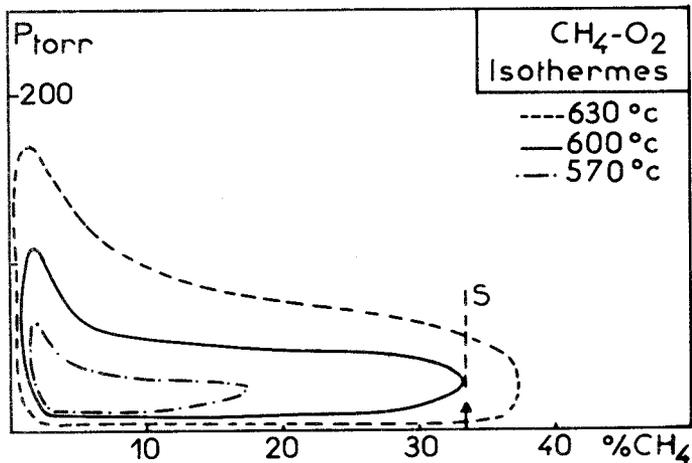


FIGURE 3

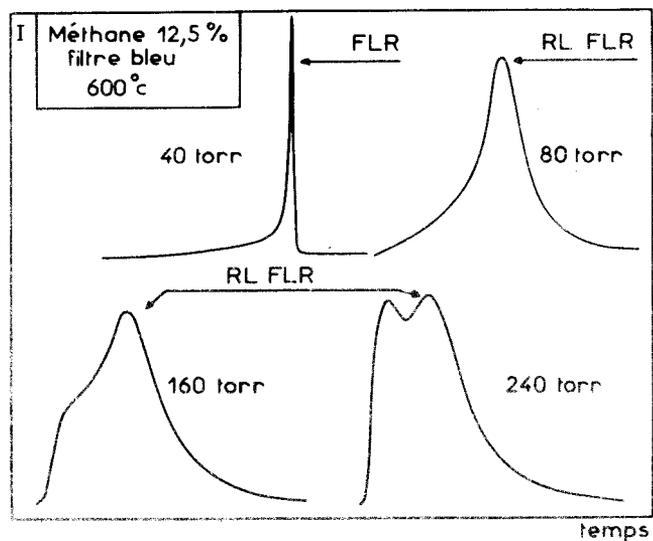


FIGURE 5

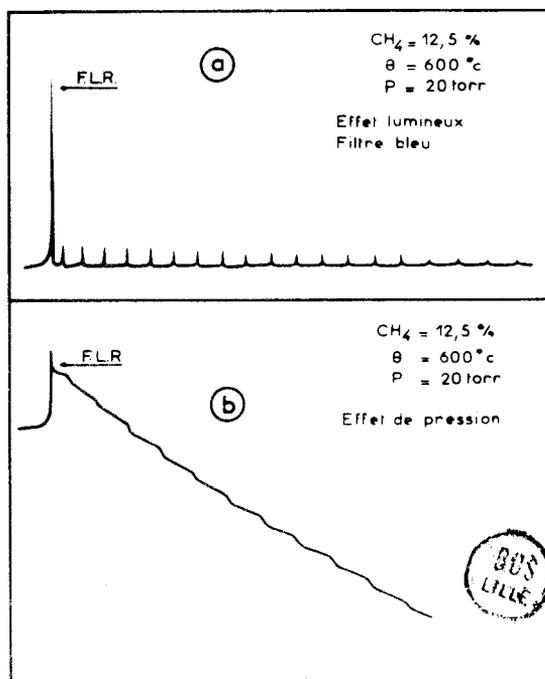


FIGURE 4

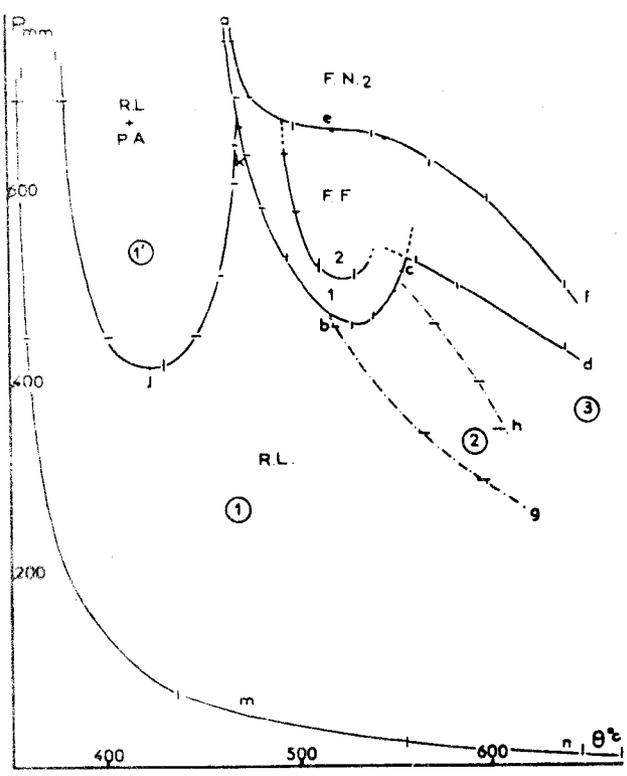


FIGURE 6

Méthane 66,7 %. Diagramme Pres.-Temp.  
réacteur 330 ml) tracé par EGRET et LUCQUIN  
(Bull. Soc. Chim., 1965, 8, 2206)

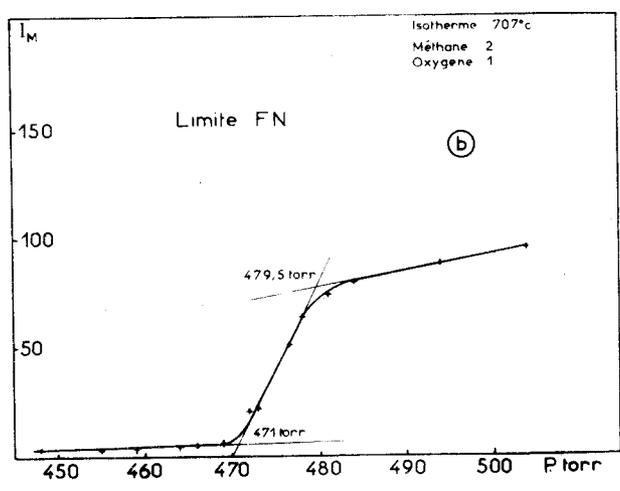
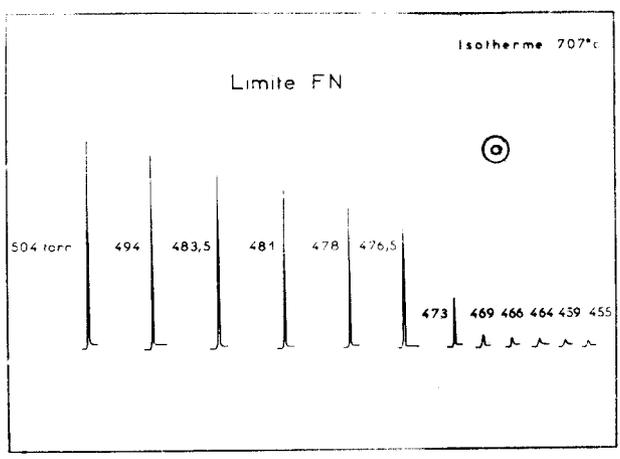


FIGURE 7

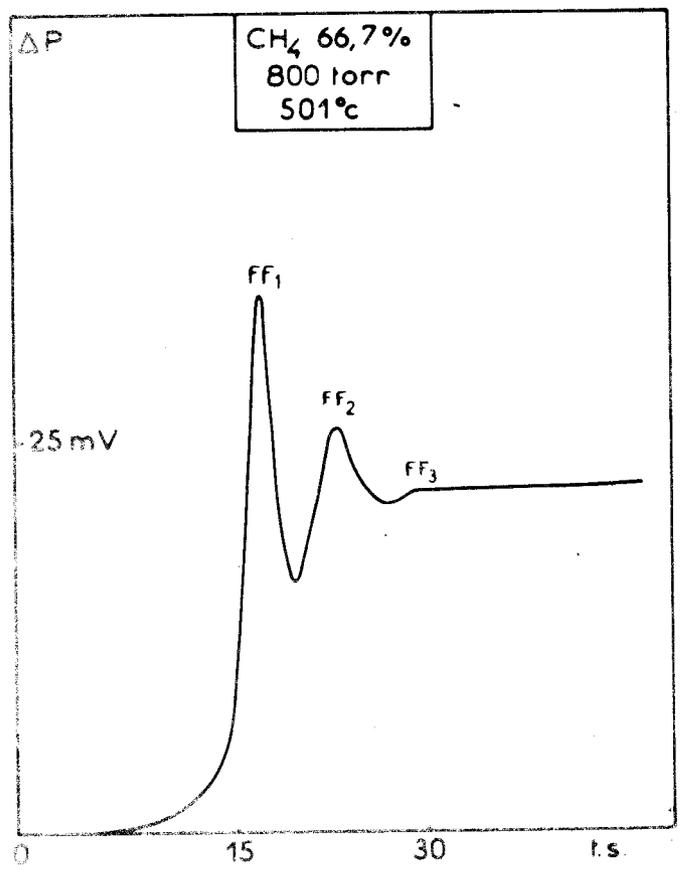


FIGURE 8

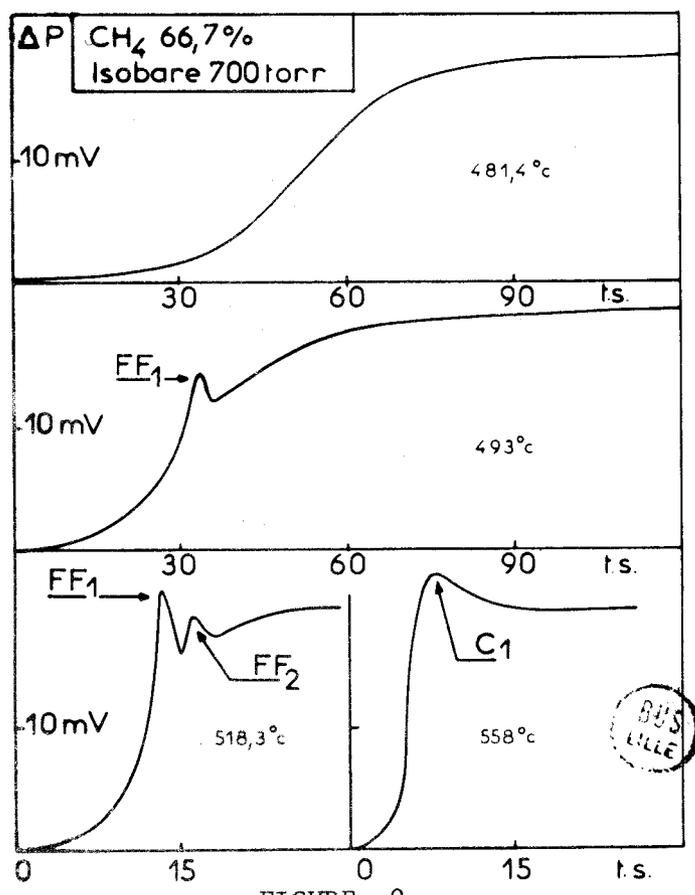


FIGURE 9

Transition R.L.-F.F.-C1

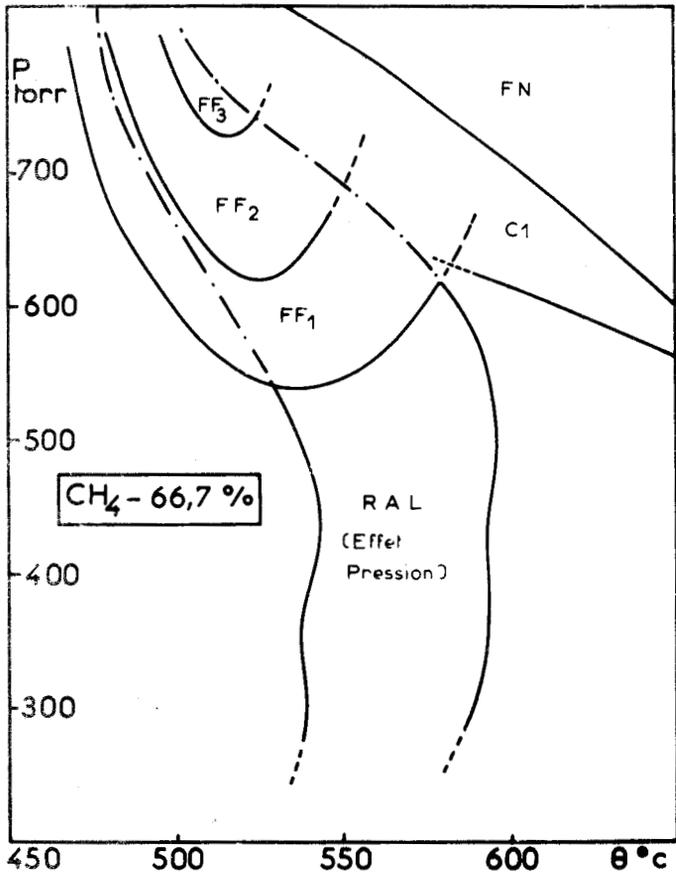


FIGURE 10

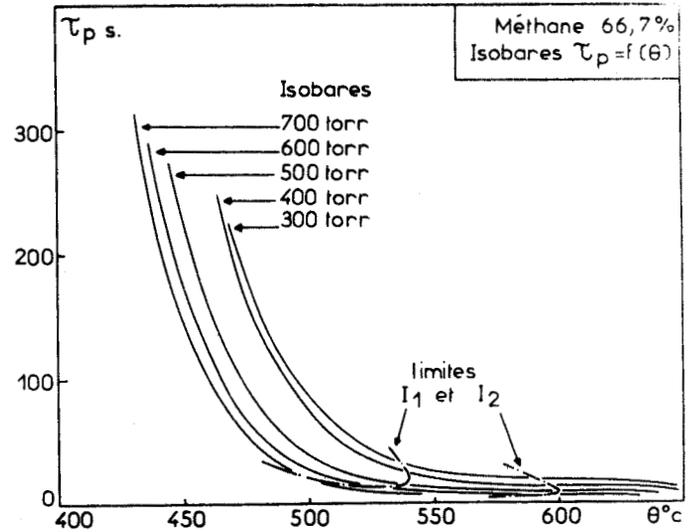


FIGURE 13

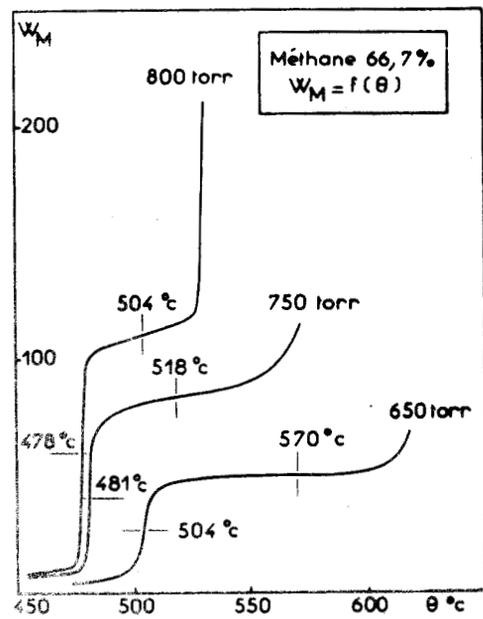


FIGURE 12

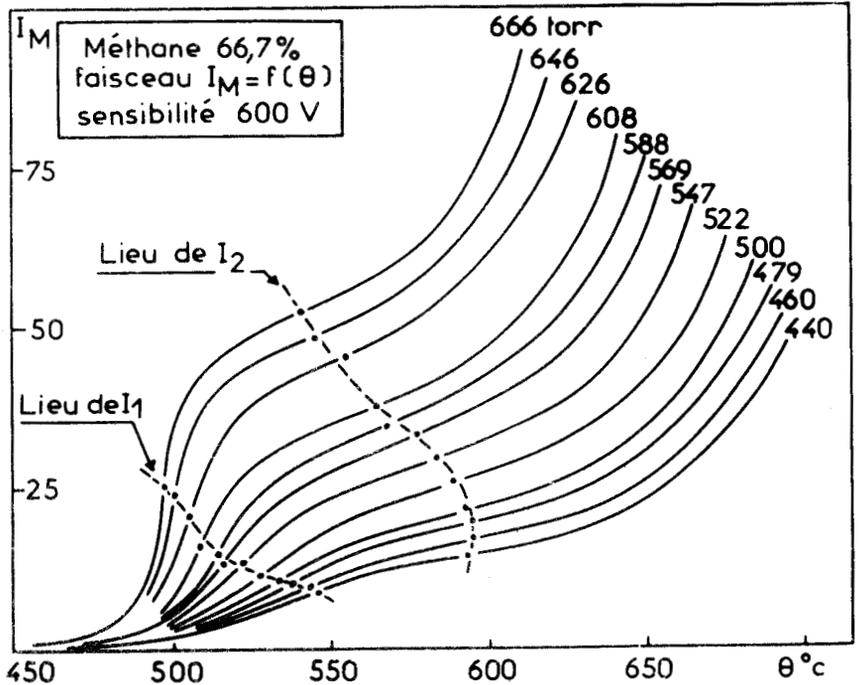


FIGURE 11



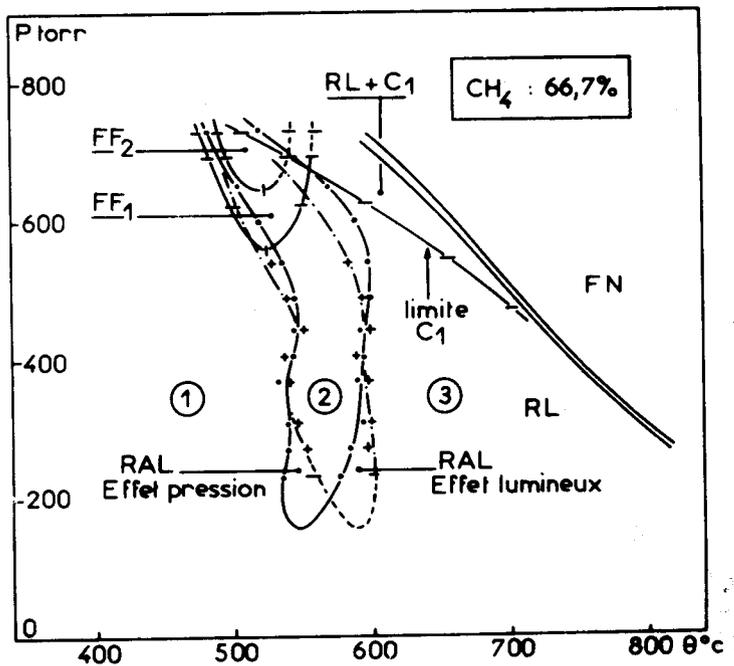
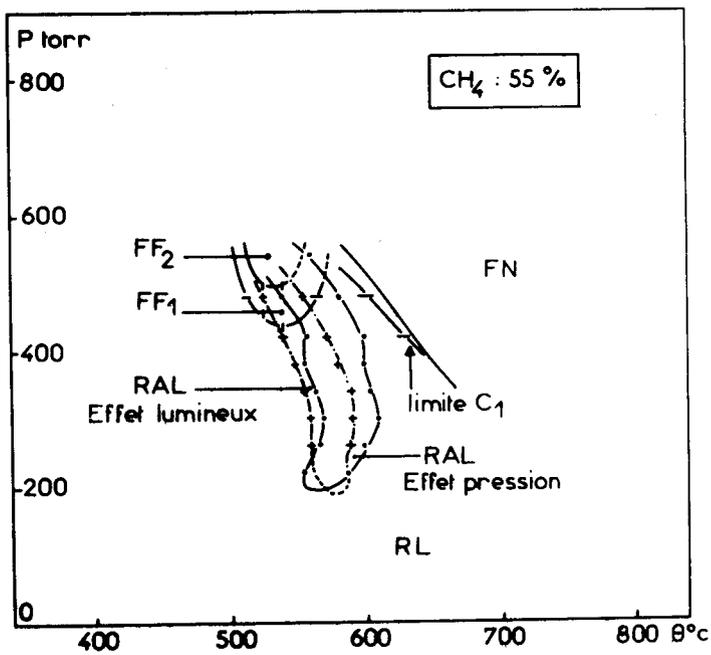


