Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 8 (1926)

Artikel: Sur la vitesse de formation et les proportions formées d'oxyde d'azote aux températures élevées

Autor: Briner, E. / Boner, J. / Rothen, A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-742427

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 05.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

SUPPLÉMENT AUX ARCHIVES DES SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES
1926

COMPTE RENDU DES SÉANCES

DE LA

SOCIÉTÉ DE PHYSIQUE ET D'HISTOIRE NATURELLE

DE GENÈVE

Vol. 43, N° 2. 1926 Avril-Juillet.

Séance du 22 avril 1926.

E. BRINER, J. BONER et A. ROTHEN. — *Sur la vitesse de formation et les proportions formées d'oxyde d'azote aux températures élevées.*

Ce travail fait suite à une première série de recherches dont les résultats ont été communiqués récemment [1]. Ces résultats avaient principalement fait ressortir un parallélisme entre l'action accélératrice, sur la vitesse de formation de NO, de certains corps (tels que le mélange d'oxydes alcalino-terreux employés pour les lampes de T.S.F.) et leur pourvoir émissif électronique. Ils ont été confirmés par de nouvelles observations d'après lesquelles l'activité catalytique des oxydes étudiés croît dans l'ordre SiO_2, ThO_2, CaO, SrO, BaO, ordre qui est précisément celui dans lequel croît le pouvoir émissif électronique de ces oxydes, comme Spanner [2] l'a démontré récemment.

Deux interprétations peuvent être envisagées pour ce parals lélisme: 1° ce sont les électrons émis qui activent les molécule-d'azote et d'oxygène et favorisent leur combinaison ; 2° les électrons n'interviennent pas directement, mais l'activité catalytique à ces hautes températures résulterait par exemple de

[1] C. R. Soc. Phys. Genève. Vol. **42,** p. 127 (1925).
[2] Ann. d. Physik, Vol. **75,** p. 609 (1924).

la polarité acquise par les catalyseurs du fait du départ des électrons, c'est-à-dire des charges négatives. On sait en effet combien l'existence d'une polarité est favorable aux réactions chimiques; c'est notamment à la forte polarité de la molécule d'eau que l'on attribue son intense activité catalytique. D'après certains faits, il ne semble pas que dans nos essais les électrons aient exercé directement une action appréciable. Des expériences en cours permettront de trancher définitivement entre les diverses interprétations.

Les essais sur la vitesse d'oxydation de l'azote nous ont amenés à reprendre dans la deuxième partie du travail l'étude des proportions d'équilibre d'oxyde d'azote aux températures élevées. Sur ce sujet, il n'existe guère que les mesures de Nernst [1] et de ses collaborateurs, Jellineck et Finckh. Nernst a rassemblé les données obtenues dans un tableau, devenu classique, reproduit dans beaucoup d'ouvrages de Chimie et qui a servi jusqu'à présent de base de discussion pour le problème de la fixation de l'azote sous forme d'oxyde. Nos propres expériences nous ont conduits à formuler les remarques ci-dessous sur les données de Nernst et de ses collaborateurs consignées

T. abs.	Tableau de Nernst		Conc. trouvées par Briner, Boner et Rothen	Conc. calculée au moyen de la formule $\log \frac{C_2NO}{C_{N_2} \cdot C_{O_2}} = \frac{Q}{RT} + 1{,}6$ tirée du théorème de Nernst
	Conc. trouvées par Nernst, Jellineck et Finckh	Conc. calc. par Nernst au moyen de $\log \frac{C_2NO}{C_{N_2} \cdot C_{O_2}} = \frac{Q}{RT} + \text{const.}$		
1811	0,37	0,35	—	0,63
1877	0,42	0,43	—	0,78
1900	—	—	0,88 0,86 0,86	0,83
2023	0,5 — 0,8	0,64	—	—
2033	0,64	0,67	—	1,23
2195	0,97	0,98	—	1,82
2580	2,05	2,02	—	—
2675	2,23	2,35	—	—
3000	—	3,57	—	—
3200	—	4,39	—	—

[1] NERNST, Z. an. Ch., Vol. **49**, p. 213 (1906); JELLINECK, ibid., Vol. **49**, p. 229 (1906); NERNST et FINCKH, ibid., Vol. **45**, p. 116 (1905).

dans les colonnes 2 et 3. Nous les faisons suivre dans les colonnes 4 et 5 de celles que nous avons enregistrées et calculées.

Il convient tout d'abord d'écarter les extrapolations faites pour des températures trop élevées, car, ainsi qu'on l'a fait remarquer [1], à partir d'une certaine température (probablement déjà à partir de 2200°), la dissociation des molécules d'azote et d'oxygène, non prise en considération par Nernst, intervient et change complètement les conditions du problème. En ce qui concerne les valeurs correspondant aux températures absolues de 2580 et 2675, obtenues par la méthode des explosions, il faut faire toute réserve sur leur exactitude. En effet, ces températures, qui ont dû être calculées, sont douteuses, et l'application des principes de la mécanique chimique des systèmes thermiquement homogènes aux conditions réalisées pendant l'instant très court de l'explosion ne va pas sans des hypothèses accessoires que Nernst lui-même qualifie de plus ou moins osées. Restent les expériences faites aux températures inférieures par circulation de l'air dans des tubes laboratoires en porcelaine, platine et iridium. Mais ces résultats sont affectés par plusieurs causes d'erreur: d'abord, la rétrogradation de l'oxyde d'azote à la sortie du tube laboratoire, puis, surtout, les imperfections des méthodes d'absorption, par barbotage, des gaz nitreux et d'analyse de ces gaz, adoptées par Nernst et ses collaborateurs. Des études antérieures sur la peroxydation de l'oxyde d'azote [2] ont démontré effectivement que cette peroxydation, qui rend l'oxyde d'azote absorbable et par conséquent dosable, est très lente aux très faibles concentrations d'oxyde d'azote, telles qu'elles sont réalisées dans la synthèse thermique de ce corps aux températures élevées. C'est ainsi qu'à la température de 20°, il faut près de 40 secondes pour arriver à peroxyder les 50 % de l'oxyde d'azote à la concentration 1 %. Il ne faut pas compter sur un accroissement de la vitesse de peroxydation par suite des températures élevées, puisque la vitesse de peroxydation fait précisément exception

