

Sur la vitesse d'oxydation de l'oxyde d'azote en relation avec le problème industriel de la récupération des oxydes d'azote

Autor(en): **Briner, E.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **46 (1918)**

PDF erstellt am: **29.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-743186>

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.

Séance du 2 mai 1918.

E. BRINER. — *Sur la vitesse d'oxydation de l'oxyde d'azote en relation avec le problème industriel de la récupération des oxydes d'azote.* (Recherches en collaboration avec E. FRIDÖRI).

Les travaux modernes ont démontré que l'oxydation du gaz oxyde d'azote est un phénomène de nature très complexe et qu'il n'est pas si simple qu'on le croyait de transformer rapidement et intégralement cet oxyde en peroxyde. Cette réaction intéresse au plus haut point l'industrie, particulièrement importante pour la Suisse, de la fixation de l'azote atmosphérique par l'arc électrique jaillissant dans l'air. Or, ce mode de fixation, qui est susceptible de nous procurer, d'une façon complètement indépendante de l'étranger, les nitrates pour l'agriculture, l'acide nitrique pour l'industrie chimique, aboutit à la formation de l'oxyde d'azote. Le gaz NO, ainsi obtenu, est par lui-même assez inerte et pour le récupérer il faut, au préalable, le transformer en composés plus oxygénés qui sont absorbables par divers réactifs en donnant les corps nitrés dont nous avons besoin. Les gaz d'arc renferment NO sous une forme très diluée (1 à 2 %) dans une grande masse d'air ; c'est donc le mécanisme de la peroxydation de NO dans ces conditions un peu spéciales qu'il convient de connaître. Les données visant ce point étant encore peu nombreuses, les auteurs, sur le conseil de M. le Prof. Ph.-A. GUYE, ont cherché à les compléter dans une certaine mesure par quelques séries de recherches systématiques effectuées dans des conditions voisines de celles réalisées dans l'industrie.

De toutes les réactions qui peuvent se produire dans le système NO-air — elles sont au nombre de 5 à 6 — celles qui régleront la progression de l'oxydation seront les réactions les plus lentes et c'est la marche et la vitesse de ces réactions qu'il conviendra d'établir par des mesures. La méthode utilisée à cet effet est basée sur la réfrigération du mélange après son passage dans des chambres d'oxydation dont on peut faire varier le nombre. Par cette réfrigération on obtient à l'état condensé — comme le ferait une industrie pratiquant la récupération des

oxydes d'azote par le froid — les oxydes supérieurs formés, dont l'analyse permet de déterminer, après des temps donnés, le degré d'avancement de la peroxydation. A titre d'exemple, les auteurs indiquent les résultats obtenus dans une de leurs séries pour une concentration initiale $c = 1,1\%$ de NO, et la température de $21^{\circ},5$

Temps en secondes	16	24	31	48	63	128	251
Proportion de NO peroxydée (récupérable) en %	50,7	59,1	64	72	75,8	87,1	93

L'élévation de la concentration initiale accélère la réaction; en revanche, contrairement à ce qui se passe pour toutes les réactions chimiques, l'abaissement de température est favorable au phénomène (confirmation de l'observation faite sur ce point par BODENSTEIN et MEINECKE)¹.

En appliquant aux résultats numériques les règles de la cinétique chimique, on a trouvé que l'ordre de la réaction (nombre de molécules qui réagissent entre elles) subit des fluctuations au cours de l'oxydation, mais que l'ordre moyen, caractérisant l'ensemble du phénomène, pouvait être pris, en première approximation, égal à 2. Pour concilier ce chiffre avec celui obtenu par BODENSTEIN et MEINECKE (ordre = 3), il convient de remarquer que dans les conditions des expériences, NO se trouvait en présence d'un grand excès d'oxygène, comme d'ailleurs dans les gaz d'arc. L'oxygène agit alors par masse constante et le terme qui le représente disparaît de l'équation de vitesse. Si A est la concentration initiale de NO, x la fraction peroxydée au temps t , cette équation se réduit alors sous sa forme différentielle à :

$$\frac{dx}{dt} = K(A - x)^2 \text{ et sous sa forme intégrée à } \frac{x}{A(A - x)} = Kt;$$

celle-ci permettra de calculer les fractions peroxydées après des temps donnés ou vice-versa. Comme l'ont démontré quelques applications — avec la valeur $K = 0.051$ tirée de ces essais on calcule notamment pour $A = 2\%$ que les peroxydations à 50 et 90 % exigent respectivement 10 et 88 " au lieu de 12 et 100 ", chiffres obtenus par SCHÖNHERR dans l'industrie — cette relation, qui a le mérite d'une grande simplicité, fournit, à défaut de résultats

¹ *Zeits. f. Electrochemie*, t. 16, p. 876 (1910).

précis, tout au moins des indications d'ordre de grandeur qui peuvent être utiles pour le calcul des capacités des chambres d'oxydation destinées à l'obtention d'une peroxydation donnée.

Quant à l'influence de la température, elle ne peut être caractérisée d'une façon générale par un coefficient déterminé, car elle variera suivant la plus ou moins grande facilité des échanges thermiques entre le système et le milieu ambiant. Dans les conditions de ces essais, dans lesquels on a fait varier la température de 0 à 50°, un abaissement de température de 10° a amené en moyenne une amélioration de la récupération de 10 à 20 %₀. Les auteurs proposent d'attribuer cette action favorable de l'abaissement de température, qui constitue une exception en chimie, au fait que cet abaissement favorise la formation des molécules N₂O₄, ou des molécules N₂O₃, au détriment des molécules NO₂ et NO, les molécules N₂O₄ paraissant, selon une remarque de Ph. GUYE, jouer le rôle principal dans la récupération (il en est probablement de même des molécules N₂O₃).

Le problème étudié mérite, en raison de sa complexité, qu'on lui consacre encore beaucoup de recherches systématiques en s'aidant des lois et procédés de la chimie physique. Car, en dehors de son intérêt théorique, il revêt une grande importance pratique, en ce sens que la moindre amélioration dans la récupération des oxydes d'azote se traduit par des gains de milliers de tonnes des précieux produits azotés.

J. BRIQUET. — *Sur la morphologie et la biologie du genre Micropsis DC.*

Le *Micropsis nana* DC. est une minuscule Composée monotype du groupe des Filaginées, endémique au Chili et aux îles Juan Fernandez¹, dont les caractères morphologiques sont loin d'être élucidés. L'auteur du genre, A.-P. DE CANDOLLE², a bien constaté la présence d'un « pappus squamellosus » au sommet

¹ L'espèce ne figure pas dans la monographie de Johow (Estudios sobre la flora de las Islas de Juan Fernandez, Santiago 1896), mais elle est mentionnée dans les îles de Mas-a-tierra et de Mas-a-fuera par Reiche (Flora de Chile, IV, p. 37, ann. 1905), ce que confirment des échantillons récoltés en 1855-56, par Germain et conservés dans l'herbier Delessert.

² DE CANDOLLE, A.-P. Prodrômus, V, p. 459 (1836).