FIGURE 14

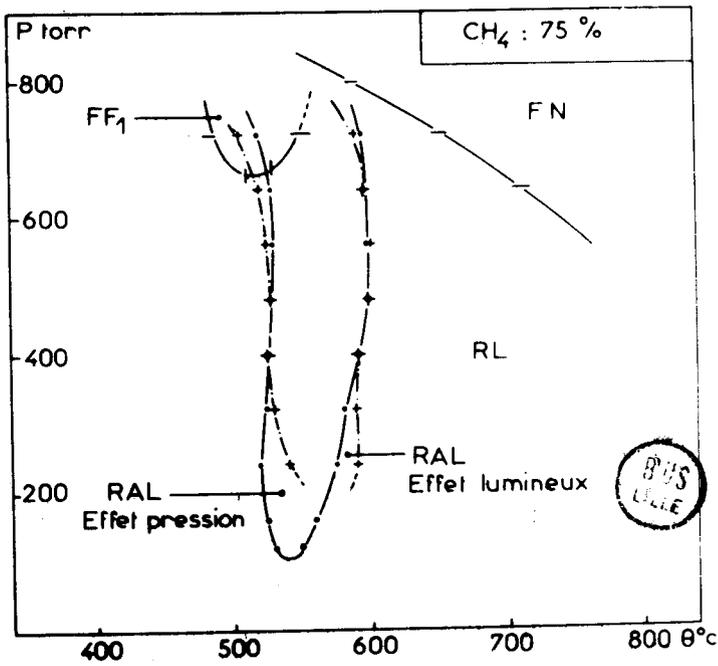


FIGURE 15

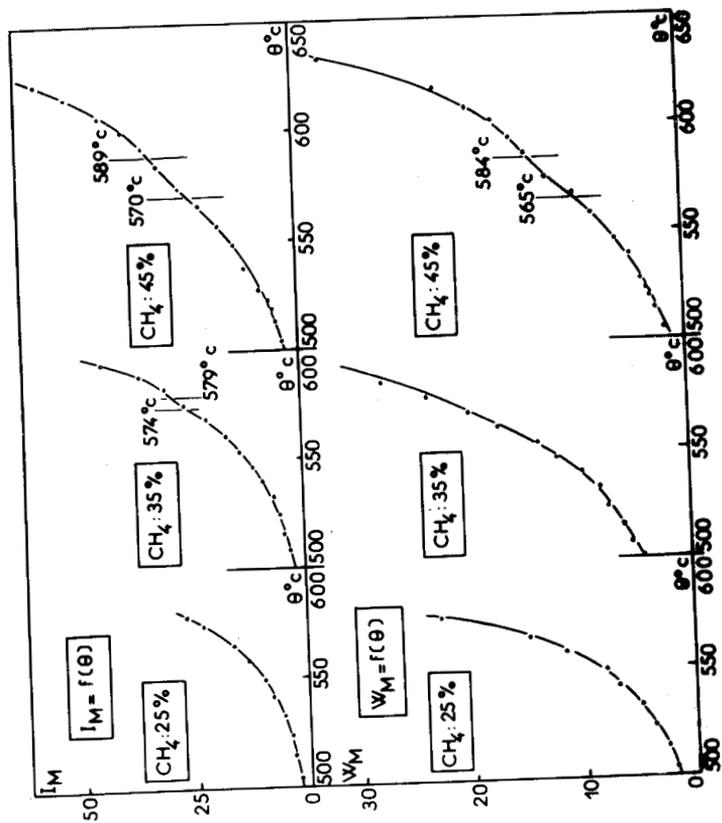


FIGURE 17

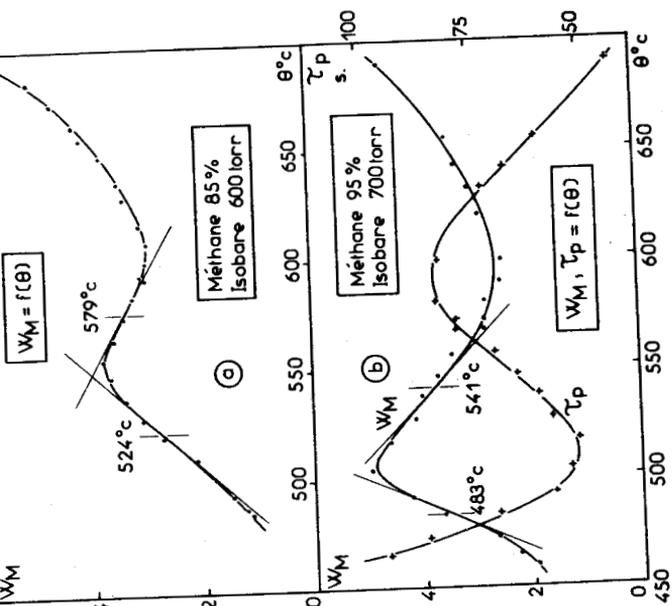


FIGURE 18

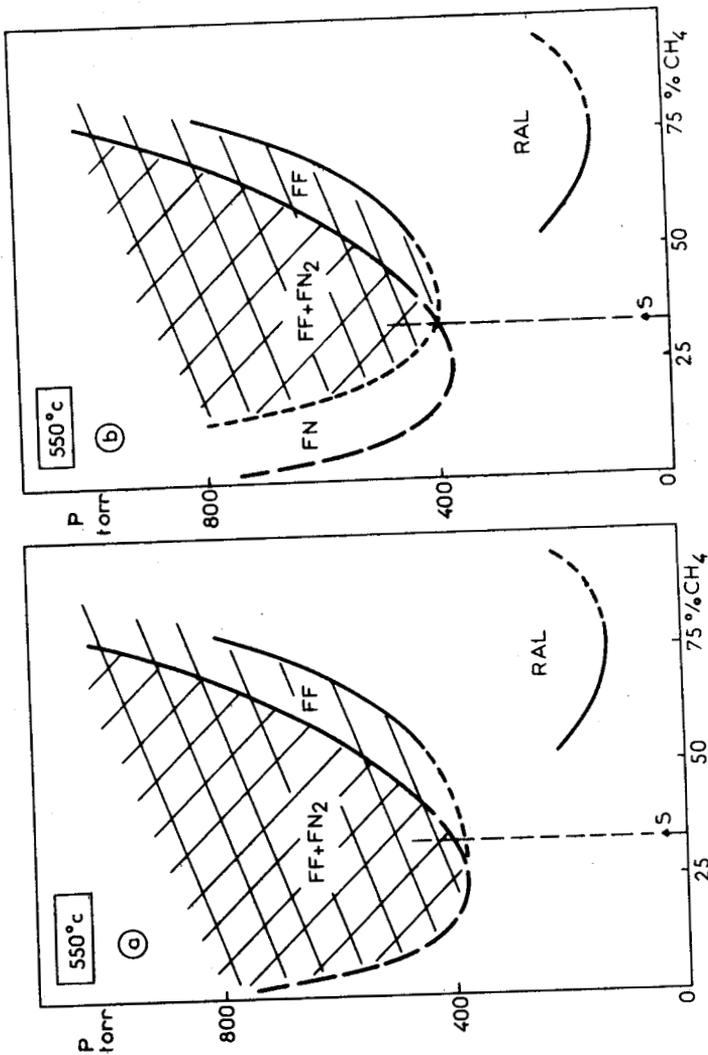
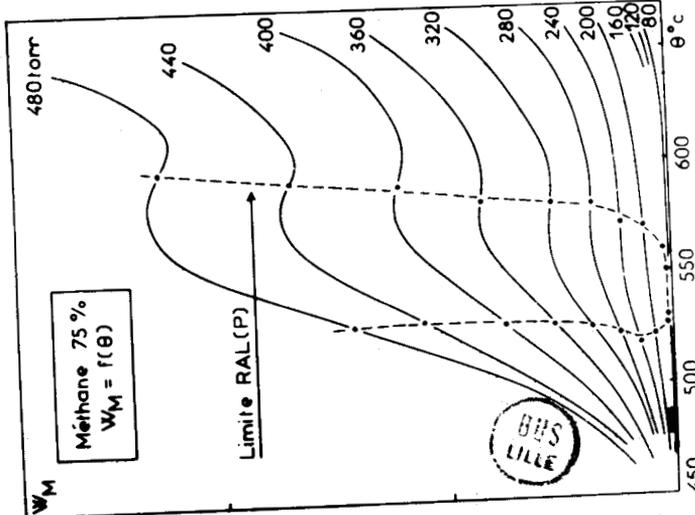


FIGURE 16



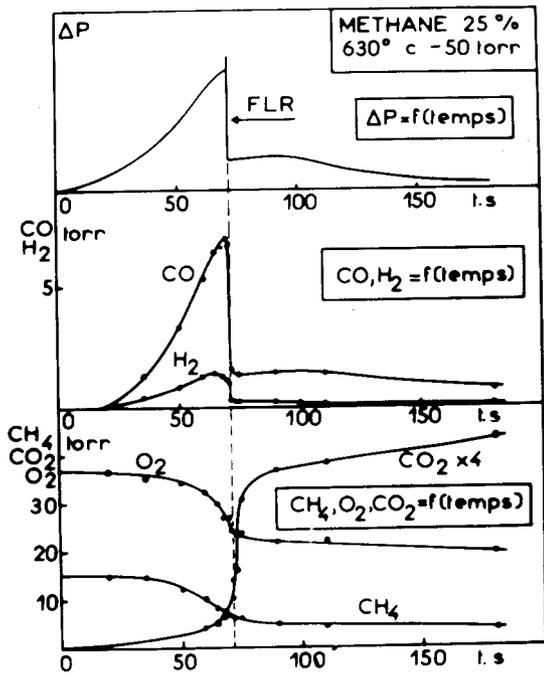


FIGURE 19

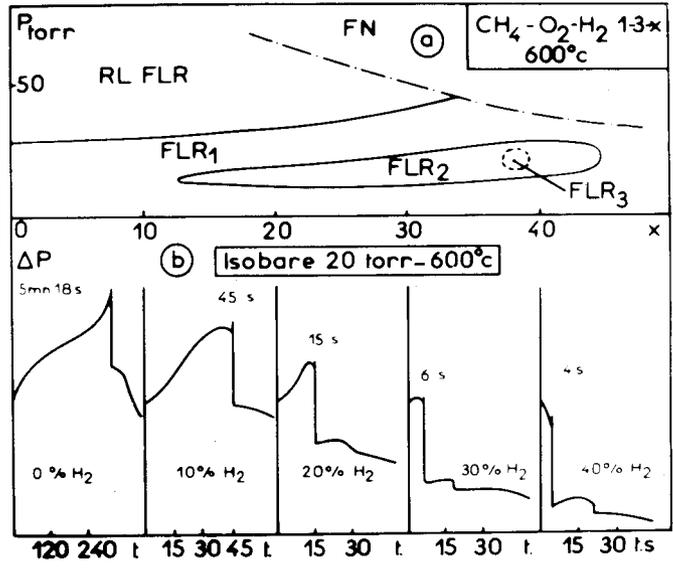


FIGURE 20

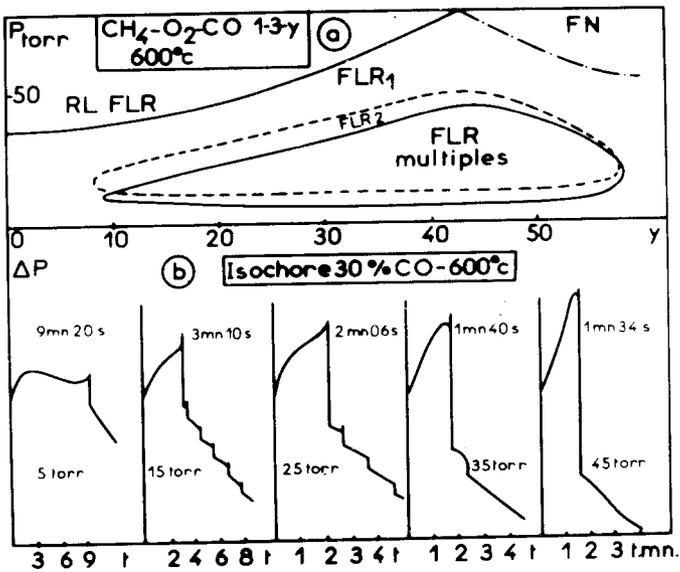


FIGURE 21

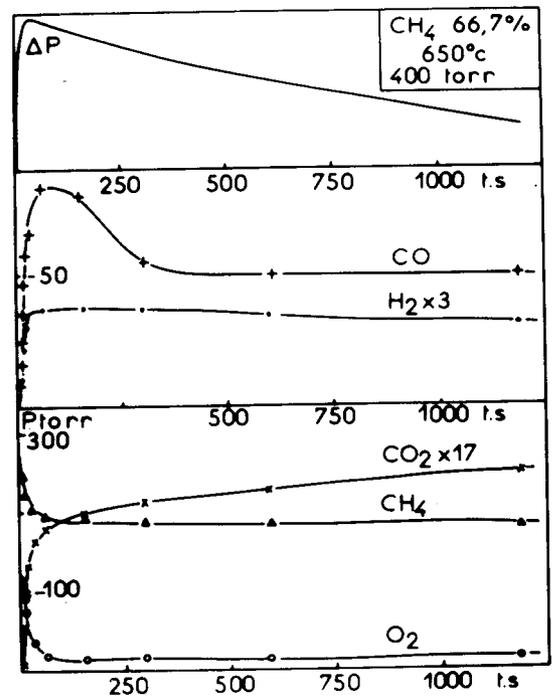


FIGURE 22



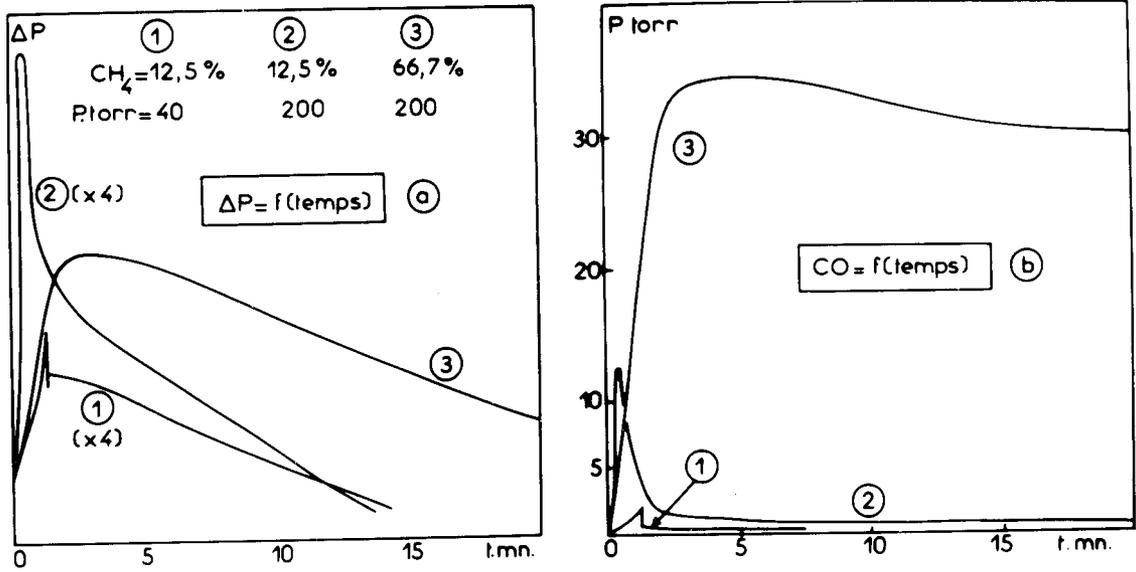


FIGURE 23

Transition F.L.R.-R.L.F.L.R.-C2

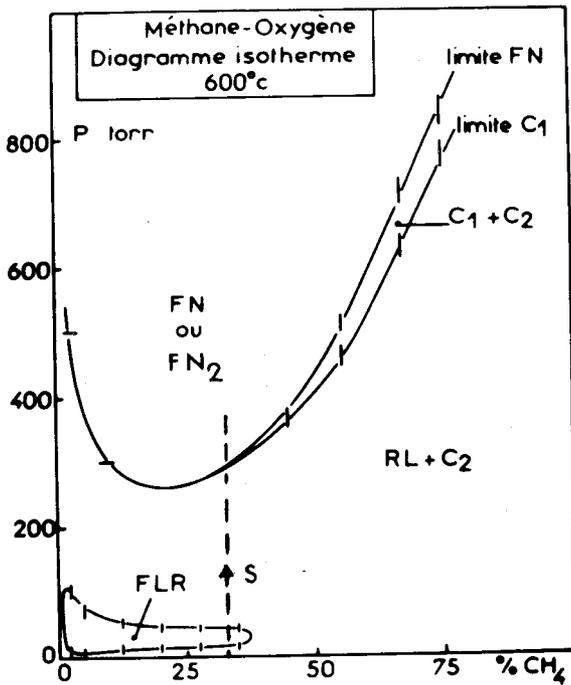


FIGURE 24

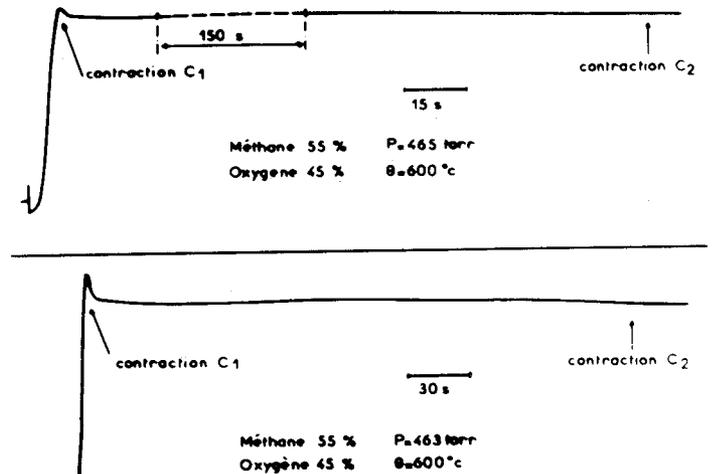


FIGURE 25



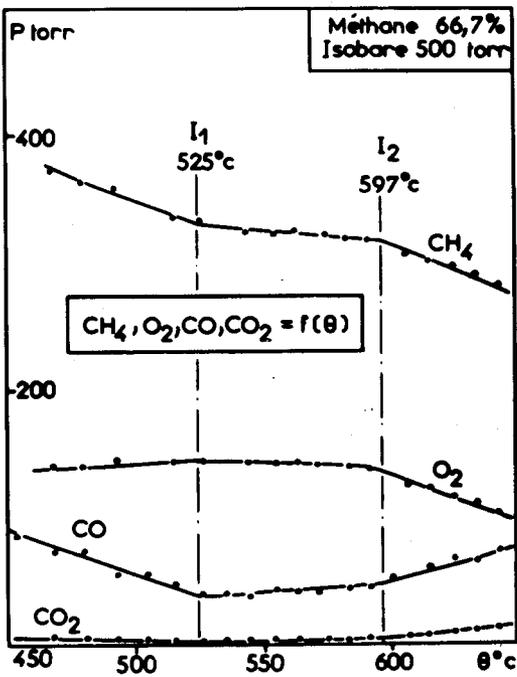


FIGURE 26

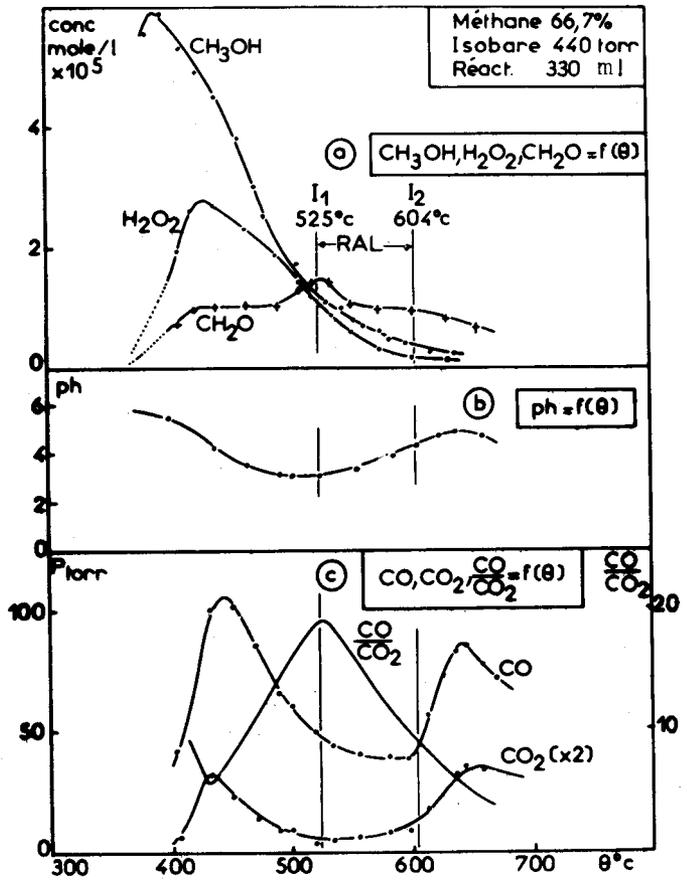


FIGURE 27

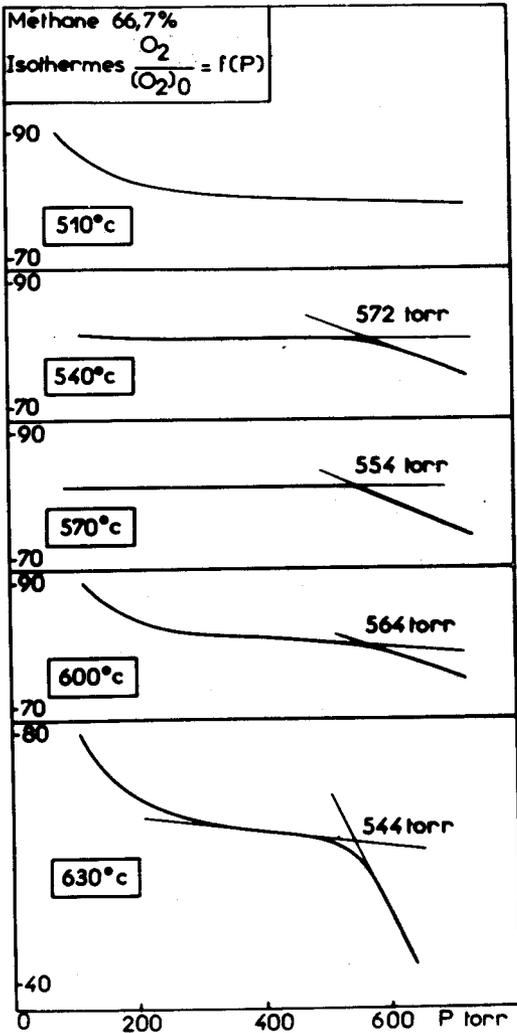


FIGURE 28

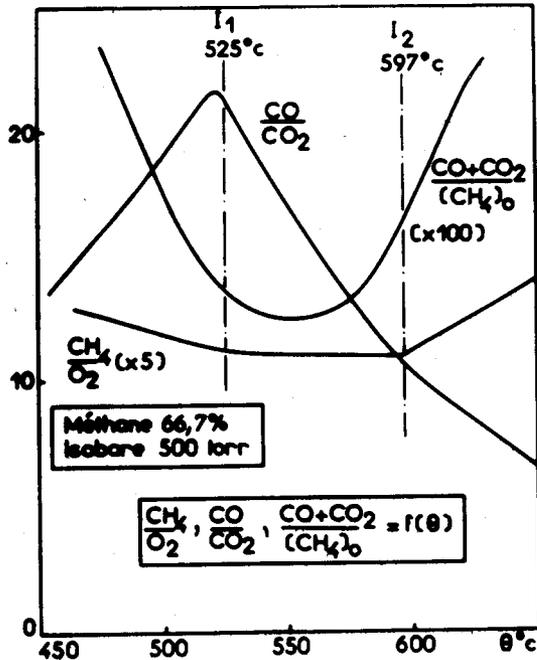


FIGURE 29



N.B. : Les mesures des concentrations des figures 26, 27, 28 et 29 ont été réalisées au maximum de vitesse  $W_M$ .

