

**Zeitschrift:** Archives des sciences physiques et naturelles  
**Band:** 17 (1935)

**Artikel:** Sur le maximum de concentration aux températures élevées des composés endothermiques : application à l'ozone et à l'oxyde d'azote  
**Autor:** Briner, E. / Susz, B. / Rod, E.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-741630>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 15.10.2024

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

En posant  $x = \frac{s}{9 - 3s}$ , on obtient :

$$n = 3 - s,$$

et l'on retrouve le cas de l'*hypothèse de Milne* pour la variation de  $\beta$ .

Remarquons enfin que si la variation de  $\beta$  ne satisfait pas à la condition générale (15), l'égalité (10) n'est pas vérifiée, et la pression P ne prend pas la forme caractéristique demandée.

#### Séance du 7 novembre 1935.

**E. Briner, B. Susz et E. Rod.** — *Sur le maximum de concentration aux températures élevées des composés endothermiques. Application à l'ozone et à l'oxyde d'azote.*

Cette communication fait suite à celle qui fut présentée dans la séance du 19 février 1931<sup>1</sup>. Depuis lors, des auteurs ont établi, pour les chaleurs de formation de l'azote et de l'oxygène à partir des atomes, des valeurs, déterminées spectroscopiquement, plus précises que celles qui avaient été utilisées dans nos calculs conduisant aux concentrations maxima de l'ozone et de l'oxyde d'azote.

Les nouvelles valeurs des chaleurs de formation étant notablement inférieures aux précédentes, nous avons été amenés à reprendre nos calculs par la même méthode et nous avons trouvé, comme on pouvait d'ailleurs le prévoir, des concentrations maxima de O<sub>3</sub> et de NO plus faibles que celles qui ont été données dans notre première communication.

En outre, pour le calcul des concentrations d'équilibre de l'oxyde d'azote, nous avons maintenant à notre disposition des constantes de dissociation en atomes de l'azote, de l'oxygène et de l'oxyde d'azote, déduites récemment de formules

<sup>1</sup> Voir C. R. Soc. de Phys. (suppl. aux Archives des Sciences phys. et naturelles de Genève), t. 48, n° 1, p. 31. Voir aussi sur le sujet J. Chim. Phys., t. 28, p. 206, 1931; Helv. Chim. Acta, t. 14, p. 534, 1931.

associant diverses données spectroscopiques aux principes de la thermodynamique, y compris le théorème de Nernst <sup>1</sup>.

Sur ce mode de calcul, on consultera avec intérêt la remarquable série d'articles que lui a consacré Zeise; on notera tout spécialement dans ces articles la formule (54) <sup>2</sup> qui a été appliquée au calcul de la constante d'équilibre K des molécules diatomiques et son complément relatif à la molécule NO.

Nous donnons dans le tableau ci-après <sup>3</sup> les concentrations maxima de l'ozone et de l'oxyde d'azote, ainsi que les températures correspondantes; ces valeurs sont calculées pour l'ozone et l'oxyde d'azote par la méthode décrite dans la note précédente (méthode I) et, de plus, pour l'oxyde d'azote, à l'aide des constantes de dissociations déduites de la formule signalée plus haut (méthode II).

Les concentrations maxima de O<sub>3</sub> et de NO sont représentées par les pressions partielles maxima P<sub>O<sub>3</sub></sub> et P<sub>NO</sub> de ces deux gaz, exprimées en % de la pression totale P; les températures correspondant au maximum sont désignées par T<sub>m</sub> et les

Chaleurs de formation K cal.	Méthode	Ozone		Oxyde d'azote					
		—		Mélange (O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> ) P = 1 atm.		Mélange (O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> ) P = 0,01 atm.		Mélange (O <sub>2</sub> + 4N <sub>2</sub> ) P = 1 atm.	
		P <sub>O<sub>3</sub></sub>	T <sub>m</sub>	P <sub>NO</sub>	T <sub>m</sub>	P <sub>NO</sub>	T <sub>m</sub>	P <sub>NO</sub>	T <sub>m</sub>
Anciennes valeurs		%	° abs.	%	° abs.	%	° abs.	%	° abs.
Q <sub>O<sub>2</sub></sub> = 130    Q <sub>N<sub>2</sub></sub> = 210	I	2,8 × 10 <sup>-5</sup>	3750	13,6	4000	7,3	3200	11	4000
Q <sub>O<sub>3</sub></sub> = 161    Q <sub>NO</sub> = 149									
Nouvelles valeurs									
Q <sub>O<sub>2</sub></sub> = 117,3    Q <sub>N<sub>2</sub></sub> = 169,3	I	2,2 × 10 <sup>-5</sup>	3500	9,9	3750	4,8	3000	7,5	3500
Q <sub>O<sub>3</sub></sub> = 142    Q <sub>NO</sub> = 121,1		II	—	—	5,9	3500	2,4	3000	4,7

<sup>1</sup> Z. Elektrochm., t. 39 (1933), p. 758; *ibid.*, p. 895; *ibid.*, t. 40, p. 662 et p. 885 (1934).

<sup>2</sup> ZEISE, *ibid.*, t. 39, p. 767.

<sup>3</sup> Un exposé plus détaillé des méthodes suivies pour l'obtention de ces résultats paraît dans *Helv. Chim. Acta*, décembre 1935.

chaleurs de formation à partir des atomes par  $Q_{O_2}$  (chaleur de formation de la molécule d'oxygène),  $Q_{N_2}$  (chaleur de formation de la molécule d'azote),  $Q_{O_3}$  (chaleur de formation de la molécule d'ozone) et  $Q_{NO}$  (chaleur de formation de la molécule d'oxyde d'azote). A titre de comparaison, nous donnons les valeurs que nous avons obtenues antérieurement en nous servant des chaleurs de formation anciennes.

Comme on le voit, les pressions partielles maxima de l'ozone et de l'oxyde d'azote, de même que les températures correspondantes, sont inférieures aux valeurs que nous avons communiquées précédemment. Les résultats de ces nouveaux calculs renforcent donc toutes les conclusions que nous avons tirées de l'existence de maxima de concentration pour les composés endothermiques en général et pour l'ozone et l'oxyde d'azote en particulier.

Pour les pressions maxima de l'oxyde d'azote, les nouvelles valeurs s'écartent encore plus de celles qui ont été calculées en négligeant la dissociation des molécules d'azote et d'oxygène en atomes. A ce sujet, il est utile de rappeler que les pressions d'équilibre de l'oxyde d'azote (et des composés endothermiques en général) calculées en ne tenant pas compte de la dissociation des molécules en atomes augmentent constamment avec la température croissante. On trouve les valeurs des pressions d'équilibre de l'oxyde d'azote dans différents ouvrages et pour des températures allant jusqu'à  $9.000^\circ$ . A cette température, pour le mélange  $4N_2 + O_2$  (air), la pression d'équilibre donnée dans ces ouvrages est 25 %. Or, pour ce mélange, selon nos calculs, la pression d'équilibre passe par un maximum atteint vers  $3.500^\circ$ ; sa valeur calculée par I est 7,5 %, par II 4,6 %. Cette comparaison fait ressortir l'erreur qui affecte, aux températures suffisamment élevées, les concentrations d'équilibre des corps endothermiques calculées en négligeant la dissociation des molécules en atomes.