

# Henry Le Chatelier e i limiti di infiammabilità di miscele gassose

**Paolo Cardillo**

Stazione sperimentale per i Combustibili, Viale A. De Gasperi 3, 20097 San Donato Milanese (MI); tel. +39 02-51604209; fax +39 02-514286; e-mail: cardillo@ssc.it

*Henry Le Chatelier è stato uno dei pionieri nello studio dell'infiammabilità dei gas. Le sue ricerche sulle esplosioni del grisou nelle miniere hanno sicuramente contribuito ad accrescere le conoscenze e a predisporre le contromisure più idonee per combattere questa terribile piaga. In questa nota viene ricordata e commentata l'origine della sua famosa legge che consente di calcolare i limiti di infiammabilità di miscele complesse.*

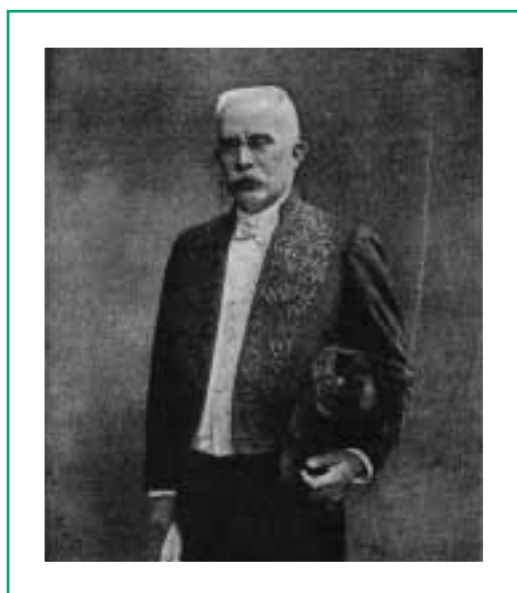


Fig. 1 - Henry Le Chatelier.

Chi si interessa di combustione in generale e di infiammabilità in particolare si imbatte sovente nella regola delle miscele di Henry Le Chatelier (1850-1936; Fig. 1), che consente di prevedere, in numerosi casi, i limiti di infiammabilità di una miscela multicomponenti, conoscendo i limiti dei singoli combustibili.

In quasi tutte le pubblicazioni che trattano i limiti di infiammabilità delle miscele, da un punto di vista sia sperimentale sia teorico, la regola di Le Chatelier viene citata puntualmente nella bibliografia. Oltre che ai gas e ai vapori [1;2]; essa è stata applicata anche alle cosiddette miscele ibride (costituite da una polvere infiammabile dispersa in un'atmosfera contenente già un gas o un vapore infiammabile) [3].

Ma, nonostante il gran numero di citazioni, quanti hanno avuto la curiosità di cercare e di leggere l'articolo originale in cui Le Chatelier ha proposto per la prima volta la sua regola? Quali sono stati i gas e

quali i valori dei limiti di infiammabilità che Le Chatelier ha usato?

Con un po' di pazienza, con molta fortuna e con qualche dollaro (in meno) siamo riusciti a procurarci una copia dell'articolo intitolato "Note sur le dosage du grisou par les limites d'inflammabilité", pubblicato nel tomo XIX degli Annales de Mines del 1891, pagg. 388-395 (Frontespizio nella Figura 2).

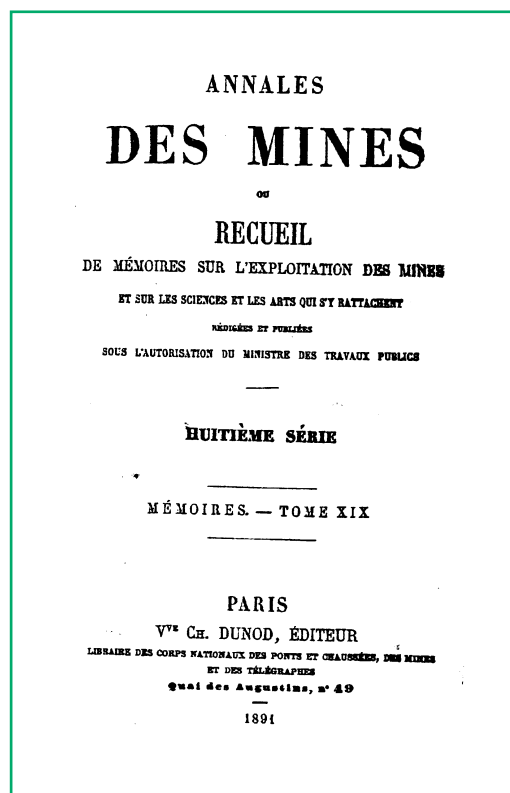


Fig. 2 - Frontespizio del giornale che ha pubblicato il lavoro di H. Le Chatelier sui limiti di infiammabilità del grisou.

L'articolo rientra in una ricerca più ampia che Le Chatelier, da solo o in collaborazione con F. Mallard, ha condotto per diverso tempo sull'infiammabilità del gas delle miniere (grisou).