[1] BRINER, J. Ch. phys., Vol. **22**, p. 109 (1914).
[2] BRINER, PFEIFFER et MALET, J. Ch. phys., Vol. **21**, p. 25 (1924).

à la règle générale et diminue avec la température croissante [1]. Enfin, même si l'oxyde d'azote est entièrement peroxydé, il n'est jamais complètement absorbable lorsqu'il est très dilué. Bref, des essais de contrôle nous ont montré que les pertes dues à ces différentes causes d'erreur pouvaient atteindre 50 %. Ces causes de pertes sont à peu près complètement éliminées dans la méthode que nous avons suivie; elle consiste à laisser séjourner l'air, dans le tube laboratoire, chauffé un temps suffisant (10 minutes) pour que l'équilibre soit bien établi, et à aspirer ensuite brusquement le système gazeux au travers d'un capillaire très fin dans un grand ballon collecteur. L'action de la rétrogradation est ainsi extrêmement réduite. Cette opération par « bouffées » est répétée autant de fois qu'il est nécessaire pour accumuler une quantité d'oxyde d'azote convenable pour l'analyse. Celle-ci est effectuée d'après le procédé spécial [2] qui permet de doser des quantités d'oxyde d'azote de l'ordre de 0,1 cm^3 à une précision de quelques %. Nous avons trouvé ainsi dans plusieurs essais, à la température de 1627° (1900° absolu) et pour la concentration d'équilibre de l'oxyde d'azote, des chiffres très voisins variant entre 0,86 et 0,88 % (moyenne 0,86 %). Conformément à la loi d'action des masses, des essais faits sur des mélanges à 50 % d'oxygène et 50 % d'azote ont donné des concentrations de 25 % environ plus élevées.

Ainsi donc, les valeurs fournies par Nernst et ses collaborateurs sont à modifier notablement dans le sens d'une augmentation.

Qu'en est-il alors des valeurs calculées, c'est-à-dire des valeurs théoriques ? Dans la troisième colonne du tableau se trouvent les chiffres calculés par Nernst au moyen de la formule de van t'Hoff, dans laquelle la constante a été éliminée par introduction d'une valeur expérimentale. La valeur expérimentale utilisée par Nernst étant erronée, il suffira, pour rétablir l'ac-

[1] Voir sur cette exception BRINER, PFEIFFER et MALET, *loc. cit.*, où l'on trouvera la bibliographie du sujet.

[2] ROTHEN et BOISSONNAS, C. R. Soc. Phys. Genève, Vol. **42**, p. 38 (1925).

cord, de se servir de la valeur expérimentale exacte que nous avons trouvée.

Mais le calcul au moyen du théorème de Nernst est de beaucoup le plus intéressant, car ce théorème permet comme on sait, d'évaluer la composition d'équilibre d'un système, en partant uniquement des données thermiques caractéristiques du système, soit la chaleur de la réaction dont il est le siège, les chaleurs spécifiques et les constantes chimiques de ses constituants, ces dernières résultant de leur tension de vapeur. Un des commentateurs du théorème de Nernst, Pollitzer [1], auquel on doit un livre sur le sujet, a cru pouvoir trouver une concordance entre les valeurs calculées au moyen du théorème et les valeurs expérimentales données par Nernst. Ces valeurs expérimentales étant maintenant démontrées inexactes, il s'ensuivrait une atteinte à la validité du théorème. Or, en appliquant correctement la formule déduite du théorème de Nernst, nous trouvons, comme on peut le voir dans le tableau ci-dessus, un accord très remarquable entre les valeurs que nous avons observées et calculées. Pour nous tenir dans les limites permises, nous ne dépassons pas 2200° dans l'extrapolation.

Quoi qu'il en soit, c'est sur ces données nouvelles fondées sur l'expérience, d'accord avec la théorie, qu'il importera de discuter le problème de la fixation d'azote sous forme d'oxyde aux températures élevées.

Ed. Paréjas. — *Sur la présence de Rosalina Linnei d'Orb. et de Rosalina Stuarti J. de Lapp. dans le Crétacé supérieur de Piatigorsk (Caucase).*

Les laccolithes de Piatigorsk et leur enveloppe sédimentaire ont été étudiés par V. de Derwies [2] et le Laboratoire de géologie de l'Université de Genève possède de cet auteur trois coupes minces du Crétacé supérieur qui affleure sur le versant NW de la montagne de Gélieznaïa.

[1] Pollitzer. *Berechnung chemischer Affinität nach dem Nernstschen Wärmetheorem.* Stuttgart, p. 83 et 84 (1912).

[2] V. de Derwies. *Description géologique et pétrographique sur les laccolithes des environs de Piatigorsk (Caucase du Nord)* 4°, Genève (1905).