

# À propos de la formation de l'ammoniaque aux températures élevées

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

Objektyp: **Article**

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

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

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-743201>

## **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.

(4) ou (5) qui entrent effectivement en ligne de compte est, toutes les autres conditions étant égales, d'autant plus grande que les deux limites  $V_i$  et  $V_s$  sont plus rapprochées.

Si les observations des deux tensions limites sont affectées de grandes erreurs, ce qui arrive, par exemple, lorsque la vitesse de chute d'une particule est très petite et son mouvement brownien intense, la méthode des « Gabeln » devient illusoire, car où bien il faut se borner à observer des potentiels  $V_i$  et  $V_s$  tellement écartés que le système d'inégalités perd tout intérêt parce qu'il ne permet aucune conclusion précise, ou bien si l'on rapproche les deux limites au delà de l'intervalle d'incertitude, on n'a plus aucune garantie que l'inégalité fondamentale (3) soit vraiment satisfaite.

Dans ce second cas la méthode fournira facilement des « sous-électrons », mais il est évident que ces sous-électrons, tout en se présentant avec une nécessité absolue, ne sont qu'une simple conséquence arithmétique du mode de calcul adopté et n'ont aucune réalité physique.

E. BRINER. — *A propos de la formation de l'ammoniaque aux températures élevées.*

L'auteur a eu, à plusieurs reprises, l'occasion d'étudier le mécanisme des réactions chimiques aux températures élevées en milieu gazeux et tout particulièrement celui de la formation de l'ammoniaque par les décharges électriques. Il croit devoir revenir sur cette dernière question, à propos de recherches que lui a consacrées récemment E.-B. MAXTED<sup>1</sup> et qui lui paraissent apporter un nouvel élément de discussion.

Se fondant sur les relations proposées par HABER<sup>2</sup> pour le calcul de l'équilibre de l'ammoniaque à différentes températures, MAXTED prévoit que, avec l'élévation de la température, les concentrations d'équilibre de ce corps, qui décroissent assez régulièrement, comme on sait, jusqu'à 1000° environ, finiront cependant par atteindre un minimum, à partir duquel elles

<sup>1</sup> MAXTED, E.-B. J. chem. Soc., t. 113, p. 386 et 168 (1918).

<sup>2</sup> HABER, Z. El. ch., p. 597 (1914); Thermodynamics of Technical Gas Reactions, p. 204.

augmenteront de plus en plus rapidement. Pour l'extrapolation, il utilise les 2 formules :

$$a) \log K = \frac{2215}{T} - 3,625 \log T + 0,000307 T + 0,29 \cdot 10^{-6} T^2 + 4,82$$

$$b) \log K = \frac{2098}{T} - 2,5088 T - 0,0001006 T + 0,186 \cdot 10^{-6} T^2 + 2,1$$

dans lesquelles

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}} ;$$

et il en tire les valeurs suivantes pour la constante d'équilibre K :

T	K . 10 <sup>4</sup> (a)	K . 10 <sup>4</sup> (b)
1000	5,7	5,7
2000	0,78	0,26
3000	3,03	0,28
4000	152,0	1,5

D'après ces calculs, il semble qu'à partir d'une certaine température, l'équilibre se modifie en faveur de l'ammoniaque. De fait, l'auteur a obtenu des concentrations de NH<sub>3</sub> dépassant 1 %, en soumettant des mélanges azote-hydrogène à l'action de températures élevées réalisées soit par le chalumeau oxyhydrique, soit par les décharges électriques ; alors que, selon les travaux de HABER, déjà à 1000° la concentration d'équilibre de NH<sub>3</sub> à la pression atmosphérique est extrêmement faible (0,0044 %). Jusqu'à quel point est-il légitime de déduire de ces formules la conséquence, placée par E.-B. MAXTED à l'origine de ses recherches et qui aboutit au renversement de l'équilibre de l'ammoniaque aux températures supérieures à 2000° environ ?

Il faut tout d'abord remarquer que les accroissements présumés de concentration sont dus, dans l'application de ces formules, à l'influence des termes additifs en T et particulièrement à ceux en T<sup>2</sup>. Or, dans les relations qui représentent l'équilibre chimique en fonction de la température, le seul terme qui ait une signification physique vraiment importante, est le premier. C'est lui qui figure dans l'équation de VAN'T HOFF

$$\frac{d \log K}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}$$

ou sous sa forme intégrée

$$\log K = \frac{Q}{RT} + \text{const}$$

où  $Q$  est la tonalité thermique. Cette équation est la traduction du principe de l'équilibre mobile et se trouve à la base de toutes les formules de ce genre. Les autres termes, et plus spécialement celui en  $T^2$ , ont un caractère plutôt correctif; de ce fait, il n'est guère possible de leur accorder une très grande créance, pour peu qu'on s'écarte par trop des régions où ils ont été soumis à l'épreuve de l'expérience. On peut s'en convaincre, dans le cas particulier, par les résultats que fournissent les deux relations proposées. Jusqu'à  $T = 1000$  (température jusqu'à laquelle les deux formules ont été comparées avec l'opération), ces résultats sont très voisins, mais au-dessus et au fur et à mesure que la température s'élève, ils divergent de plus en plus: à  $T = 2000$ , leur rapport est de 3/1, à  $T = 3000$ , de 10/1 et à  $T = 4000$ , 150/1.