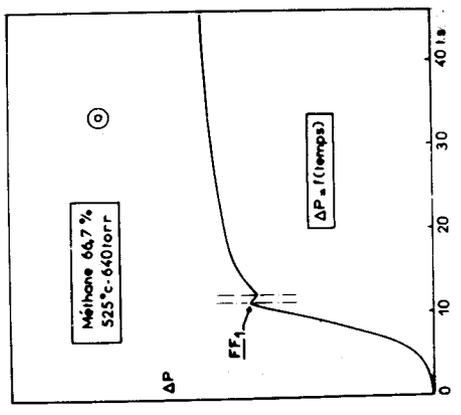
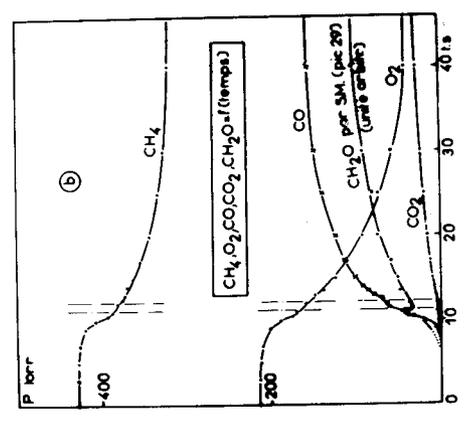
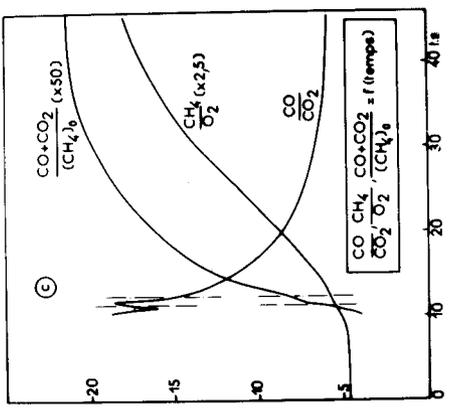


FIGURE 31

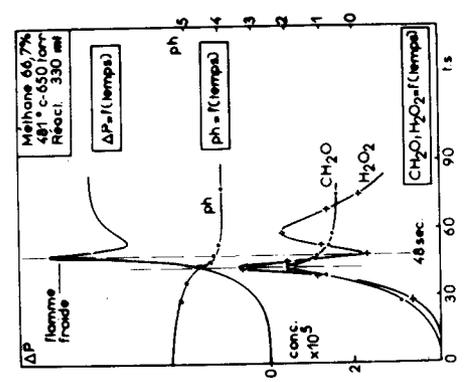
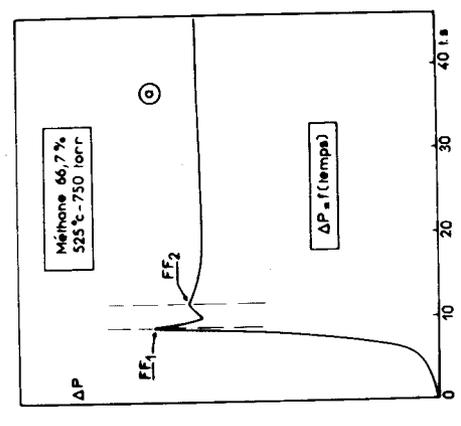
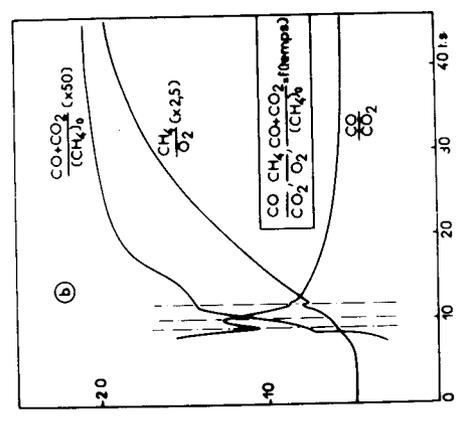
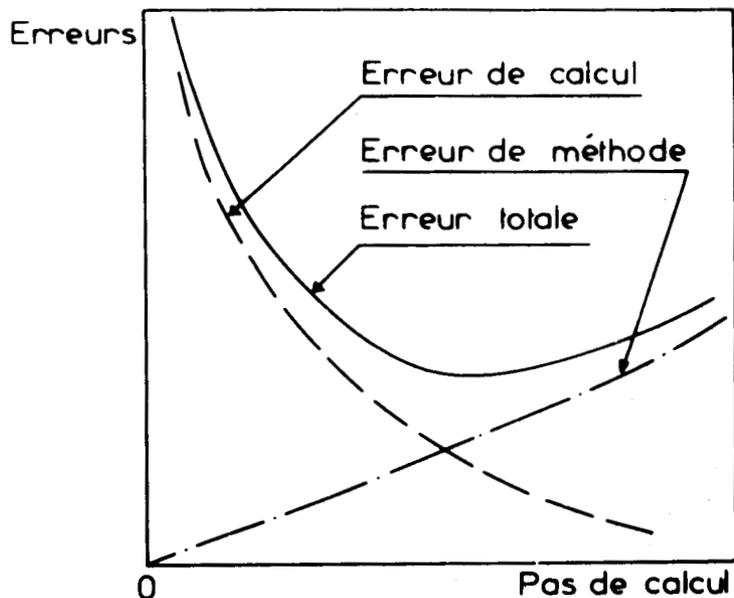


FIGURE 32

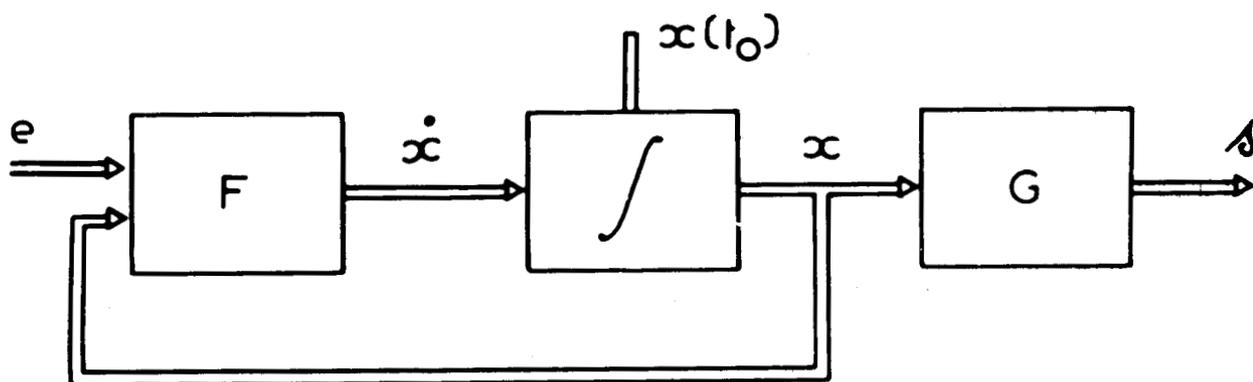
FIGURE 30





[d'après J. Legras]

FIGURE 34



SCHEMA DE SIMULATION D'UNE EQUATION D'ETAT  
 [d'après R. Boudarel, J. Delmas et P. Guichet]

FIGURE 35

Le symbolisme est celui des systèmes multivariables.



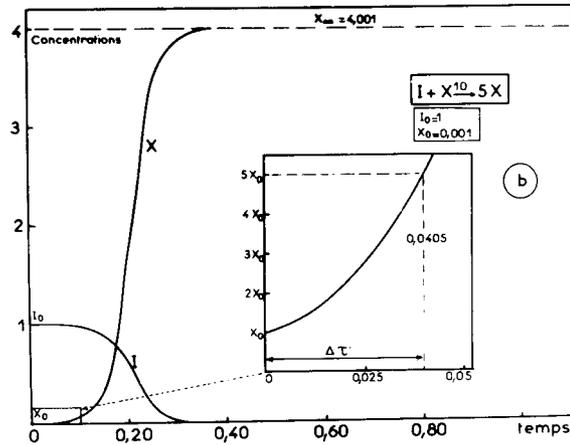
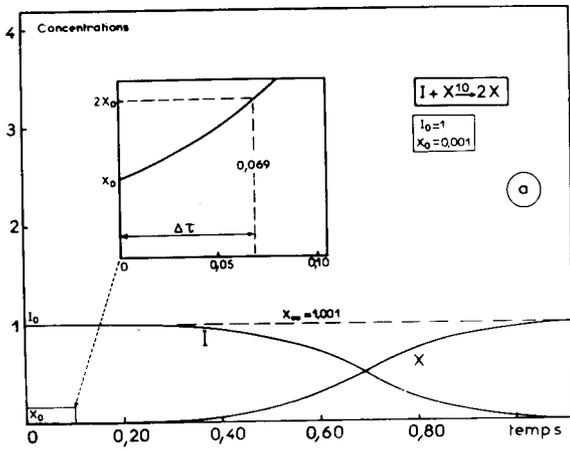


FIGURE 36  
Faisceau X(t)-Cas II.

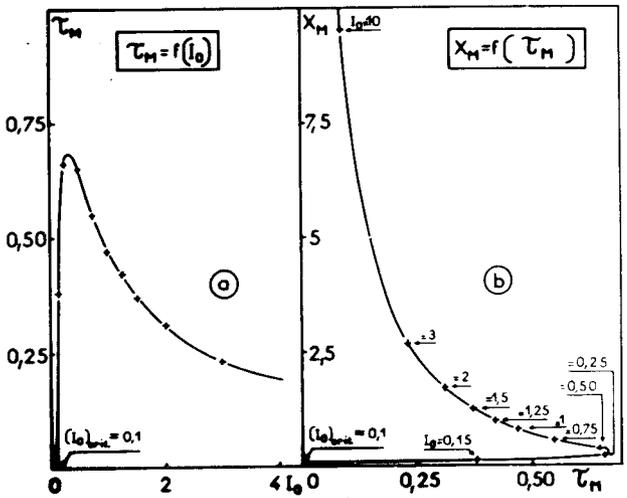
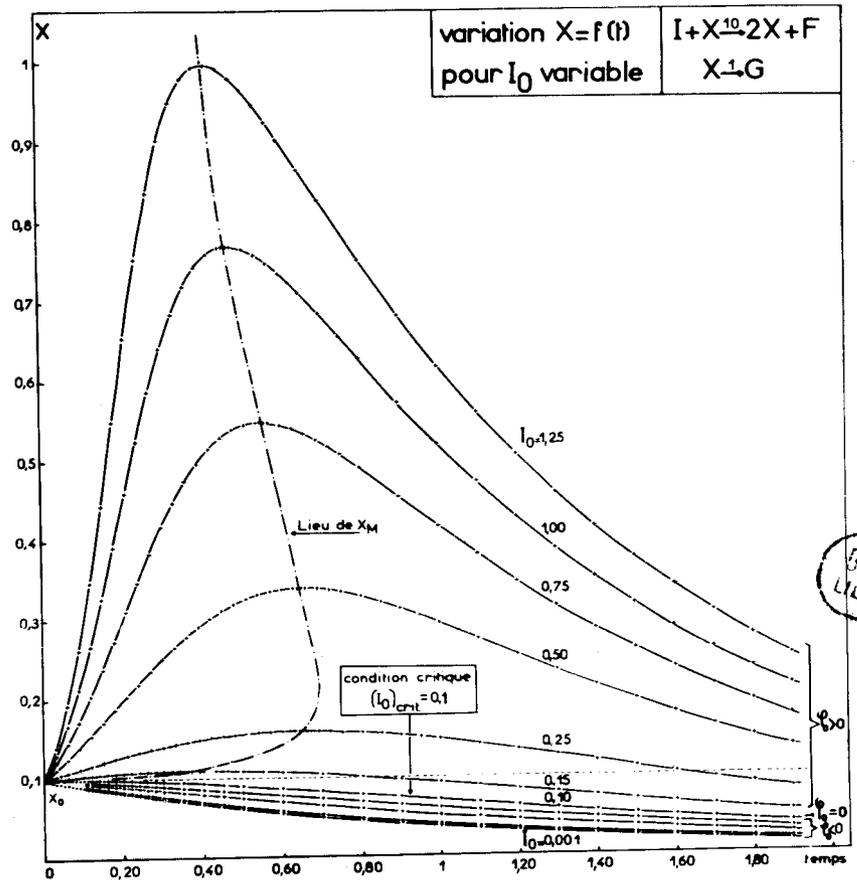


FIGURE 37

Courbes  $T_M(I_0)$  et  $X_M(T_M)$ -Cas II.

FIGURE 35  
Courbes I(t) et X(t)-Cas I.



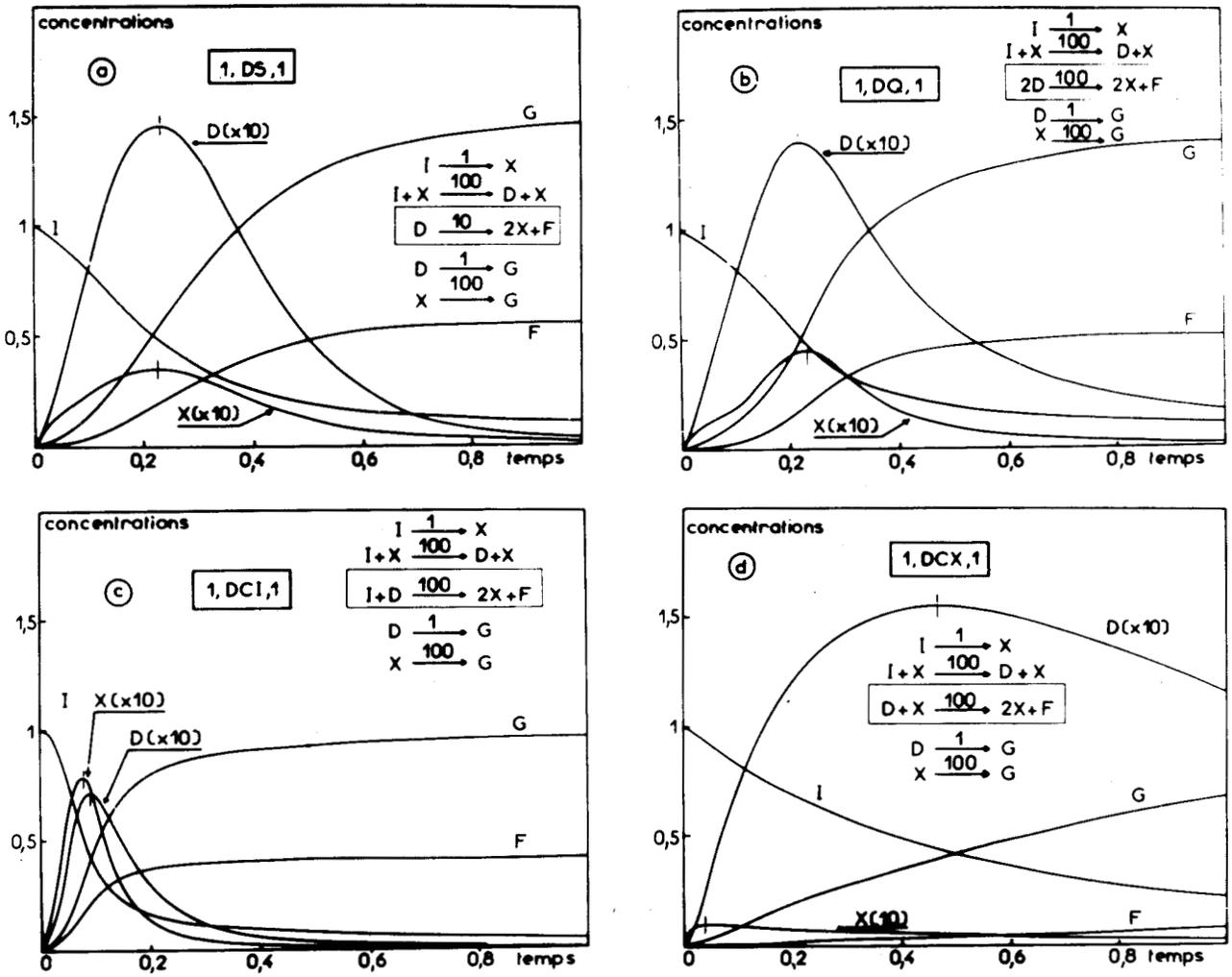


FIGURE 38

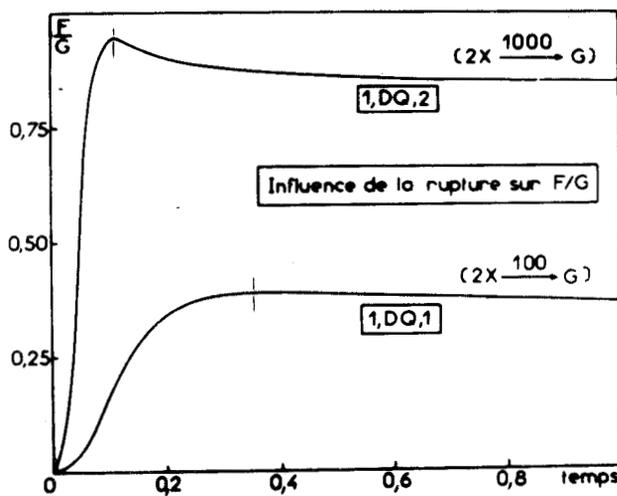


FIGURE 39



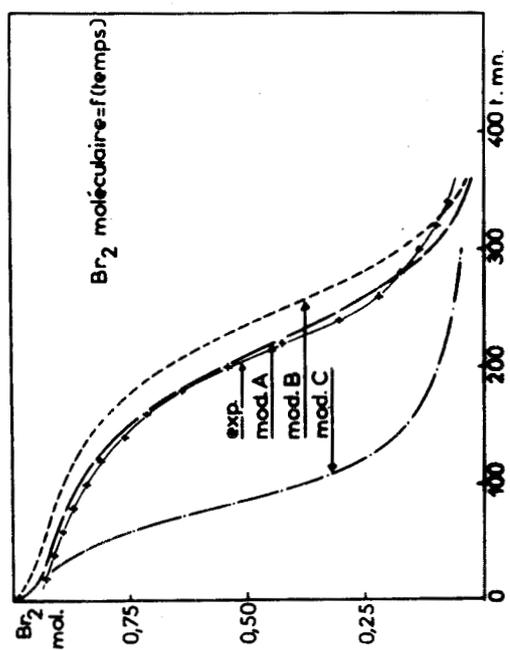


FIGURE 40

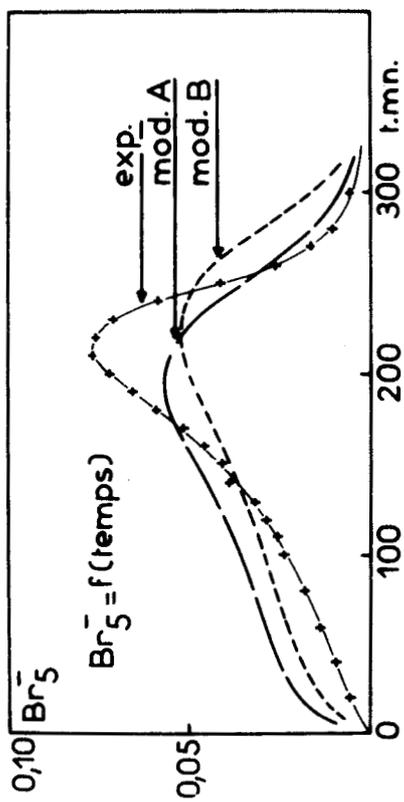


FIGURE 42

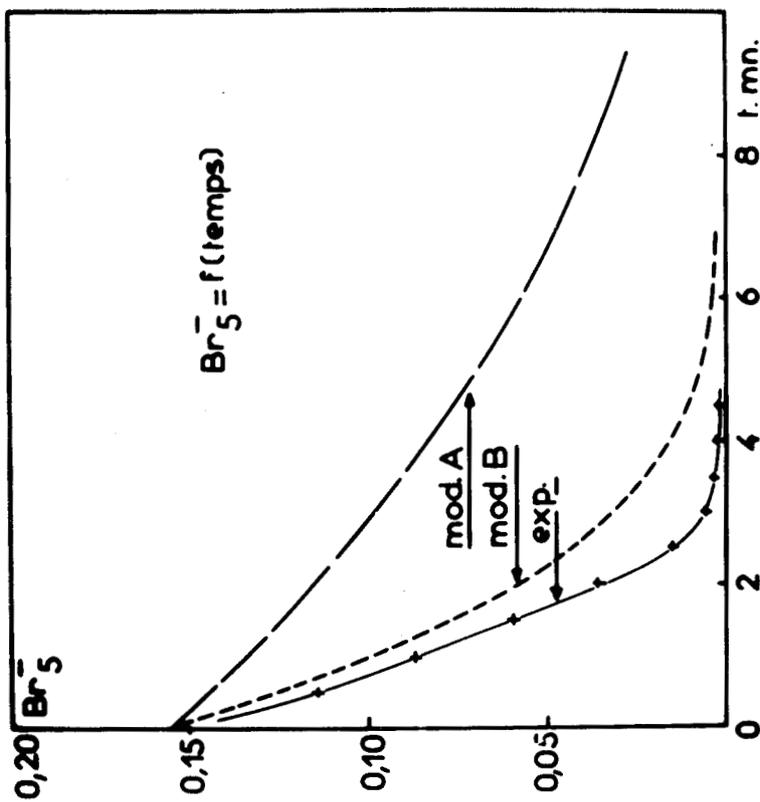


FIGURE 43

Modèle catalysé.

