

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

Autor(en): **Briner, E. / Boner, J. / Rothen, A.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **8 (1926)**

PDF erstellt am: **15.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-742427>

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.

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 récemment¹. 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 pouvoir émissif électronique. Ils ont été confirmés par de nouvelles observations d'après lesquelles l'activité catalytique des oxydes étudiés croît dans l'ordre SiO₂, ThO₂, CaO, SrO, BaO, ordre qui est précisément celui dans lequel croît le pouvoir émissif électronique de ces oxydes, comme Spanner² l'a démontré récemment.

Deux interprétations peuvent être envisagées pour ce parallélisme: 1° ce sont les électrons émis qui activent les molécules 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 Nernst¹ 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 remarquer¹, 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'azote² 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 croissante¹. 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 spécial² qui permet de doser des quantités d'oxyde d'azote de l'ordre de 0,1 cm³ 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, Pollitzer¹, 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 Derwies² 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).