En procédant sur ces formules à des extrapolations étendues, sans examiner parallèlement les modifications que peut subir le mécanisme lui-même du phénomène, on arrive à en déduire des conséquences qui sont difficilement admissibles. C'est ainsi que, en poussant encore un peu le raisonnement précédent, on devrait conclure à une transformation pratiquement complète d'un mélange  $N_2 + 3H_2$  en ammoniacque, à des températures suffisamment élevées; avec la formule (a), ce point serait atteint déjà vers  $6000^\circ$ , c'est-à-dire à des températures qui n'ont rien d'excessif. En raison de l'influence exceptionnelle exercée par le terme additif en  $T^2$ , l'ammoniacque deviendrait donc un composé particulièrement stable aux températures très élevées: ce pourrait être un constituant des astres les plus chauds renfermant les éléments azote et hydrogène. Partant d'une base aussi fragile que l'exactitude d'un terme numérique, contrôlée dans des limites restreintes, il ne paraît guère permis de s'aventurer dans une voie qui conduit à des conséquences aussi importantes.

A propos du renversement d'équilibre qu'éprouverait l'ammoniacque, en vertu duquel ce corps se comporterait à l'instar d'un composé endothermique, à partir de températures suffisamment

élevées, l'auteur rappelle les considérations qu'il a développées<sup>1</sup> sur les difficultés que l'on rencontre dans l'application aux corps endothermiques des formules établies pour des températures modérées. Toutes ces difficultés disparaissent si l'on fait intervenir la dissociation des molécules en atomes, à partir desquels tous les composés deviennent fortement exothermiques, grâce à la très grande affinité des atomes les uns pour les autres.

C'est en se basant sur cette action des atomes que l'on peut interpréter aussi le mécanisme de la genèse de l'ammoniaque à partir de ses éléments sous l'effet de températures élevées<sup>2</sup>. Ce composé prendrait naissance dans les régions relativement froides, où il est plus stable, par réaction entre les atomes parvenus dans ces régions par diffusion. A côté de la formation à partir des atomes N et H, qui développe le plus d'affinité — la chaleur de formation de  $\text{NH}_3$  à partir des atomes est de l'ordre de 300 Cal., au lieu de 12 Cal. à partir des molécules — il y a lieu de tenir compte aussi de la formation à partir des atomes N et des molécules  $\text{H}_2$ , ou des atomes H et des molécules  $\text{N}_2$ ; celle-ci, quoique moins aisée, doit néanmoins s'opérer beaucoup plus facilement que la formation à partir des molécules seulement. Quant à la production de ces atomes, elle s'effectue par dissociation des molécules à températures élevées, dont il existe toujours, dans les milieux gazeux, une certaine proportion, qui croît avec l'intensité de la source de chaleur utilisée. Pour l'hydrogène, en particulier, les températures qui correspondent à la présence, déjà à l'état d'équilibre, de proportions appréciables d'atomes H, sont moins élevées qu'on ne le supposait il y a quelques années : selon des mesures récentes, à  $3000^\circ$ , près de 19 % des molécules d'hydrogène seraient dissociées en atomes.

L'ammoniaque se formerait ainsi par l'action de températures très élevées grâce à un phénomène d'ordre cinétique, plutôt que par une réaction équilibrée dans les zones mêmes où règnent ces températures élevées. Contre cette dernière interprétation parlent d'ailleurs plusieurs faits expérimentaux observés par l'auteur et ses collaborateurs : concentrations en  $\text{NH}_3$  atteignant

<sup>1</sup> BRINER, E. J. Chim. phys., t. 12, p. 109 (1914) et t. 13, p. 465 (1915).

<sup>2</sup> BRINER, E. J. Chim. phys., t. 12, p. 526 (1914); *ibid.* t. 13, p. 18 (1915); Arch. Sc. phys. et nat., t. 43, p. 423 (1917).

près de 5 % obtenues dans un mélange azote-hydrogène à la pression de 1 atm. soumis à l'arc électrique (BRINER et KAHN), amélioration de la production de l'ammoniaque en opérant, dans certaines conditions, sous des pressions inférieures à 1 atm. et en présence d'excès d'azote (BRINER et METTLER, BRINER et BAERFUSS).

A un autre point de vue, on doit remarquer le grand intérêt théorique des expériences de MAXTED se rapportant à la formation de l'ammoniaque par la flamme oxydrique, soit à l'aide d'une source purement thermique de températures élevées. Rapprochée de la synthèse de ce corps opérée par l'arc électrique, rapprochée aussi de la production de l'oxyde d'azote et de l'ozone, tant par la chaleur seule que par les décharges électriques, cette formation vient, une fois de plus, à l'appui de la théorie d'après laquelle, dans les phénomènes chimiques dus aux décharges électriques, les actions purement thermiques entrent pour une bonne part.

#### Séance du 7 novembre 1918.

M. REINHARD. — *Interprétation tectonique du gisement de pétrole de Santa-Clara Valley, Californie.*

L'auteur arrive par la considération des nappes de recouvrement à une interprétation très simple de la géologie de la région pétrolifère étudiée par M. Eldridge. Il explique en particulier la présence du pétrole dans un massif cristallin, seul cas de cette nature connu jusqu'à présent.

Une note détaillée paraîtra prochainement dans les *Archives*.

A. SCHIDLOF. — *Remarque sur la photophorèse négative.*

M. le prof. EHRENHAFT a découvert, comme l'on sait, qu'on peut étudier directement l'action exercée par la lumière sur des particules ultramicroscopiques<sup>1</sup>, action qui d'après ARRHÉNIUS joue un rôle important dans la physique cosmique<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> EHRENHAFT, F. *Wien. Akad. Ber.* 1910, **119**, (IIa), p. 836.

<sup>2</sup> ARRHÉNIUS, Svante. *Phys. Zeitschr.* 1900, **2**, p. 81, 97.