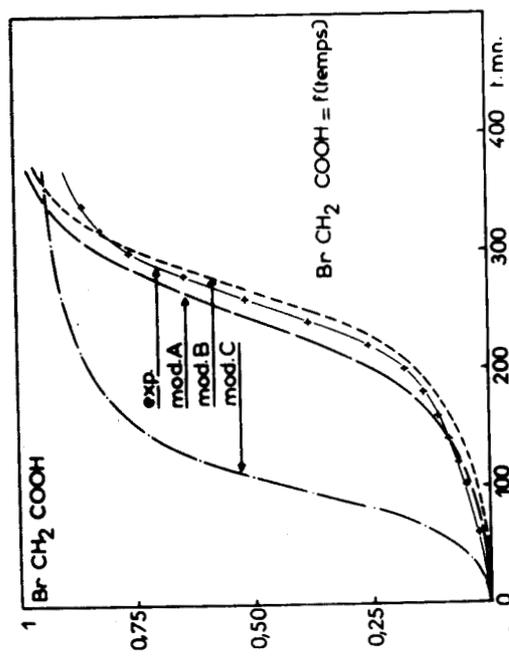


FIGURE 41



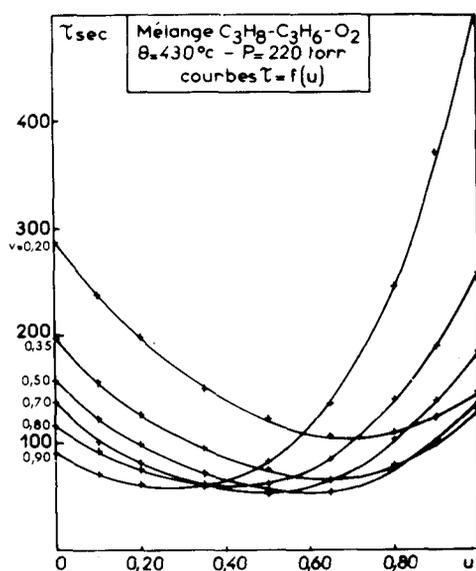


FIGURE 44

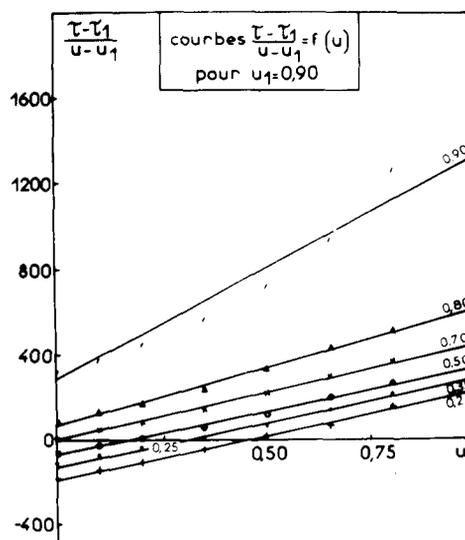


FIGURE 45

u	VALEURS EXPERIM. DE T	VALEURS CALCULEES DE T		RESIDUS CALCULES	
		ORDRE 2	ORDRE 3	ORDRE 2	ORDRE 3
0,00	198	198,512	195,706	- 0,512	2,284
0,10	157	158,711	159,578	- 1,711	- 2,578
0,20	126	126,125	128,592	- 0,125	- 2,592
0,35	95	90,777	92,886	4,223	2,114
0,50	75	71,664	71,664	3,336	3,336
0,65	65	68,786	66,678	- 3,786	- 1,678
0,80	78	82,144	79,678	- 4,144	- 1,678
0,90	99	100,070	99,202	- 1,070	- 0,202
1,00	129	125,211	128,017	3,789	0,983

ORDRE	2	3
COEFFICIENTS	a = 360,790 b = - 434,091 c = 198,512	a = 86,466 b = 231,090 c = - 385,245 d = 195,705
ERREURS SUR LES COEFFICIENTS	$\Delta a = 2,383$ $\Delta b = 2,001$ $\Delta c = 1,211$	$\Delta a = 2,081$ $\Delta b = 1,876$ $\Delta c = 1,575$ $\Delta d = 0,953$
SOMME DES CARRÉS DES RESIDUS $\sum r_i^2$	79,175	40,863
ECART-TYPE h	3,633	2,859

FIGURE 46



v	$\sum_{i=1}^2$		h	
	ORDRE 2	ORDRE 3	ORDRE 2	ORDRE 3
0,20	21,933	12,695	1,912	1,594
0,35	79,175	40,863	3,633	2,859
0,50	93,605	26,251	3,950	2,291
0,70	77,196	37,739	3,587	2,747
0,80	272,260	6,053	6,736	1,100
0,90	2483,735	129,674	20,346	5,093

FIGURE 47

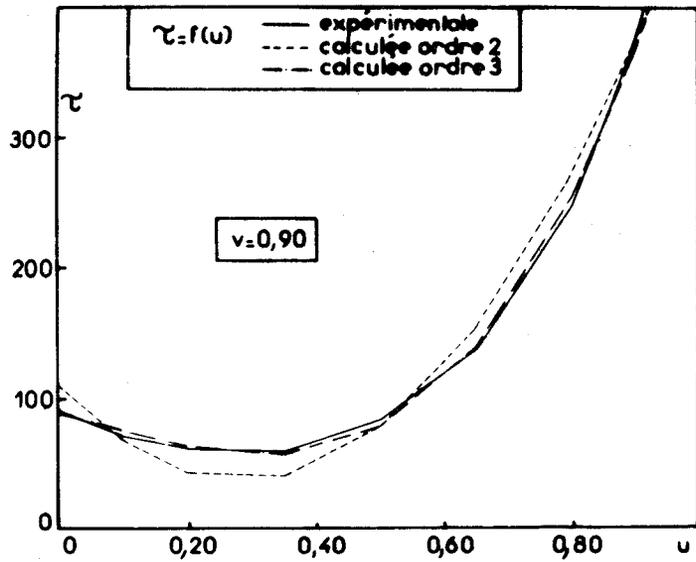


FIGURE 49

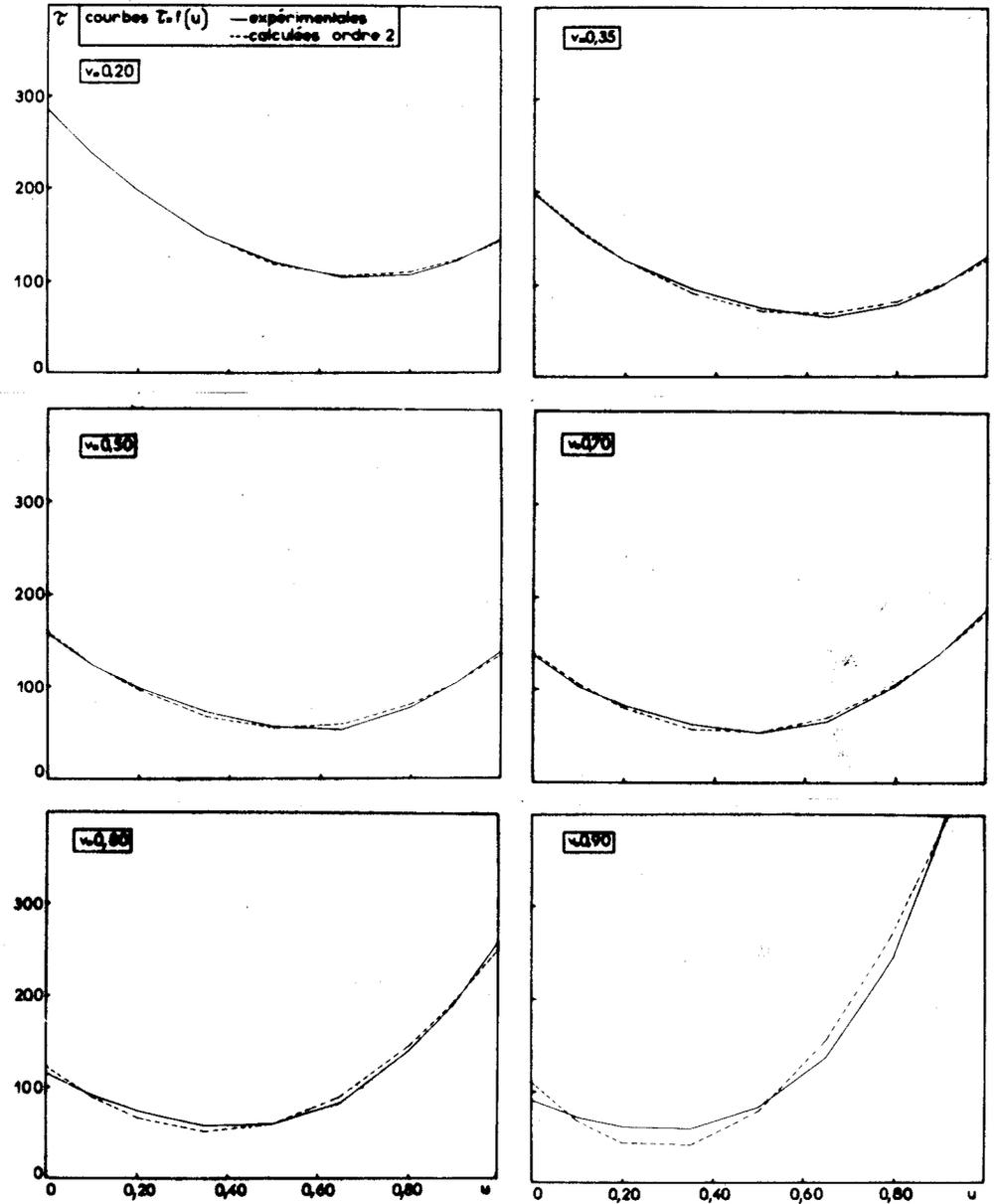


FIGURE 48



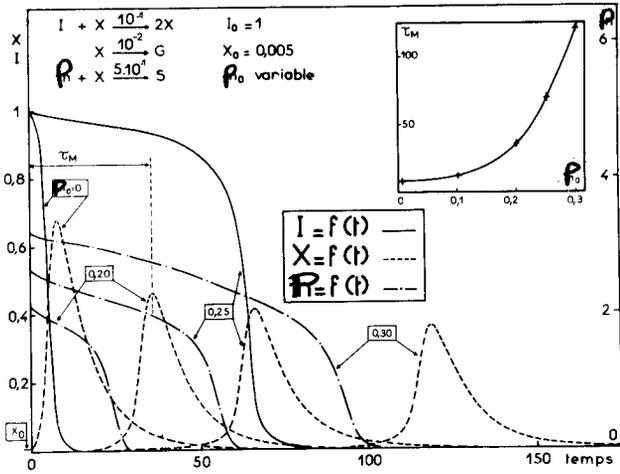


FIGURE 50

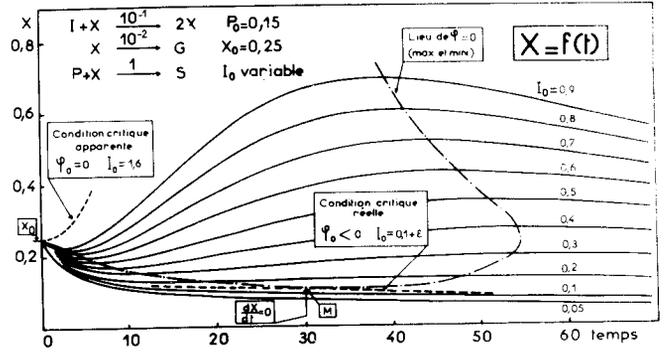


FIGURE 51

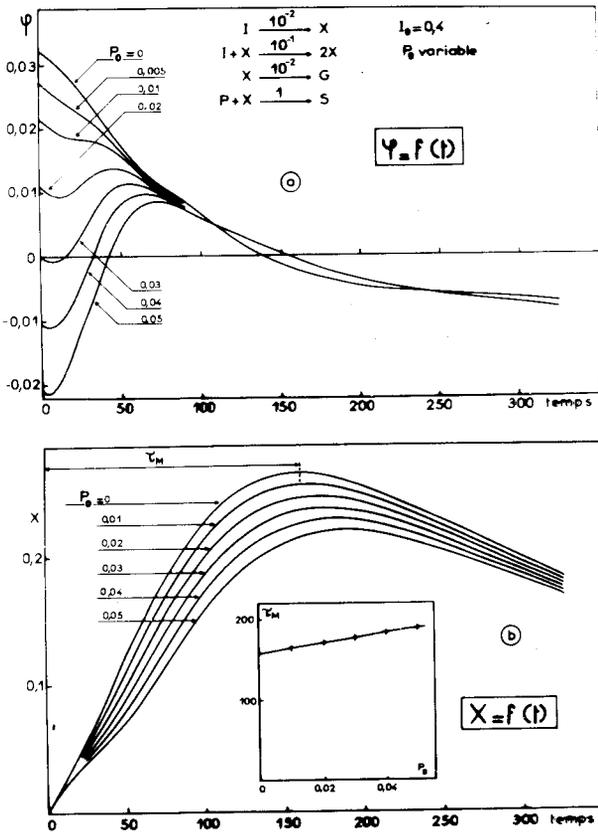


FIGURE 52

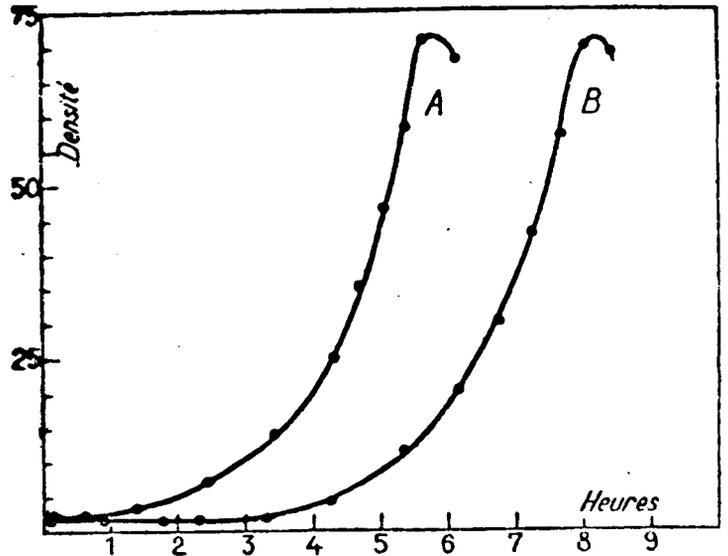


FIGURE 53

Croissance de deux cultures de *B. subtilis* en milieu synthétique (la culture A a été repiquée à partir d'une culture encore en voie de croissance, la culture B à partir d'une culture ayant terminé sa croissance depuis plusieurs heures).

Courbes tracées par MONOD (Thèse, PARIS, 1942, 14).



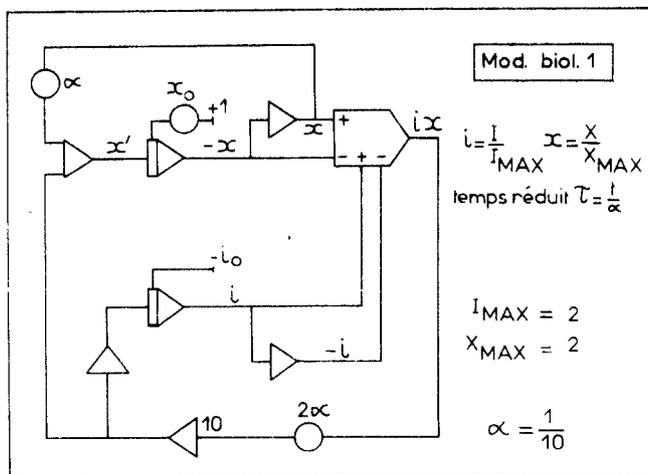


FIGURE 54

Mod. biol. 1-Schéma analogique.

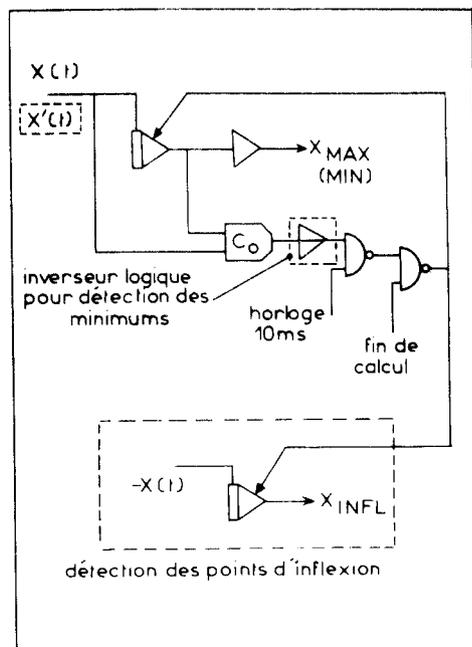


FIGURE 56

Mod. biol.-Schémas logiques.

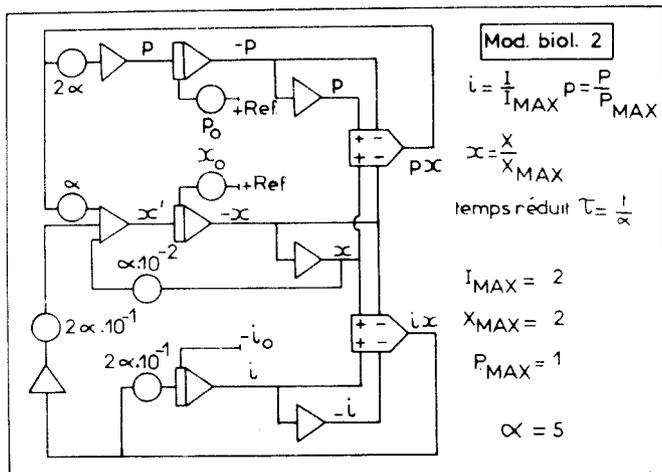


FIGURE 55

Mod. biol. 2-Schéma analogique.