Nel maggio del 1878, Mallard e Le Chatelier, entrambi professori a l'École des Mines, furono invitati a far parte della commissione governativa incaricata di studiare "i mezzi più opportuni per impedire le esplosioni di grisou". All'epoca dell'istituzione di questa commissione, l'industria francese era in pieno sviluppo, evidenziato anche dall'aumento della produzione di carbone (circa 17 milioni di tonnellate per anno contro i 4 milioni di tonnellate della prima metà del secolo). Ad un aumento così considerevole della produzione corrispondeva però la necessità di estrarre il carbone a profondità sempre maggiori, con la possibilità di incontrare pericolose sacche di grisou. Negli anni appena precedenti l'opinione pubblica era stata scossa da alcune terribili esplosioni:

- 12 dicembre 1867 a Blanzay (Saône-et-Loire), con 89 morti;
- 8 novembre 1871 a Saint-Etienne, con 70 morti;
- 4 febbraio 1876 ancora a Saint-Etienne con 186 morti;
- 14 febbraio 1877 a Graissessac, con 45 morti.

All'epoca, il pericolo rappresentato dal grisou era ben noto ed erano in corso studi e ricerche sui mezzi per combatterlo: Sir Humphry Davy aveva già inventato la sua celebre lampada di sicurezza e fissato alcuni punti fermi nella nascente teoria della combustione di miscele gassose (limiti di infiammabilità, temperatura di autoaccensione, distanza di estinzione, influenza di gas inerti) [4]; tuttavia mancavano conoscenze sulla rilevazione del grisou e sul suo dosaggio nell'atmosfera delle miniere, così come sulle possibili sorgenti di accensione e sulla maniera di propagazione della combustione attraverso la miscela grisou-aria.

Gli studi di Mallard e Le Chatelier hanno sicuramente contribuito ad accrescere le conoscenze e a predisporre le contromisure più idonee per combattere questa terribile piaga.

Ma torniamo all'articolo in cui Le Chatelier descrive per la prima volta la sua famosa regola.

L'obiettivo, come indica chiaramente il titolo, era quello di descrivere un'apparecchiatura che consentisse di dosare il grisou attraverso la determinazione dei suoi limiti di infiammabilità. Inizialmente, Le Chatelier cita (senza riferimento bibliografico) un'apparecchiatura di un certo Shaw, probabilmente destinata all'analisi dell'atmosfera delle miniere, che però giudica "complicata per un impiego corrente nelle miniere" e propone una sua apparecchiatura "per l'analisi delle miscele gassose in porzioni rigorosamente definite".

L'apparecchiatura (Fig. 3) è costituita da una provetta in vetro di 30 mm di diametro e 300 mm di lunghezza, ristretta nella parte inferiore, aperta, fino a 20 mm in modo da poterla chiudere con il pollice. Nella parte superiore reca un tubo più stretto di 10 mm di diametro e di 250 mm di lunghezza, gradua-

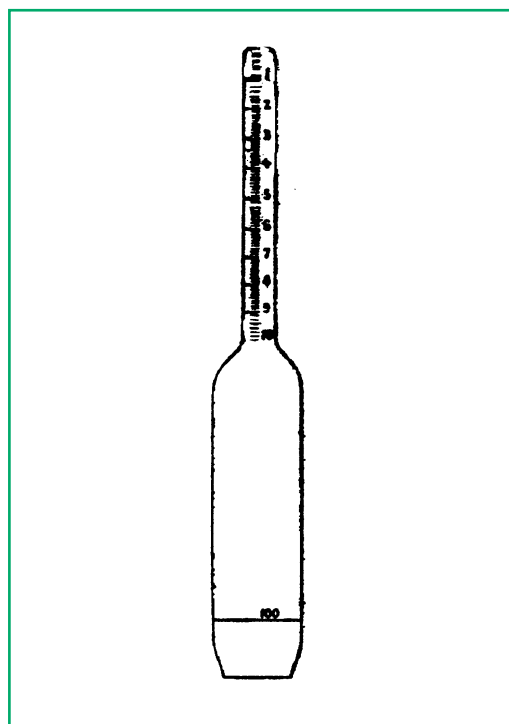


Fig. 3 - Apparecchiatura usata da H. Le Chatelier per la determinazione della infiammabilità di miscele gassose.

to in millesimi del volume totale.

Le Chatelier preparava le miscele gassose nel modo seguente: riempiva la provetta con acqua e la immergeva in un recipiente pieno d'acqua, profondo quanto bastava per contenerla interamente. Le prime prove sono state condotte con il gas illuminante che era introdotto lentamente, bolla dopo bolla, nella provetta con un tubo capillare attraverso l'estremità aperta; successivamente finiva di riempire la provetta con dell'aria. Il volume dei gas era misurato nel prolungamento più stretto della provetta.

Per miscelare i due gas, Le Chatelier chiudeva con il pollice la provetta e l'agitava vigorosamente per alcuni secondi, dopo di che la rovesciava, per permettere all'acqua di andare sul fondo, e avvicinava - *sans perdre de temps* - un fiammifero o una piccola fiamma all'estremità aperta. La miscela era considerata infiammabile se la fiamma si propagava verso il basso della provetta. Nella Tabella I sono riportati, per curiosità, i limiti di infiammabilità del gas illuminante, come ottenuti da Le Chatelier con questa apparecchiatura.

