Interprétation de l'effet de dilution de l'ozone dans les actions catalytiques d'oxydation exercées par ce gaz

Autor(en): **Briner, Emile**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **22 (1940)**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-741684

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

dans la théorie de l'équilibre radiatif; d'où:

$$F_r = -\frac{ac}{3k\rho} \cdot \frac{dT^4}{dr},$$

et, avec $B(T) = \frac{\sigma}{\pi} T^4$:

$$F_r = -\frac{4\pi}{3k\rho} \cdot \frac{dB}{dr} = -\frac{4\pi}{3} \cdot \frac{dB}{d\tau},$$

qui n'est autre que (2).

Ainsi, quelle que soit la valeur de L = const., à partir du rayon $r_1 = \frac{r_0}{3}$, la loi du flux est en accord avec celle de p', sur laquelle est basée la théorie de l'équilibre polytropique, conservée par les critiques auxquelles nous avons fait allusion.

Ce détail semble n'être pas négligeable.

Observatoire de Genève.

Emile Briner. — *Interprétation de l'effet de dilution de l'ozone dans les actions catalytiques d'oxydation exercées par ce gaz.*

De nombreuses recherches, faites dans le Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève, ont établi que, dans les ozonations de corps dits autoxydables, tels que les aldéhydes, les sulfites, etc., l'ozone, outre son action oxydante directe, entraîne dans l'oxydation des molécules d'oxygène qui, en son absence, seraient restées inactives; l'ozone agit donc ici comme un catalyseur d'oxydation.

Il a été constaté de plus que le nombre de molécules d'oxygène mobilisées, pour l'oxydation, par une molécule d'ozone, augmente fortement avec la dilution de l'ozone dans le gaz (air ou oxygène). Or, un tel comportement ne peut s'expliquer par une simple dissolution de l'ozone dans le liquide autoxydable, ou par les lois de la cinétique chimique des systèmes homogènes; car si tel était le cas la vitesse d'oxydation aurait dû varier proportionnellement à la concentration de l'ozone

dans le gaz. Du fait que cette vitesse diminue beaucoup plus faiblement que la diminution de concentration de l'ozone dans le gaz, l'auteur a été amené à conclure que les réactions se produisaient dans les couches superficielles du liquide en présence du gaz et qu'elles relevaient par conséquent des lois de l'adsorption. C'est en effet ce qui doit se produire d'après la relation de Freundlich, que l'on applique généralement aux phénomènes d'adsorption des gaz.

Pour un gaz ozoné en contact avec un liquide, les termes de la formule de Freundlich $u = a\,c^{\frac{1}{n}}$, dans laquelle u exprime la quantité d'ozone adsorbée dans la couche superficielle et c la concentration de l'ozone dans le gaz — a et n (n est toujours plus grand que 1) sont des constantes — fait prévoir que u diminue plus faiblement que c. Or, dans les réactions provoquées par l'ozone telles qu'elles sont étudiées expérimentalement (barbotage du gaz dans le liquide ou agitation mécanique du liquide en présence du gaz), on peut admettre que la vitesse d'oxydation est proportionnelle à la concentration de l'ozone à la surface du liquide, c'est-à-dire à la quantité adsorbée (désignée par u dans la formule de Freundlich).

Les vérifications faites sur les valeurs expérimentales prouvent que la formule de Freundlich exprime bien l'allure générale du phénomène. Une confirmation particulièrement probante de ces vues se trouve dans l'extension de la formule aux très faibles valeurs de c. Lorsque n est plus grand que 1, $\frac{u}{c}$ doit tendre vers l'infini pour une valeur nulle de c. La vitesse v de l'oxydation étant proportionnelle à u, il doit en être de même de $\frac{v}{c}$. Mais, v représentant la quantité d'oxygène fixée par unité de temps, le rapport $\frac{v}{c}$ est une mesure du nombre de molécules d'oxygène mobilisées par une molécule d'ozone; ce rapport tendra donc vers l'infini pour $c = 0$. La série suivante de résultats [1] montre qu'il en est bien ainsi: c exprime la concentration de l'ozone dans l'air en % en volume, n le

[1] Ces valeurs sont empruntées au mémoire de E. Briner et G. Papazian, Helv. *23*, 497, 1940.

nombre de molécules d'oxygène mobilisées par une molécule d'ozone:

c	10^{-5}	$5 . 10^{-6}$	10^{-6}	$5 . 10^{-7}$	10^{-7}
n	18.500	26.000	74.000	100.000	200.000

On rend compte ainsi de l'accroissement, avec la dilution de l'ozone, de l'action catalytique d'oxydation exercée par ce corps; cette propriété a été mise notamment à profit pour doser l'ozone aux concentrations extrêmement faibles (de l'ordre de 10^{-6}%) auxquelles il se trouve dans l'air atmosphérique [1].

A l'origine de la prédominance des actions de surface dans le cas de l'ozone, il faut placer le pouvoir adhésif extrêmement élevé de ce gaz. C'est d'ailleurs ce pouvoir adhésif élevé qui explique les effets physiologiques marqués (dont certains sont utilisés thérapeutiquement) de l'ozone, même très fortement dilué; car l'intensité de ces effets doit être proportionnelle à la concentration de l'ozone dans les couches superficielles du système adsorbant, concentration qui est réglée par les lois de l'adsorption.

Claude Rossier et Paul Rossier. — *Sur un cas particulier du diagramme de Heyland relatif à un moteur asynchrone.*

Rappelons quelques propriétés du diagramme de Heyland. Les vecteurs OU et OI représentent la tension (constante) et le courant consommé I. L'angle φ est le déphasage. Si l'on fait varier la puissance demandée au moteur, l'extrémité I du vecteur OI décrit le cercle I_0IB, dit cercle de Heyland. Si les pertes à vide sont négligeables, ce qui est fréquemment le cas au moins en première approximation, le centre C de ce cercle est sur une perpendiculaire à OU passant par O.

Dans ces conditions, deux mesures sont nécessaires pour déterminer le cercle de Heyland. Une première donnée, intéressante par ailleurs, est le courant à vide I_0. Sa détermination est facile. On propose en général, comme deuxième mesure, celle du courant de court-circuit, le rotor étant bloqué.

Ce second essai est délicat: caler le moteur n'est pas toujours

[1] E. Briner et E. Perrottet, Helv. *20*, 293 et 451, 1937.