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

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

**Band:** 46 (1918)

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

**Autor:** Briner, E.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-743186

**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:** 14.07.2025

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

## 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 $^0/_0$) 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°,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 : $\frac{dx}{dt} = K(A - x)^2$ 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 %. 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 $N_2O_4$, ou des molécules $N_2O_3$, au détriment des molécules $NO_2$ et NO, les molécules $N_2O_4$ paraissant, selon une remarque de Ph. Guye, jouer le rôle principal dans la récupération (il en est probablement de même des molécules $N_2O_3$).

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 Fernandez[1], dont les caractères morphologiques sont loin d'être élucidés. L'auteur du genre, A.-P. de Candolle[2], 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. Prodromus, V, p. 459 (1836).