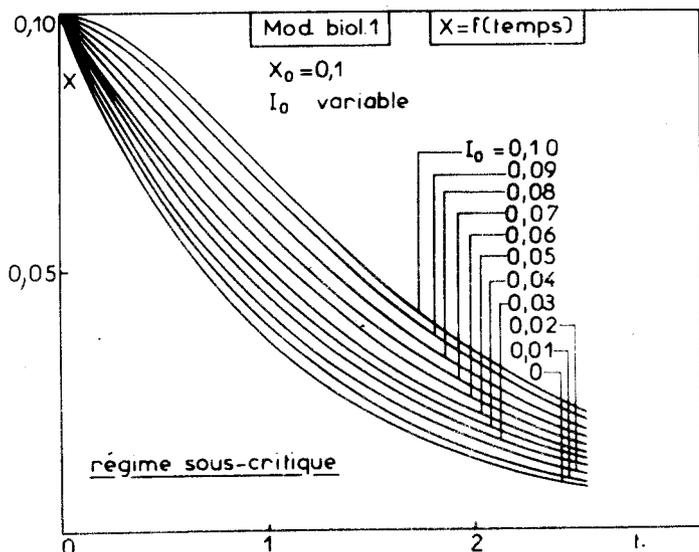
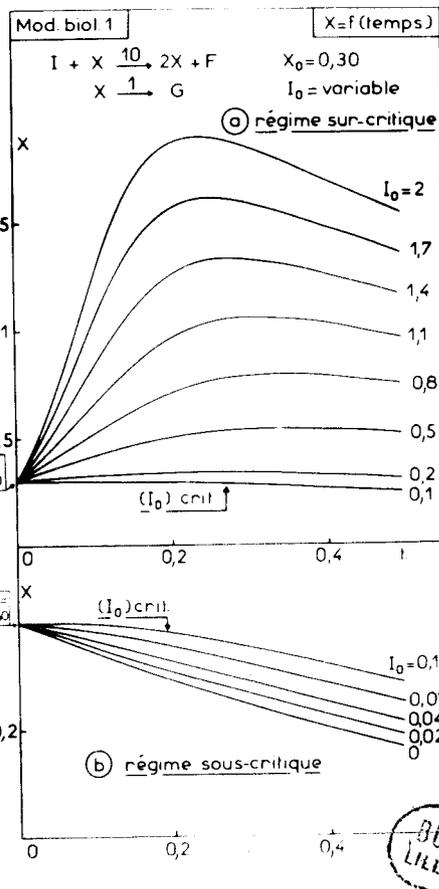


FIGURE 58

FIGURE 57



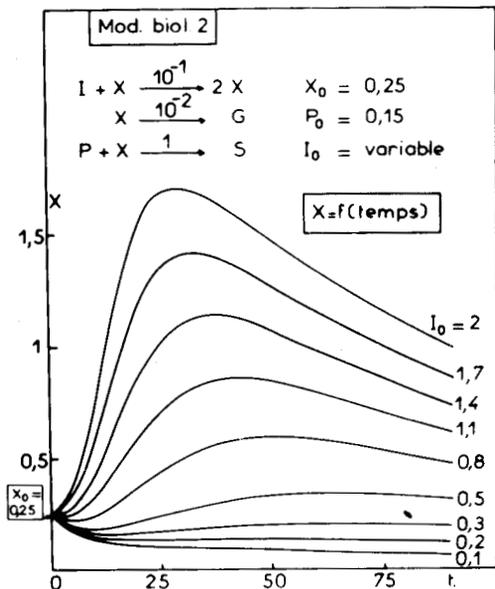


FIGURE 59

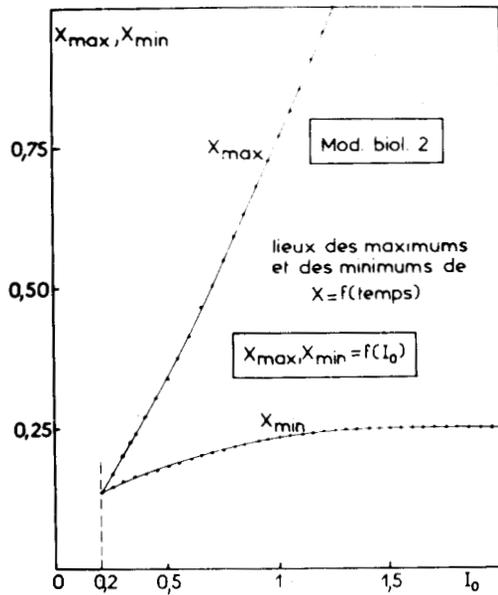


FIGURE 62

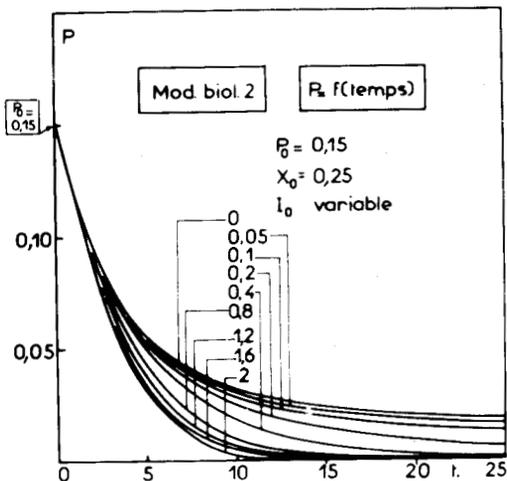


FIGURE 60

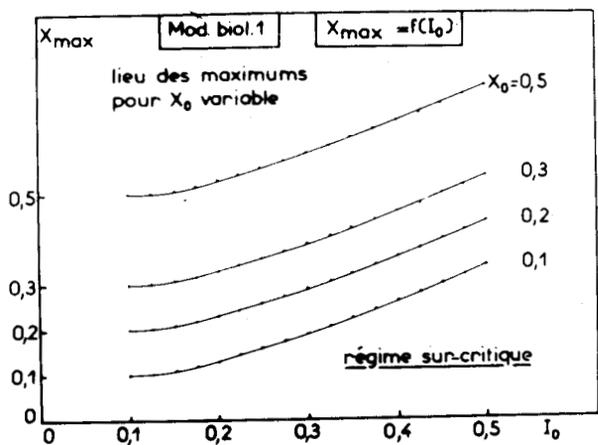


FIGURE 61

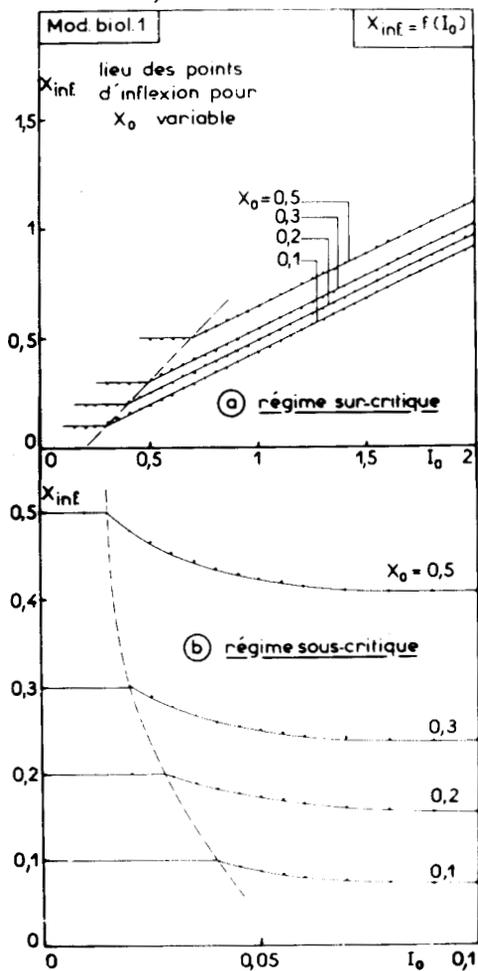


FIGURE 63



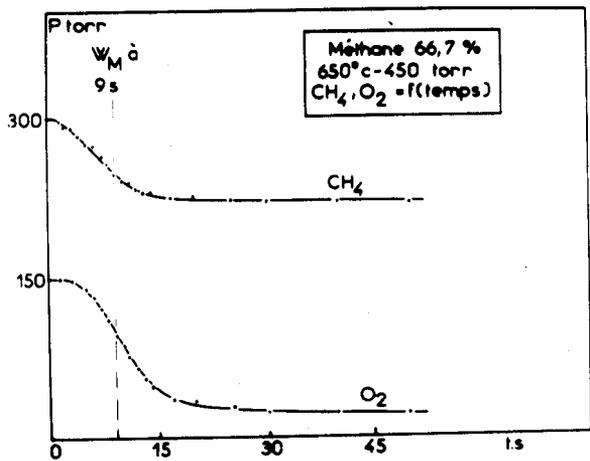


FIGURE 64

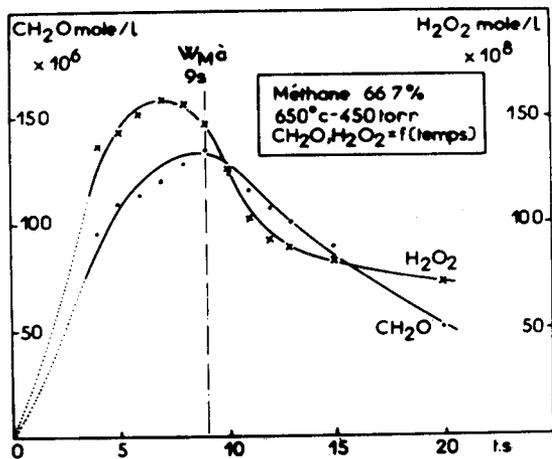


FIGURE 65

FIGURE 66

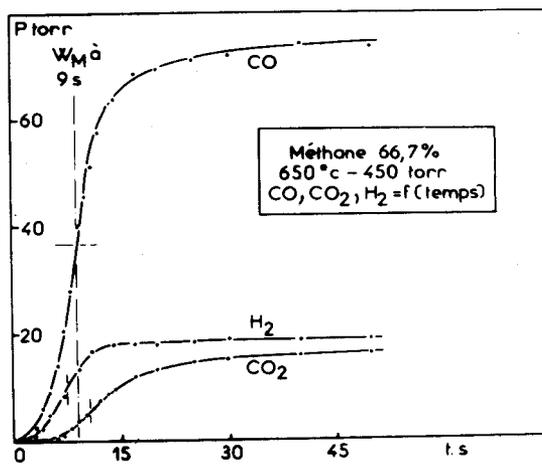
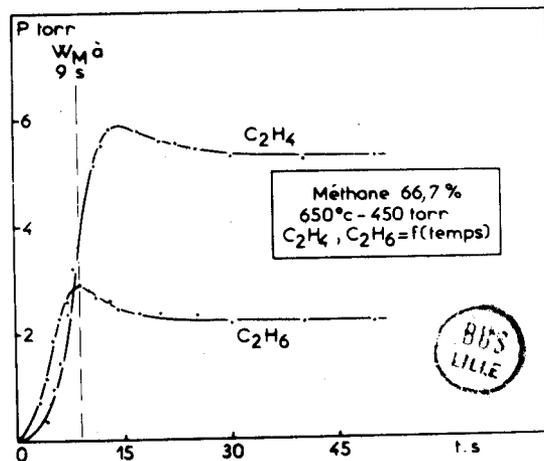


FIGURE 67



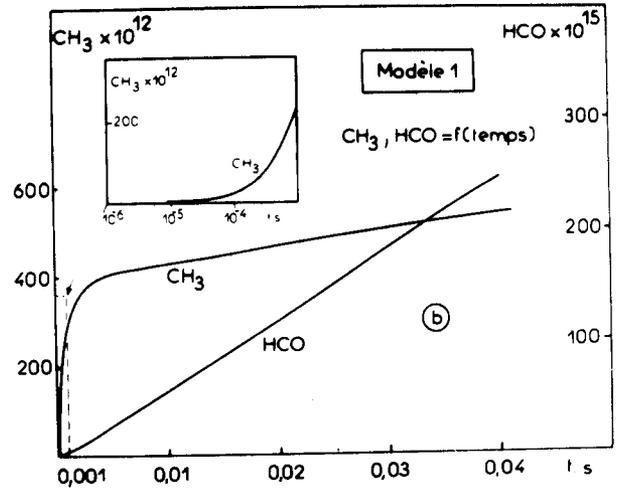
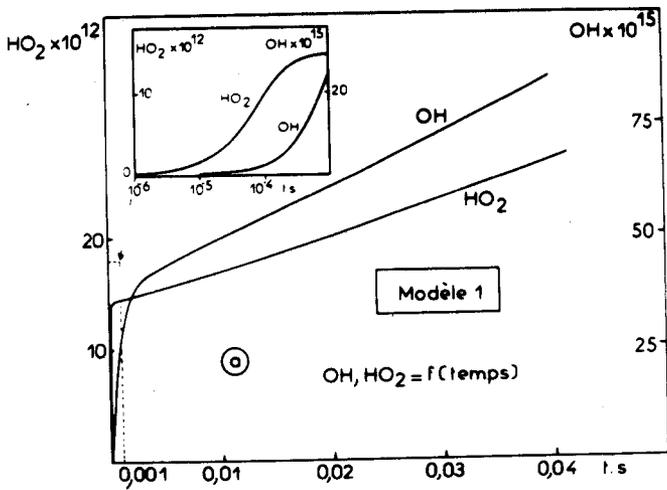


FIGURE 68

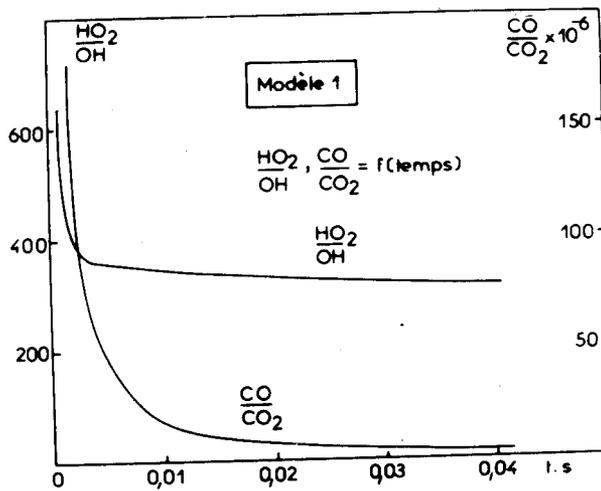


FIGURE 69

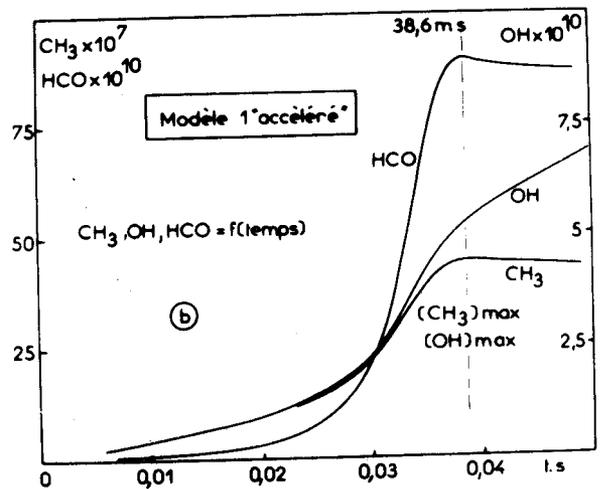
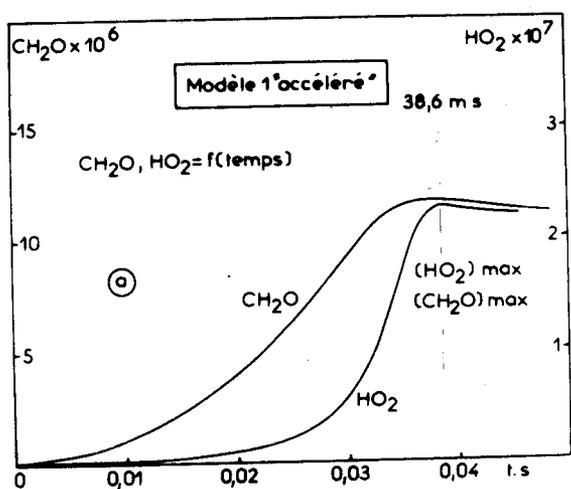


FIGURE 70



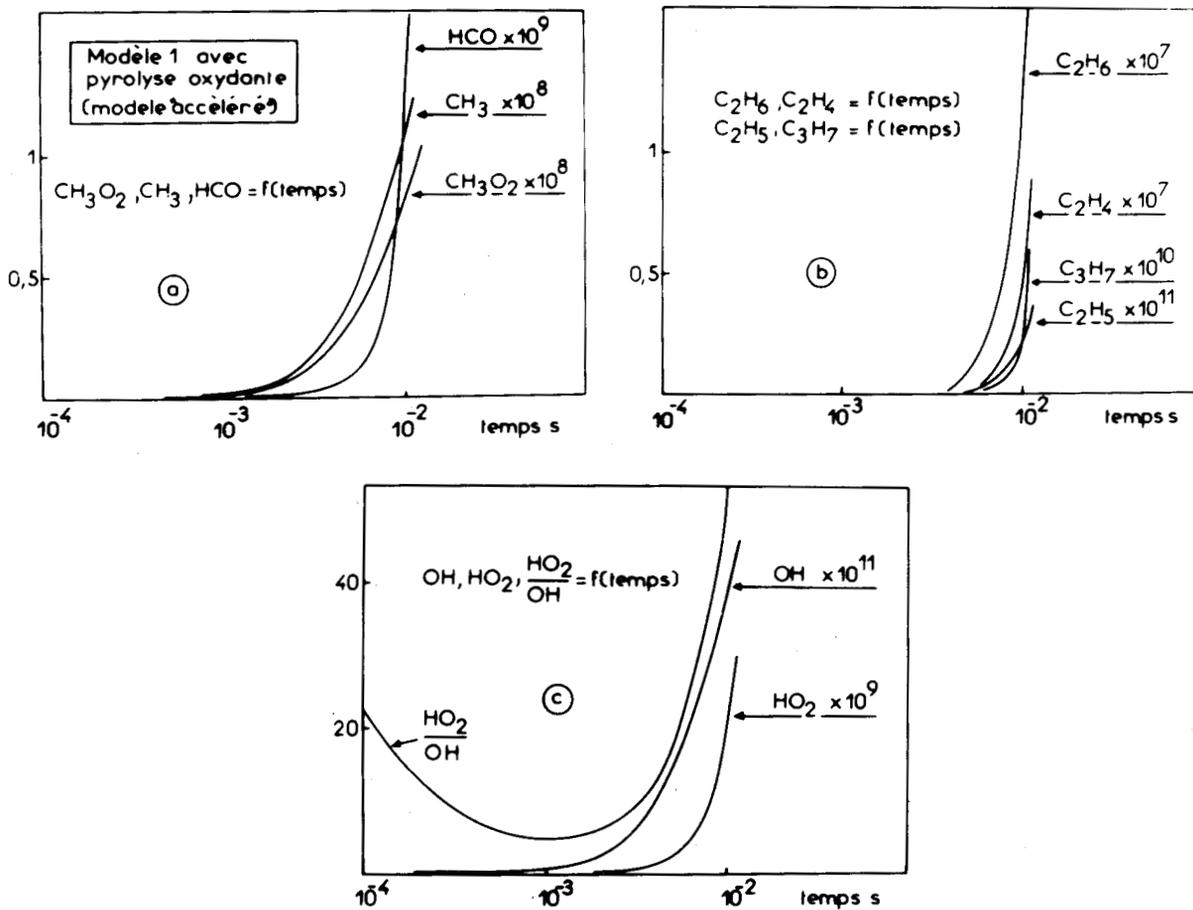


FIGURE 71

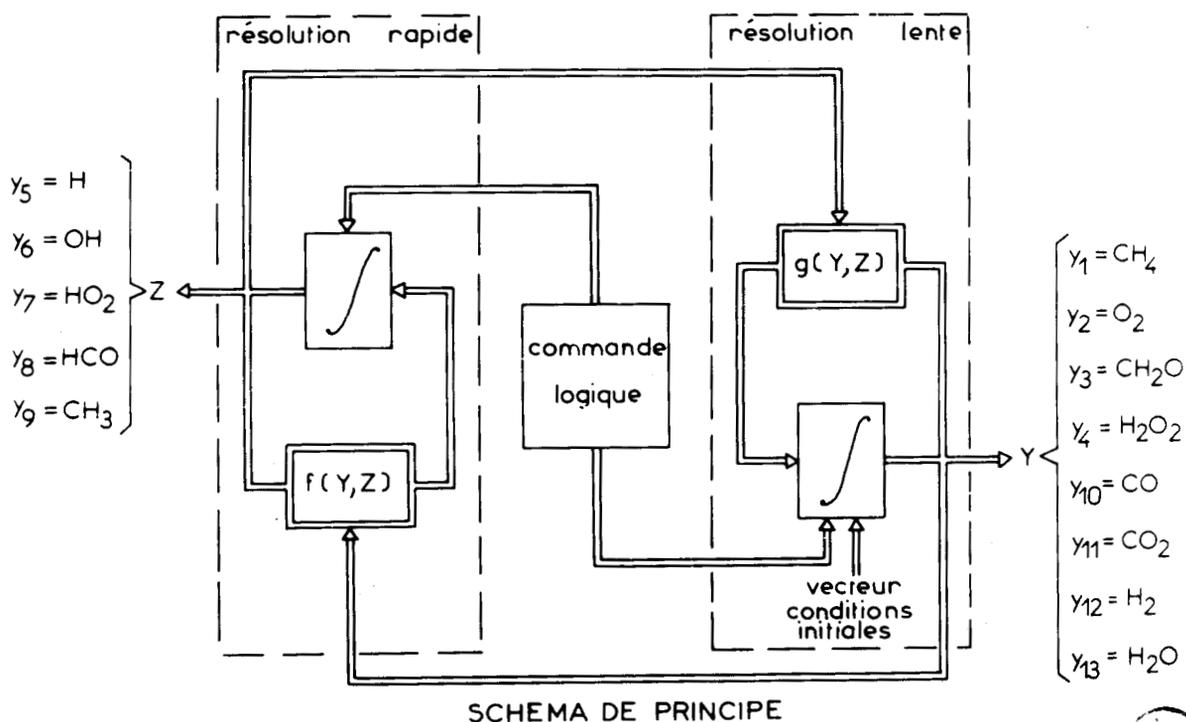


FIGURE 72

Simulation hybride du modèle d'oxydation du méthane.