TABELLA I  
Limiti di infiammabilità del gas illuminante  
ottenuti da Le Chatelier

Date	Inflammable	Non inflammable
6 avril	8,45-8,25-8,05	7,95-7,8
11 avril	8,2	7,95-7,7
11 avril	8,2	8,1-8,0
14 avril	8,6-8,4-8,2	8,1-8,0
22 avril	8,4-8,3-8,2-8,15	8,0-7,95

La media di questi risultati porta ad un limite inferiore del gas illuminante dell'8,1 % in volume. Nello stesso modo, Le Chatelier determina prima il limite inferiore del formene (così veniva anche chiamato il metano dai chimici francesi dell'epoca) preparato al momento per reazione degli acetati (Le Chatelier non specifica la natura) con alcali (e quindi impuro) e trova un valore pari al 6,1 % in volume, quindi valuta l'influenza dell'ossigeno puro e dell'anidride carbonica sull'inflammabilità del gas illuminante, dato che l'atmosfera delle miniere può contenere percentuali variabili di questi gas. Come è adesso ben noto, il limite inferiore non varia in presenza di ossigeno puro, mentre si innalza all'aumentare del contenuto di CO<sub>2</sub>.

Ed eccoci, finalmente, alla parte dell'articolo in cui Le Chatelier enuncia la sua famosa regola:

*Il était intéressant d'étudier comment varie la limite d'inflammabilité d'un mélange de deux gaz combustibles [...] Les expériences ci-dessous rapportées montrent que si l'on appelle*

*n et n' les volumes de deux gaz combustibles mêlés à une quantité d'air convenable pour faire 100 volumes de mélange,*

*N et N' les limites d'inflammabilité particulières à chacun de ce deux gaz*

*on a, lorsque la limite d'inflammabilité est atteinte, la relation presque évidente a priori:*

$$n/N + n'/N' = 1 \quad (1)$$

Quindi Le Chatelier riporta i risultati di tre serie di esperienze condotte con miscele di formene impuro e di gas illuminante, per i quali N e N' avevano i seguenti valori :

formene impuro	N = 6,45
gas illuminante	N' = 8,15

Nella provetta venivano introdotti un volume determinato di formene, quindi quantità variabili di gas illuminante e infine aria come complemento a 100.

Nella prima serie di prove, con il formene pari a 1,5 %, la quantità di gas illuminante in grado di formare una miscela infiammabile al limite inferiore della miscela era del 6,3 % (pertanto l'equazione 1 è pienamente soddisfatta).

Nella seconda serie di prove, con il formene pari a 3,1 %, la quantità di gas illuminante era del 4,25 % (pertanto l'equazione 1 è pienamente soddisfatta).

Nella terza e ultima serie il formene era pari a 5,4 % e la quantità di gas illuminante era dell'1,35 % (pertanto, anche in questo caso, l'equazione 1 è pie-

namente soddisfatta).

Da questi risultati Le Chatelier conclude che l'equazione (1) è rigorosamente applicabile alla determinazione del grisou nell'aria delle miniere (assumendo però come limite inferiore del formene puro il valore 6 % e non 6,45 %).

Il volume  $x$  di grisou contenuto in 100 volumi dell'aria della miniera è allora ottenuto con la formula

$$x = (1-n/N)600/100-n \quad (2)$$

dove

$N$  è il limite d'inflammabilità del gas combustibile impiegato;

$n$  è il volume di questo gas aggiunto all'aria della miniera per avere 100 volumi di una miscela al limite inferiore.

La regola di Le Chatelier, enunciata con solo tre serie di miscele, è stata in seguito sottoposta a numerose verifiche e convalide sperimentali. Recentemente è stato anche dimostrato [5] che si basa su valide considerazioni termodinamiche.

Con la modestia che l'ha sempre contraddistinto, Le Chatelier conclude il suo articolo nel modo seguente:

*La concordance des résultats obtenus dès le début montre que ces expériences sont extrêmement simples. Elles peuvent être confiées à un garçon de laboratoire ou même un manoeuvre pourvu qu'il sache lire et soit consciencieux.*

## BIBLIOGRAFIA

- [1] H.F. COWARD, G.W. JONES, *Limits of inflammability of gases and vapors*, US Bur. Mines Bulletin (1952), 503.
- [2] M.G. ZABETAKIS, *Flammability characteristics of combustible gases and vapors*, US Bur. Mines Bulletin (1965), 627.
- [3] P. CARDILLO, E. J. ANTHONY, *The flammability limits of hybrid gas and dust systems*, Riv. Combustibili (1978), 32, 391.
- [4] P. CARDILLO, *Un progetto di ricerca applicata del passato: Davy e la lampada di sicurezza*, Riv. Combustibili (2000), 54, 53.
- [5] C.V. MASHUGA, D. A. CROWL, *Derivation of Le Chatelier's mixing rule for flammable limits*, Process Safety Prog. (2000), 19, 112.