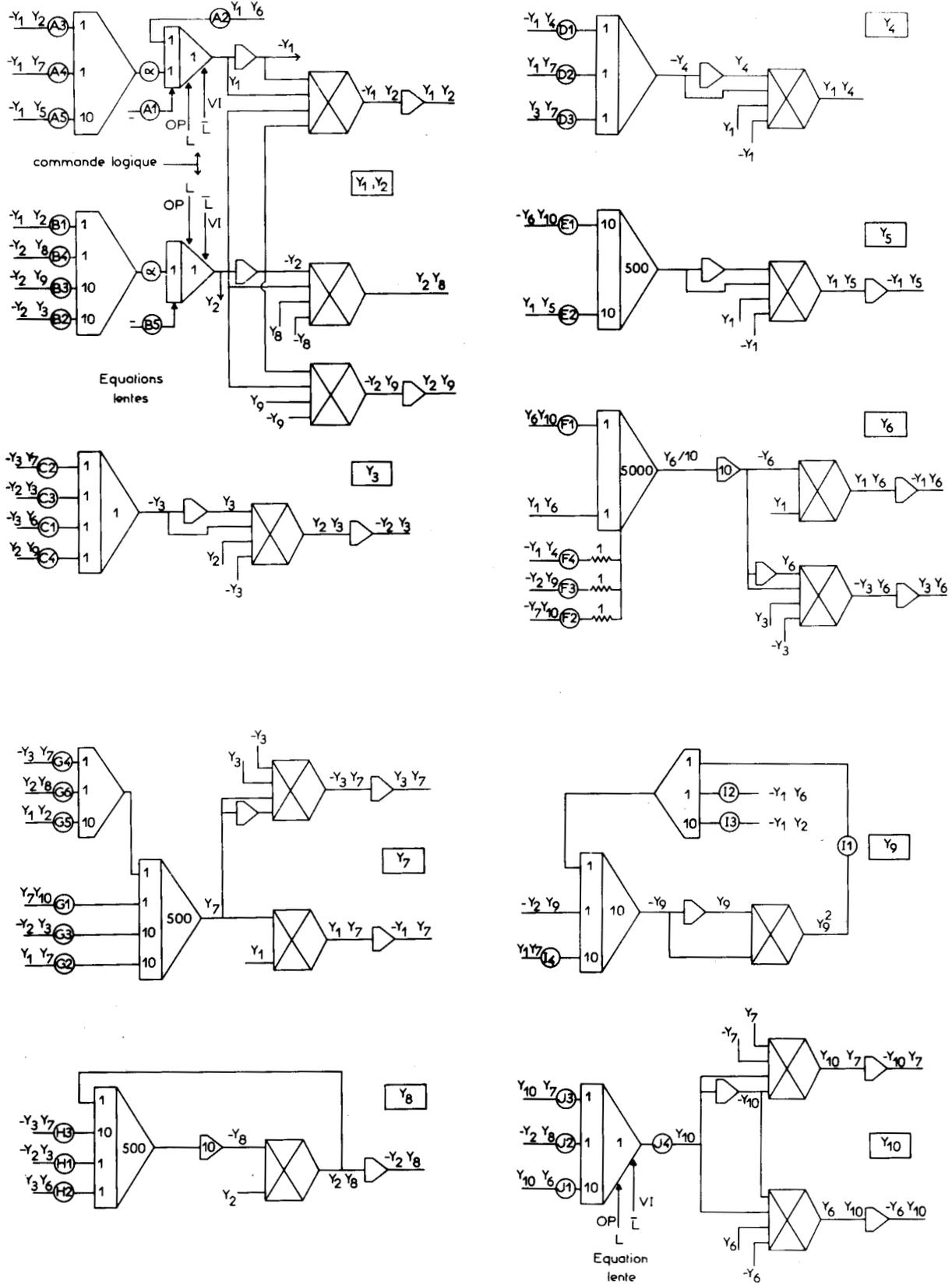
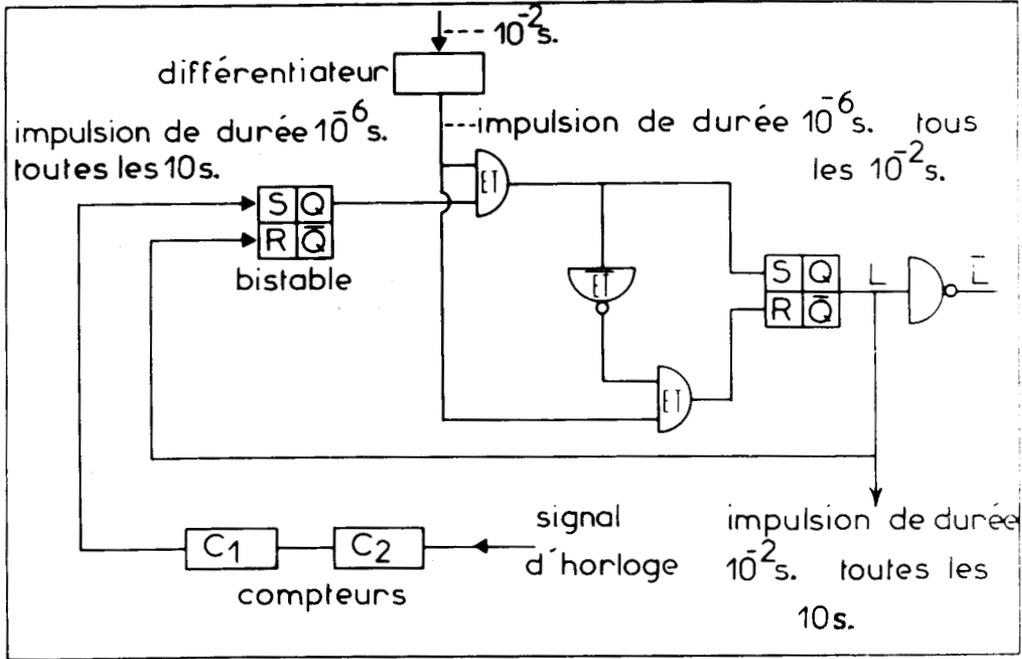


FIGURE 73

Modèle d'oxydation du méthane-Schémas analogiques.





Commande logique de  $Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_{10}$

FIGURE 74.- Modèle d'oxydation du méthane-Schéma logique.

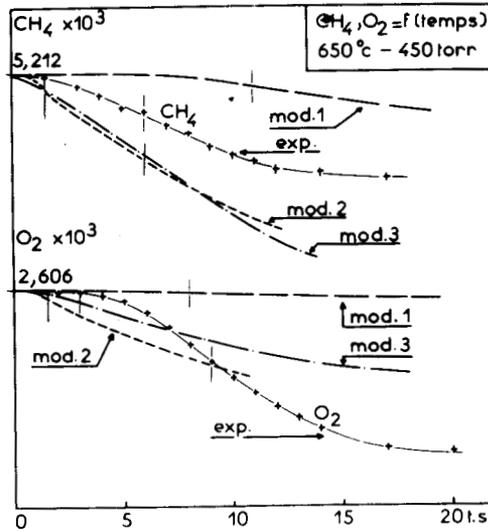


FIGURE 75

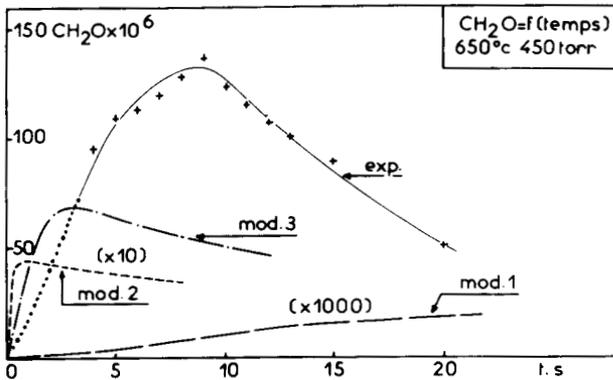


FIGURE 76

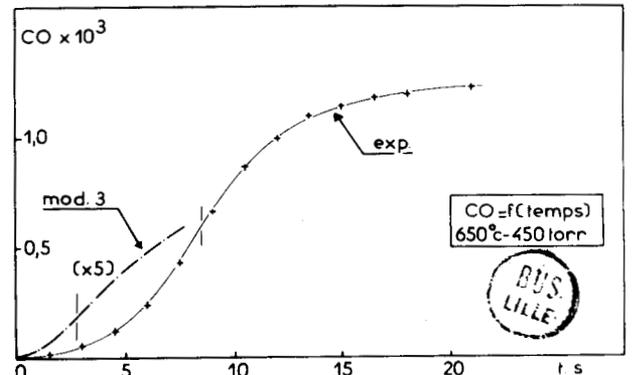


FIGURE 77



REACTIONS			CONSTANTES MODELE 1	CONSTANTES MODIFIEES			
				MODELE 2	MODELE 3	MODELE 4	
CH <sub>4</sub>	+ O <sub>2</sub>	$\xrightarrow{1}$	CH <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub>	1,1 x 10 <sup>-2</sup>	1,0	2,0	4,6
CH <sub>3</sub>	+ O <sub>2</sub>	$\xrightarrow{2}$	CH <sub>2</sub> O + OH	2,0 x 10 <sup>-5</sup>			2,5 x 10 <sup>6</sup>
CH <sub>4</sub>	+ OH	$\xrightarrow{3}$	CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	<u>1,0 x 10<sup>9</sup></u>			
CH <sub>4</sub>	+ HO <sub>2</sub>	$\xrightarrow{4}$	CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>2,0 x 10<sup>6</sup></u>			
CH <sub>2</sub> O	+ OH	$\xrightarrow{5}$	HCO + H <sub>2</sub> O	3,3 x 10 <sup>10</sup>		<u>3,0 x 10<sup>10</sup></u>	
CH <sub>2</sub> O	+ HO <sub>2</sub>	$\xrightarrow{6}$	HCO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7,6 x 10 <sup>8</sup>		<u>7,6 x 10<sup>7</sup></u>	
CH <sub>2</sub> O	+ O <sub>2</sub>	$\xrightarrow{7}$	HCO + HO <sub>2</sub>	3,0 x 10 <sup>3</sup>		1,0 x 10 <sup>2</sup>	<u>1,1 x 10<sup>2</sup></u>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+ M	$\xrightarrow{8}$	2 OH + M	2,3 x 10 <sup>3</sup>		2,0 x 10 <sup>2</sup>	<u>1,2 x 10<sup>2</sup></u>
HCO	+ O <sub>2</sub>	$\xrightarrow{9}$	CO + HO <sub>2</sub>	<u>1,0 x 10<sup>8</sup></u>			
HCO	+ OH	$\xrightarrow{10}$	CO + H <sub>2</sub> O	<u>1,0 x 10<sup>10</sup></u>			
HCO	+ HO <sub>2</sub>	$\xrightarrow{11}$	CO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>1,0 x 10<sup>10</sup></u>			
HCO	+ M	$\xrightarrow{12}$	H + CO + M	<u>2,9 x 10<sup>-1</sup></u>			
2 H		$\xrightarrow{13}$	H <sub>2</sub>	<u>6,0 x 10<sup>7</sup></u>			
CH <sub>4</sub>	+ H	$\xrightarrow{14}$	CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	<u>4,5 x 10<sup>7</sup></u>			
CO	+ OH	$\xrightarrow{15}$	CO <sub>2</sub> + H	<u>3,1 x 10<sup>8</sup></u>			
CO	+ HO <sub>2</sub>	$\xrightarrow{16}$	CO <sub>2</sub> + OH	2,0 x 10 <sup>5</sup>	<u>2,0 x 10<sup>7</sup></u>		
2 CH <sub>3</sub>		$\xrightarrow{17}$	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,0 x 10 <sup>12</sup>	1,0 x 10 <sup>10</sup>		<u>1,6 x 10<sup>12</sup></u>

FIGURE 78



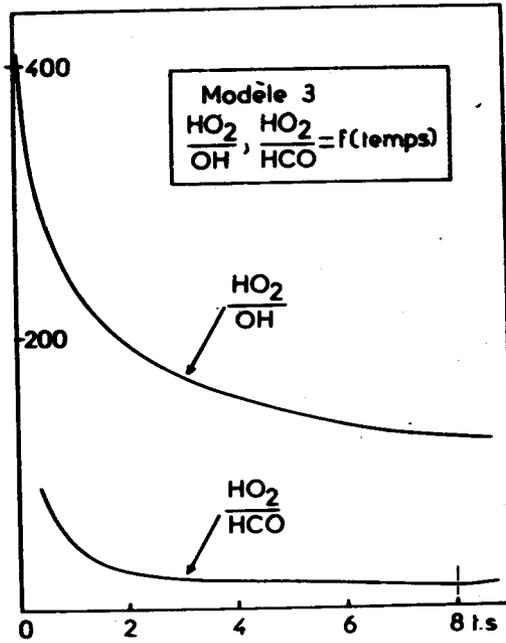
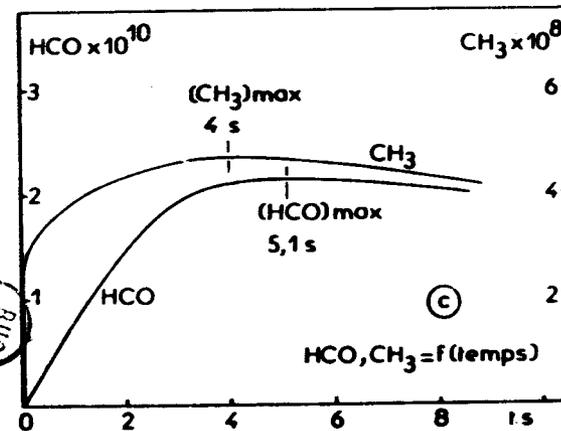
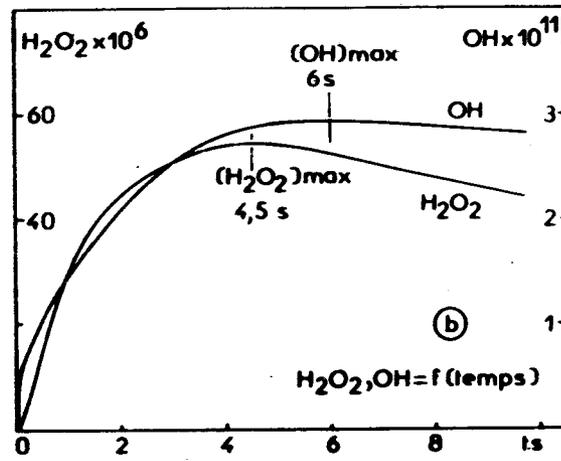
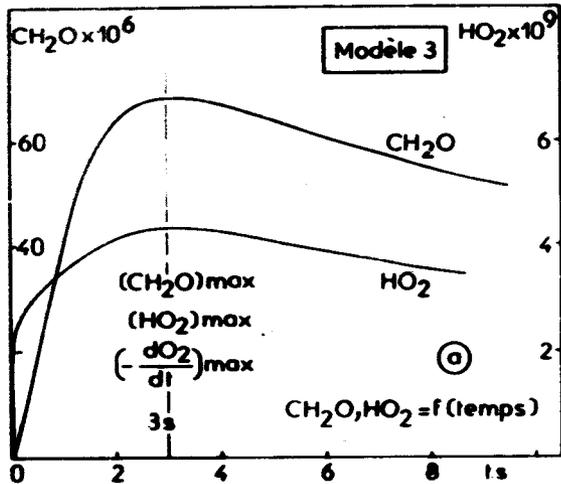


FIGURE 80

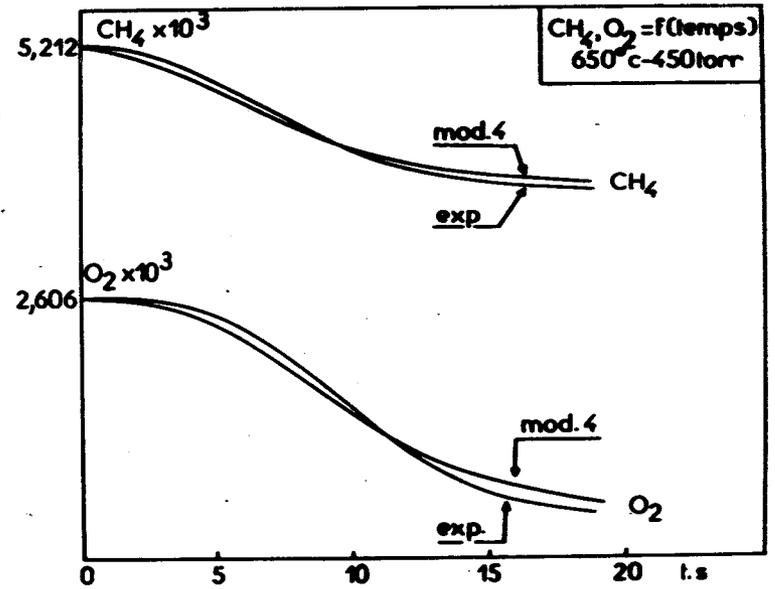


FIGURE 81

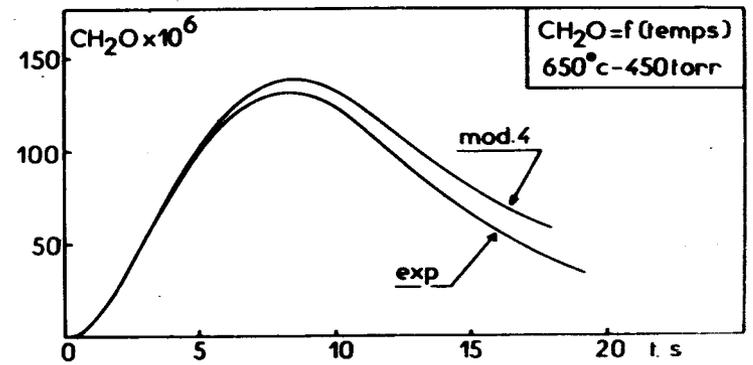


FIGURE 82

FIGURE 79

BUS  
LIFE

REACTIONS				VALEURS OPTIMALES DES CONSTANTES (MODELE 4)	FACTEUR CORRECTIF PAR RAPPORT AU MODELE 1	
CH <sub>4</sub>	+	O <sub>2</sub>	$\xrightarrow{1}$	CH <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub>	4,6	418
CH <sub>3</sub>	+	O <sub>2</sub>	$\xrightarrow{2}$	CH <sub>2</sub> O + OH	2,5 x 10 <sup>6</sup>	12,5
CH <sub>4</sub>	+	OH	$\xrightarrow{3}$	CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	1,0 x 10 <sup>9</sup>	1
CH <sub>4</sub>	+	HO <sub>2</sub>	$\xrightarrow{4}$	CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,0 x 10 <sup>6</sup>	1
CH <sub>2</sub> O	+	OH	$\xrightarrow{5}$	HCO + H <sub>2</sub> O	3,0 x 10 <sup>10</sup>	0,91
CH <sub>2</sub> O	+	HO <sub>2</sub>	$\xrightarrow{6}$	HCO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7,6 x 10 <sup>7</sup>	0,1
CH <sub>2</sub> O	+	O <sub>2</sub>	$\xrightarrow{7}$	HCO + HO <sub>2</sub>	1,1 x 10 <sup>2</sup>	0,03
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	M	$\xrightarrow{8}$	2 OH + M	1,2 x 10 <sup>2</sup>	0,05
HCO	+	O <sub>2</sub>	$\xrightarrow{9}$	CO + HO <sub>2</sub>	1,0 x 10 <sup>8</sup>	1
HCO	+	OH	$\xrightarrow{10}$	CO + H <sub>2</sub> O	1,0 x 10 <sup>10</sup>	1
HCO	+	HO <sub>2</sub>	$\xrightarrow{11}$	CO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,0 x 10 <sup>10</sup>	1
HCO	+	M	$\xrightarrow{12}$	H + CO + M	2,9 x 10 <sup>-1</sup>	1
2 H			$\xrightarrow{13}$	H <sub>2</sub>	6,0 x 10 <sup>7</sup>	1
CH <sub>4</sub>	+	H	$\xrightarrow{14}$	CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	4,5 x 10 <sup>7</sup>	1
CO	+	OH	$\xrightarrow{15}$	CO <sub>2</sub> + H	3,1 x 10 <sup>8</sup>	1
CO	+	HO <sub>2</sub>	$\xrightarrow{16}$	CO <sub>2</sub> + OH	2,0 x 10 <sup>7</sup>	100
2 CH <sub>3</sub>			$\xrightarrow{17}$	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,6 x 10 <sup>12</sup>	1,6

FIGURE 83

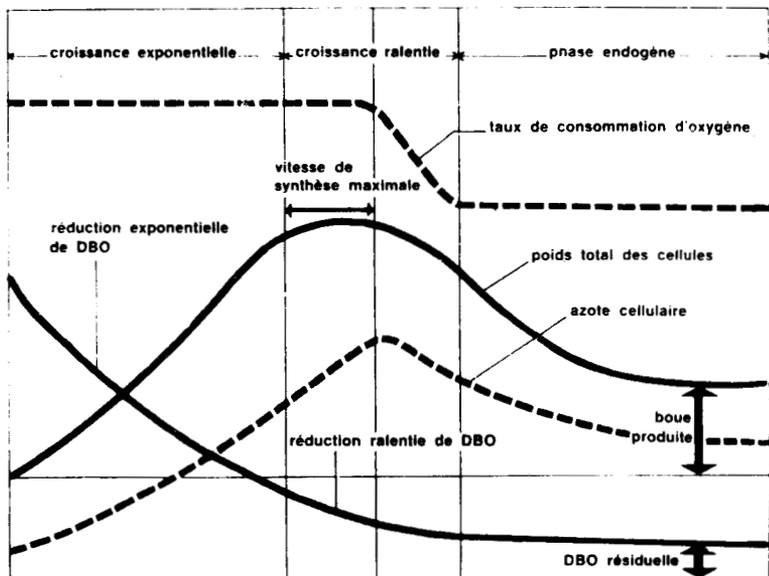


FIGURE 84

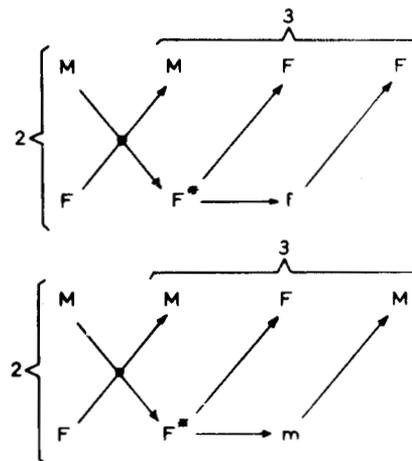


FIGURE 85

REPRODUCTIONS SEXUEES  
Principes de Ramification

REPRODUCTIONS SEXUEES

Modèle continu

1 Consommation de nourriture

$$\left. \begin{matrix} M \\ F \\ F^* \\ m \\ f \end{matrix} \right\} + I \xrightarrow{10^{-3}} \left\{ \begin{matrix} M \\ F \\ F^* \\ m \\ f \end{matrix} \right.$$

2 Fécondation

$$M + F \xrightarrow{10^{-1}} M + F^*$$

3 Naissance

$$F^* \xrightarrow{1} \left\{ \begin{matrix} m \\ f \end{matrix} \right. + F$$

4 Transformation des jeunes en adultes

$$\left. \begin{matrix} m \\ f \end{matrix} \right\} \xrightarrow{10^{-1}} \left\{ \begin{matrix} M \\ F \end{matrix} \right.$$

5 Mortalité naturelle

$$\left. \begin{matrix} M \\ F \end{matrix} \right\} \xrightarrow{10^{-2}}$$

6 Mortalité par privation de nourriture

$$\left. \begin{matrix} M \\ F \\ m \\ f \end{matrix} \right\} \xrightarrow{\frac{10}{1+(D)}} \left. \begin{matrix} M \\ F \\ m \\ f \end{matrix} \right\}$$

FIGURE 86



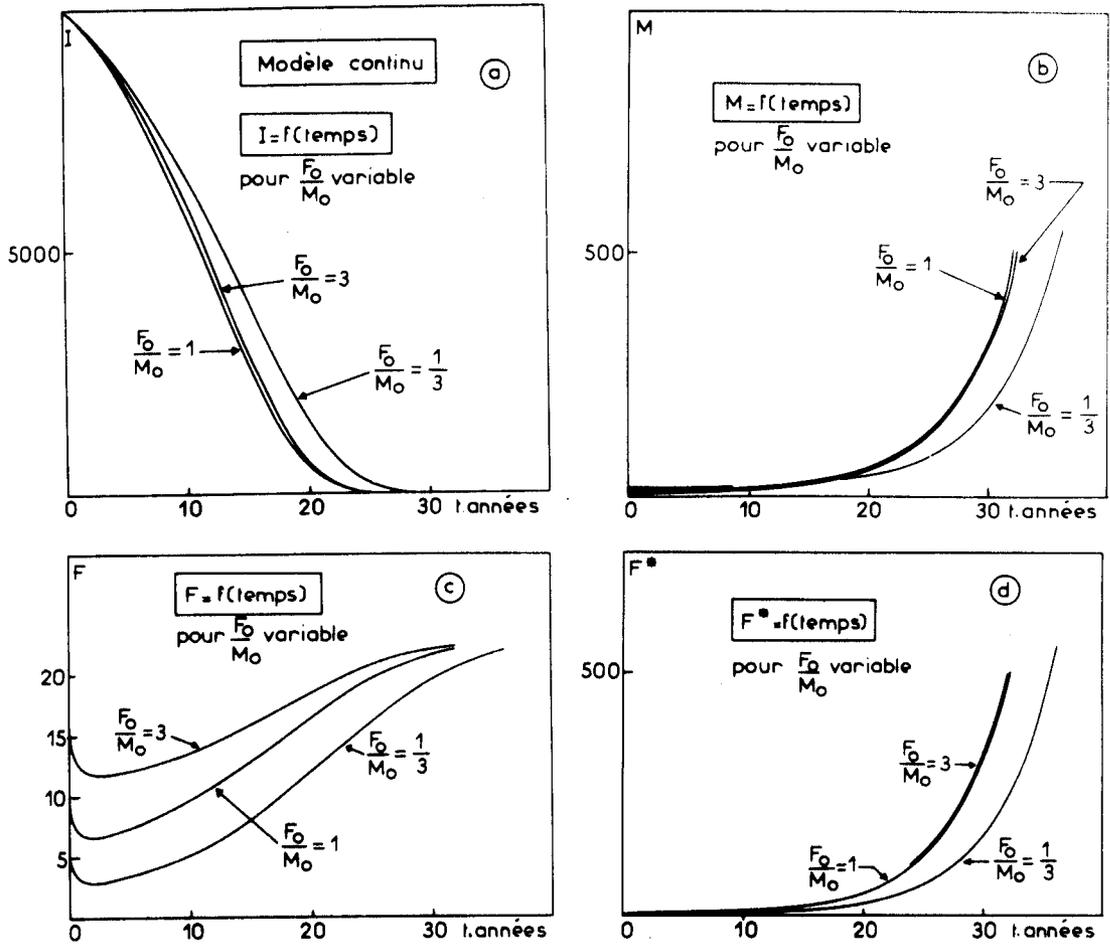


FIGURE 87

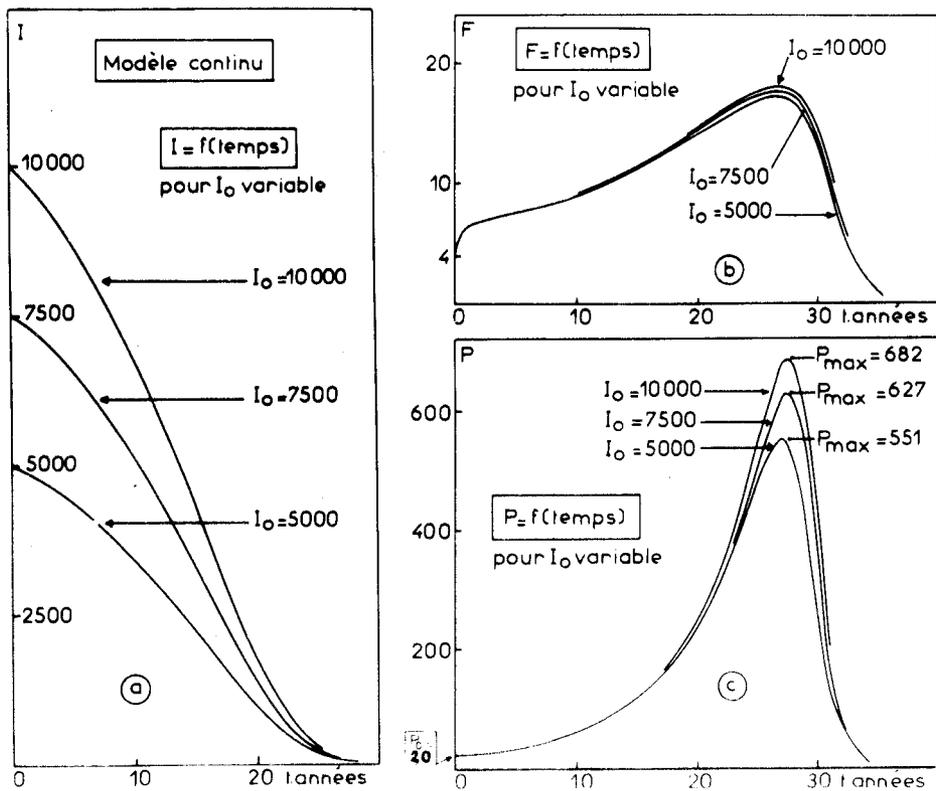


FIGURE 88



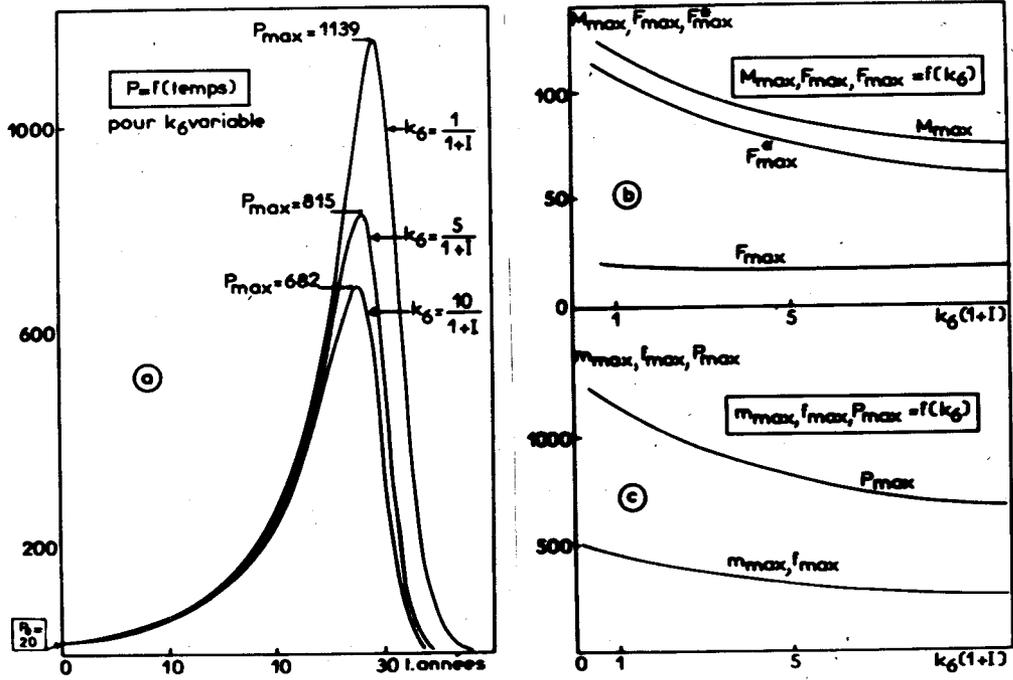


FIGURE 89

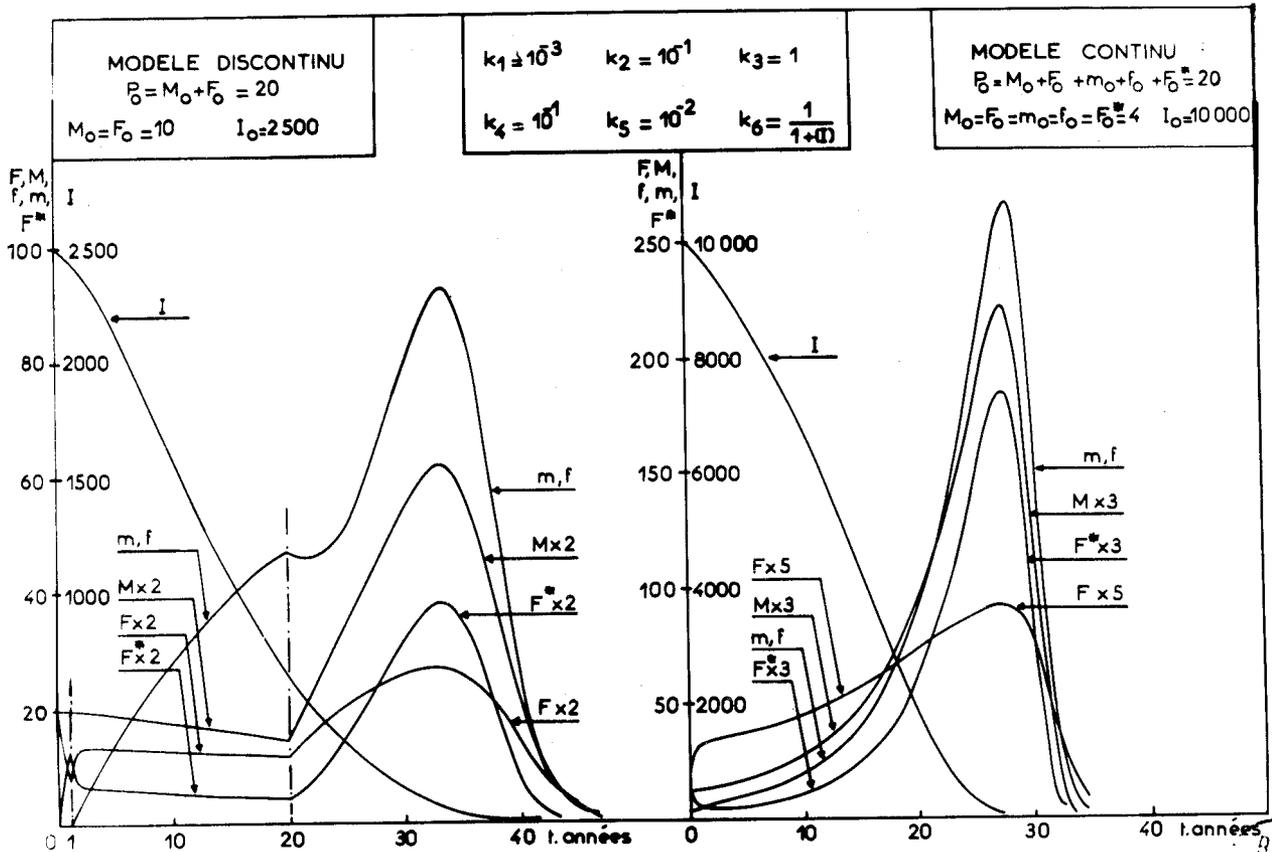


FIGURE 90

BUS  
VILLE

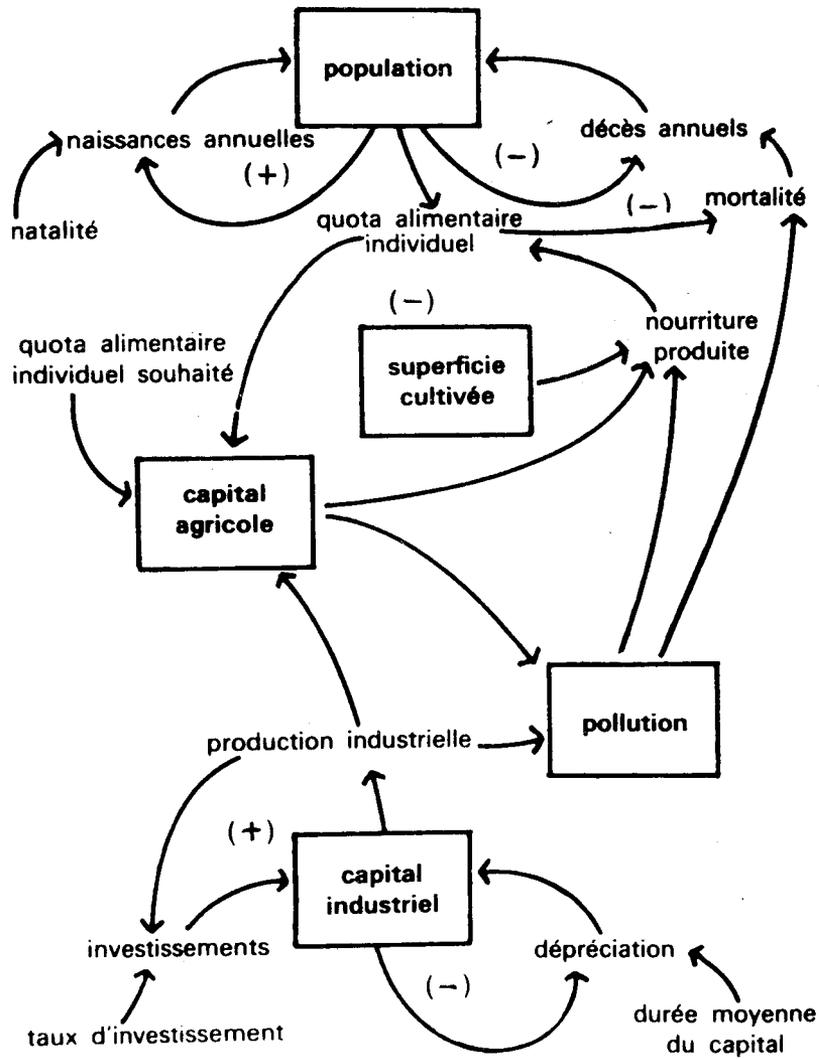


FIGURE 91

Boucles régissant la population, le capital, la production agricole et la pollution.

Schéma extrait du Livre HALTE A LA CROISSANCE ? (Lib. A.FAYARD, PARIS, 1972, 207).

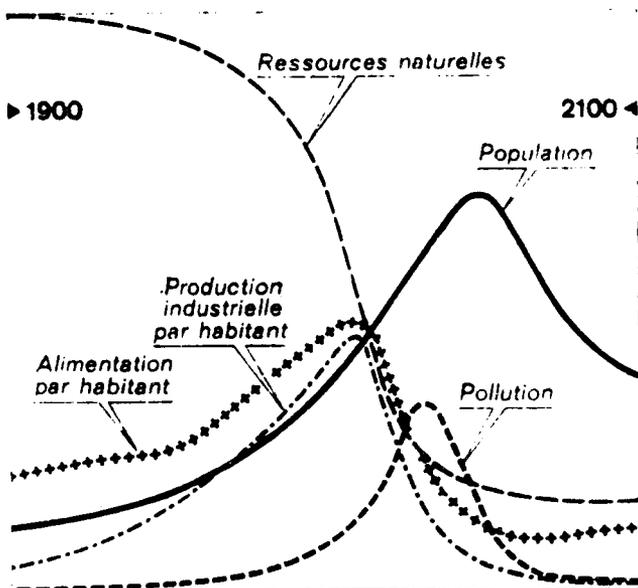


FIGURE 92

Le "modèle standard du monde".

Courbes présentées par N.VICHNEY dans le Journal LE MONDE du 15/3/72.



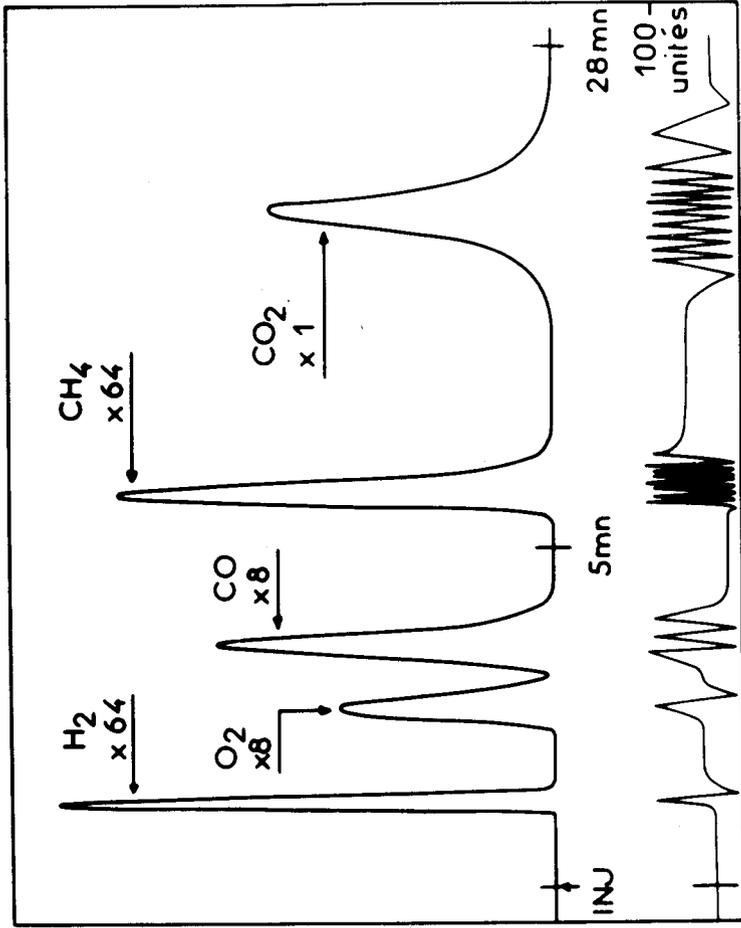


FIGURE 93

CHROMATOGRAMME PRODUITS REACTION CH<sub>4</sub> - O<sub>2</sub>  
 AVEC ENREGISTREMENT DU SIGNAL DELIVRE  
 PAR INTEGRATEUR "DISC"

Col. CHARBON ACTIF 5' x 1/4"  
 Injection Eprouvette Gaz 10 ml  
 Col. : Amb. Dét. : 120°C Inj. : 120°C  
 Débit N<sub>2</sub> 40 ml/mn - Sens. 150 mA  
 Déroulement 30 et 10 "/h.

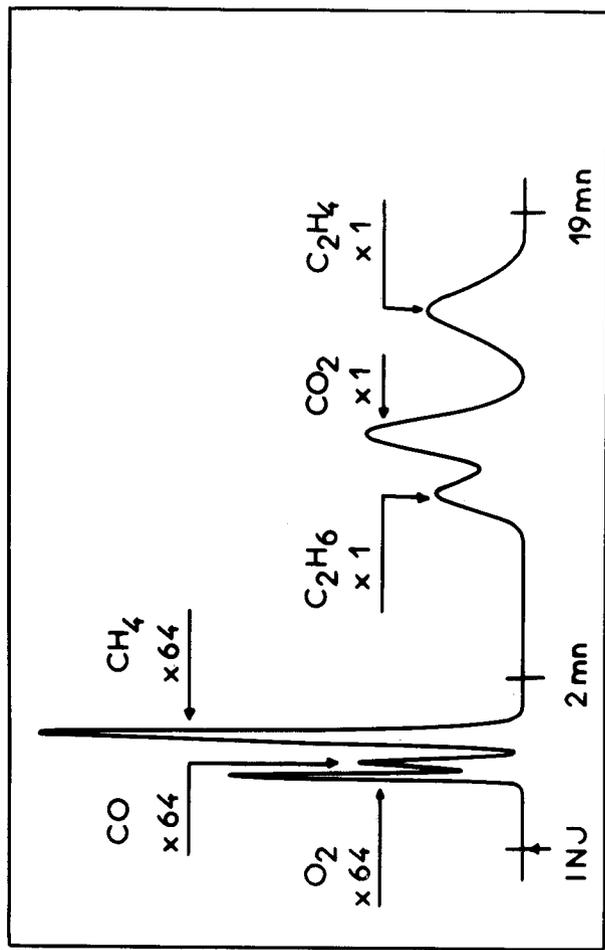


FIGURE 94

CHROMATOGRAMME PRODUITS REACTION CH<sub>4</sub> - O<sub>2</sub>

Col. GEL DE SILICE 10' x 1/4"  
 Injection Eprouvette Gaz 10 ml  
 Col. : 40°C Dét. : 120°C Inj. : 120°C  
 Débit He 120 ml/mn - Sens. 200 mA  
 Déroulement 30 et 10 "/h.



FIGURE 95

## CHROMATOGRAMME MELANGE SYNTHETIQUE EQUIVOL.

Col. 10 % ETHOFAT/FLUOROPAK 10' x 1/4"

Injection Seringue 1  $\mu$ l

Col. : 110°C Dét. : 280°C Inj. : 280°C

Débit He 60 ml/mn - Sens. 200 mA

Déroulement : 30 et 10 "/h.

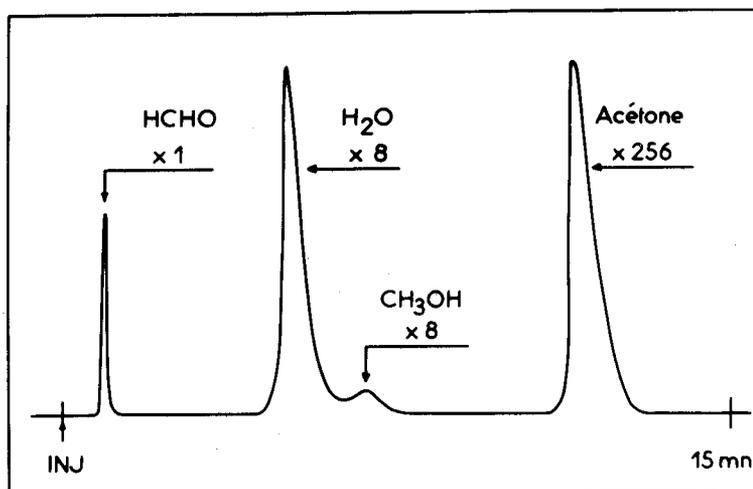
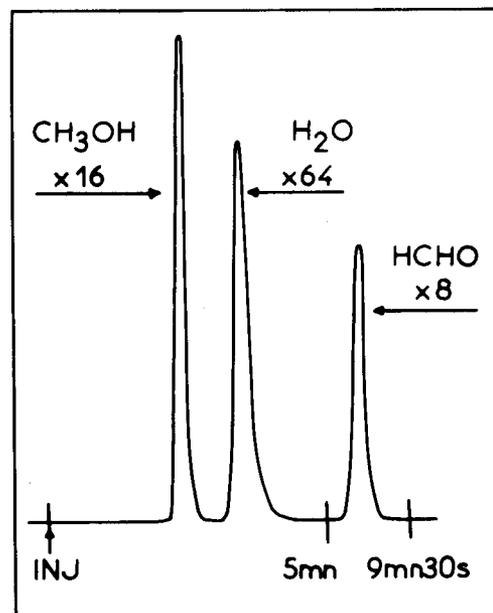


FIGURE 96

CHROMATO. PRODUITS REACTION CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>

Col. PORAPAK N 200-325 5' x 1/4"

Inj. Seringue 5  $\mu$ l (Solv. acétone)

Col. : 160°C Dét. : 250°C Inj. : 250°C

Débit He 100 ml/mn - Sens. 250 mA

Déroulement 30 et 10 "/h.

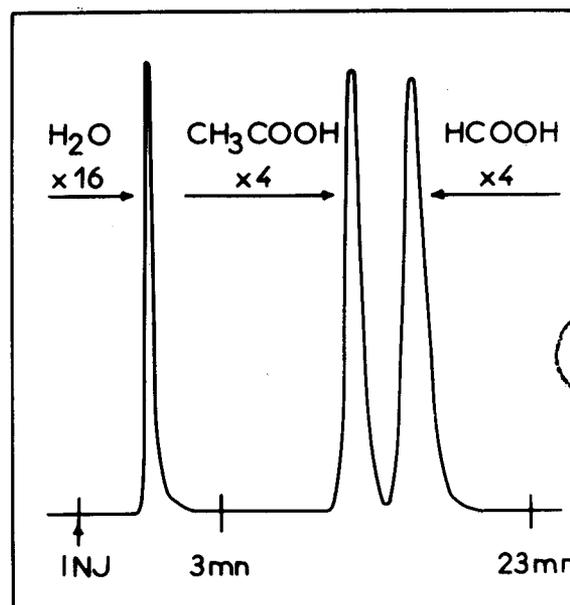


FIGURE 97

## CHROMATOGRAMME MELANGE SYNTHETIQUE EQUIVOL.

Col. 10 % FFAP/FLUOROPAK 80 5' x 1/4"

Injection Seringue 1  $\mu$ l

Col. : 110°C Dét. : 130°C Inj. : 130°C

Débit He 80 ml/mn - Sens. 200 mA

Déroulement 30 et 10 "/h.

FIGURE 98

## SCHEMA DU COUPLAGE

Le calculateur reçoit des informations séquentielles identifiées de façon rigide.

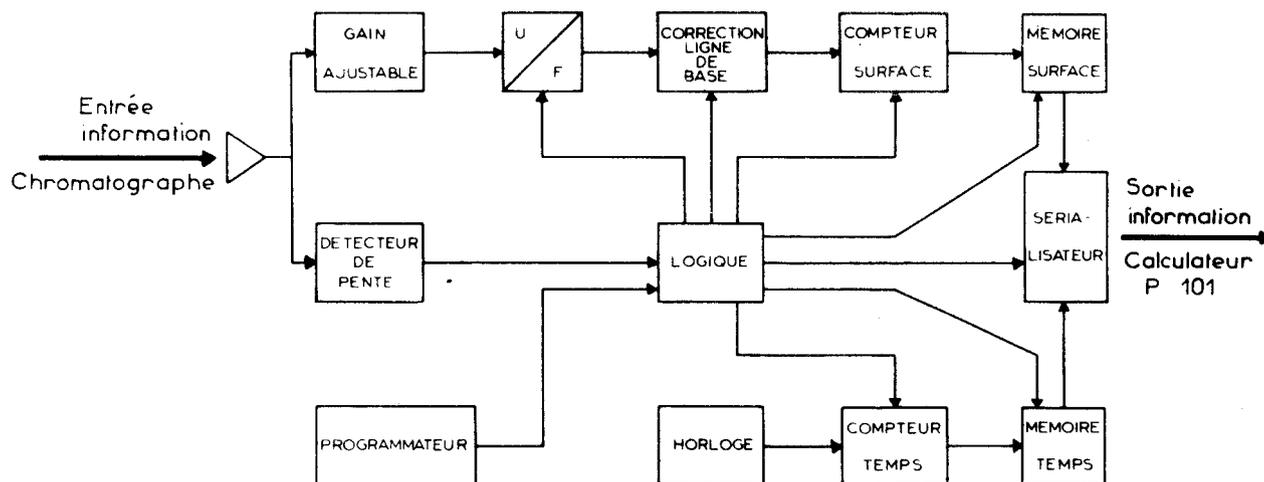


FIGURE 99

## SCHEMA DE L'INTEGRATEUR ELECTRONIQUE "L.T.T." Type 7228.

ANALYSE DE PRODUITS DE LA REACTION METHANE-OXYGENE A 450 torr ET 650 °c					
piégeage à 11 secondes - colonne à gel de silice					
Concentrations sortie intégrateur		Concentrations en torr		Concentrations en % dans le mélange	
O <sub>2</sub>	074 0160504 S	O <sub>2</sub>	76.56 S	O <sub>2</sub>	20.23 A0
CO	089 0108656 S	CO	49.43 S	CO	13.05 A0
CH <sub>4</sub>	117 0454915 S	CH <sub>4</sub>	238.83 S	CH <sub>4</sub>	63.07 A0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	573 0005440 S	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.72 S	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.72 A0
CO <sub>2</sub>	692 0009971 S	CO <sub>2</sub>	5.98 S	CO <sub>2</sub>	1.58 A0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	957 0010140 S	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.17 S	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.36 A0
Temps retention	↑				

FIGURE 100

## TABLEAU DES RESULTATS DELIVRES

PAR LE CALCULATEUR ELECTRONIQUE "OLIVETTI" Type P101.



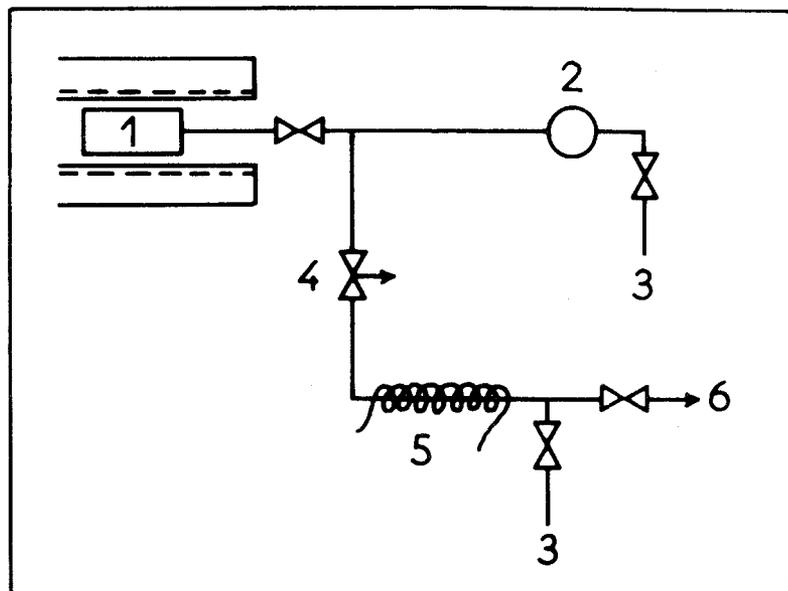


FIGURE 101

## COUPLAGE REACTEUR-SPECTRO

- 1 - Réacteur
- 2 - Ballon de détente
- 3 - Vide primaire
- 4 - Fuite moléculaire variable
- 5 - Ligne d'introduction chauffée
- 6 - Spectro de masse.

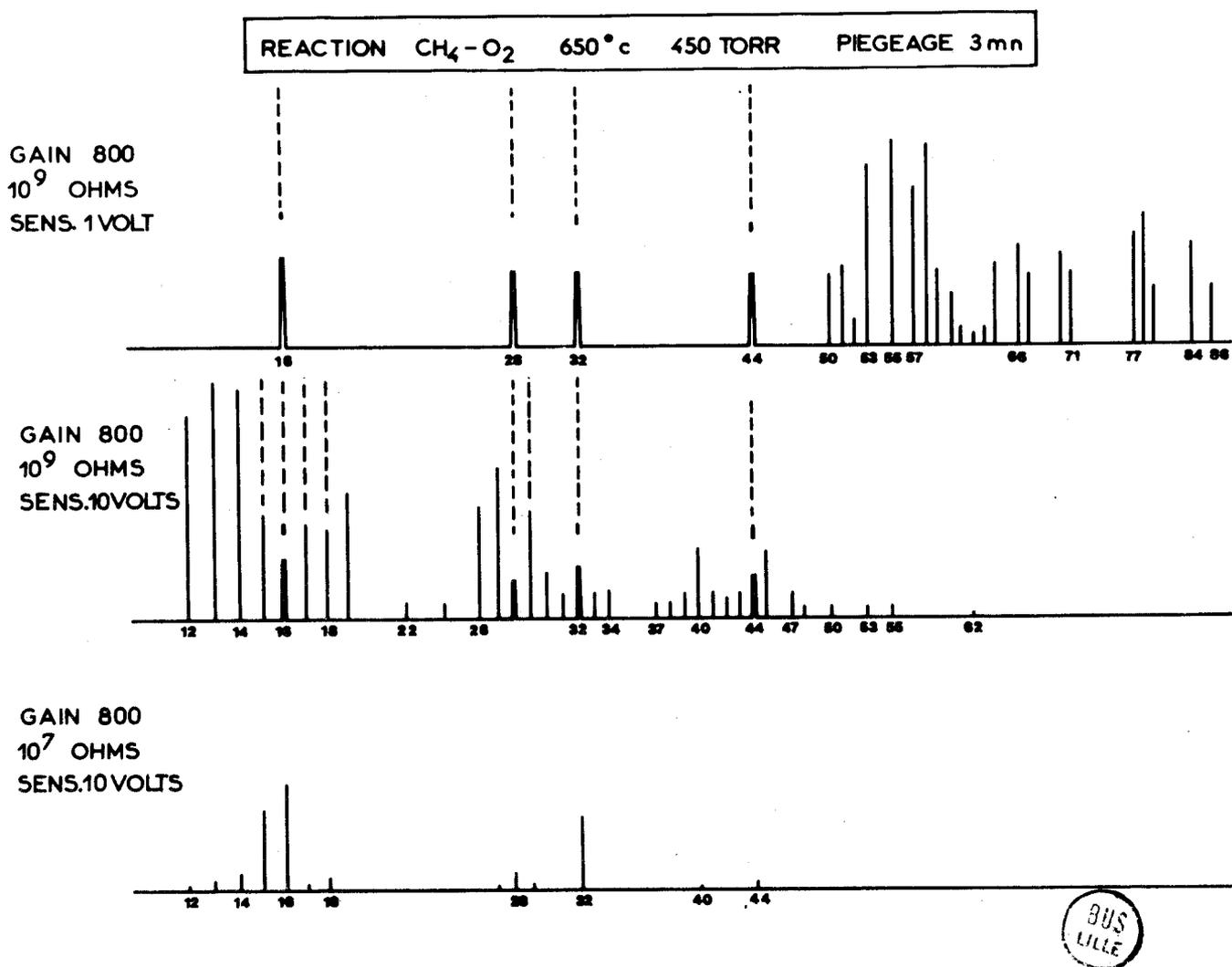


FIGURE 102

SPECTRE DES PRODUITS D'OXYDATION DU METHANE  
 ENREGISTRE A TROIS SENSIBILITES DIFFERENTES.

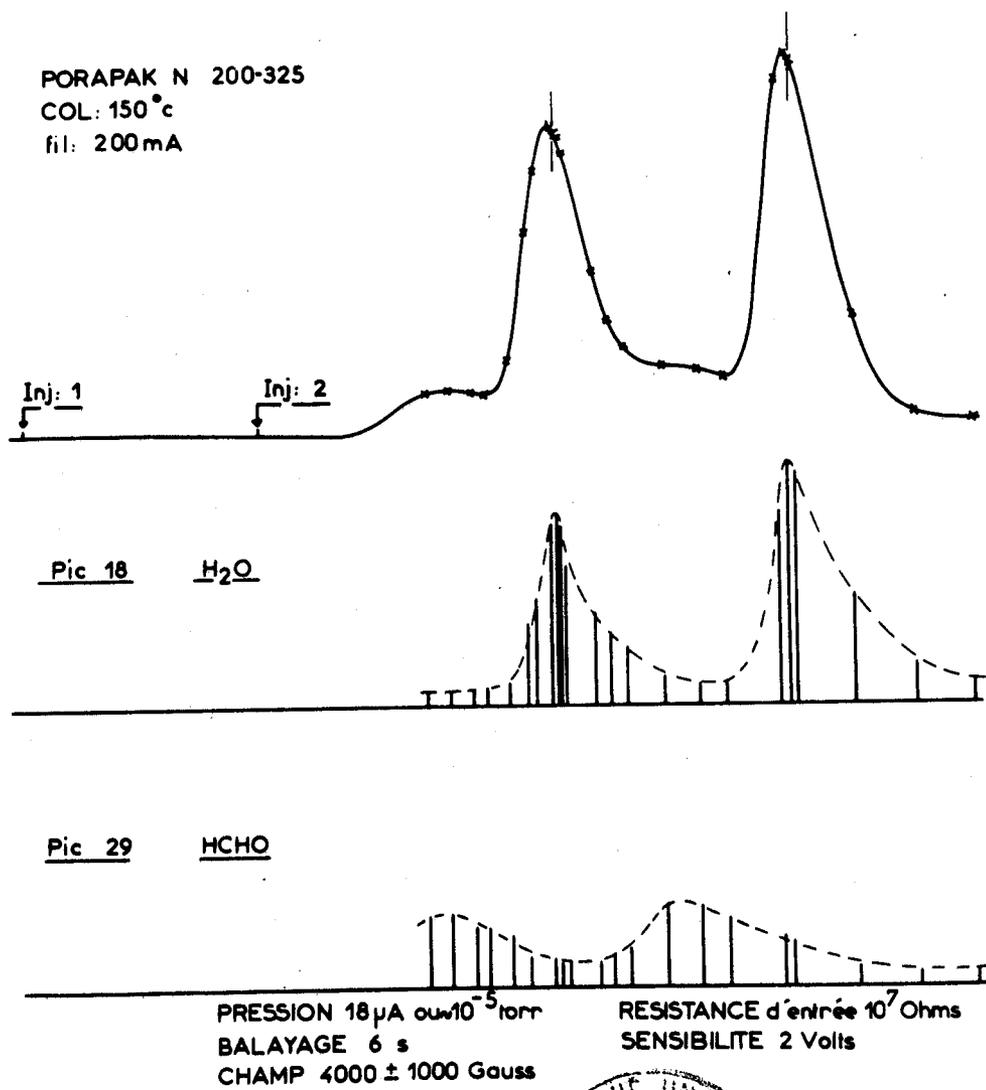


FIGURE 103

## COUPLAGE CHROMATO-SPECTRO

Evolutions des pics 18 de l'eau et 29 du formaldéhyde le long d'un chromatogramme.

