Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

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

Band: 23 (1941)

Artikel: Les synthèses chimiques au moyen des décharges électriques, et l'amélioration de leur rendement [suite et fin]

Autor: Briner, E.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-741143

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: 02.07.2025

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

LES SYNTHÈSES CHIMIQUES
au moyen des décharges électriques, et l'amélioration de leur rendement.

PAR

E. BRINER

(Avec 6 fig.)

(suite et fin)

II. Synthèse de l'acide cyanhydrique.

La formation de l'acide cyanhydrique à partir des éléments s'apparente à celle de l'oxyde d'azote dans ce sens qu'elle est endothermique aussi dans les conditions ordinaires, comme le montre l'équation thermochimique:

$$2\,C + H_2 + N_2 = 2\,HCN - 59{,}7\ Cal.$$

Mais, aux températures suffisamment élevées, auxquelles correspondent des dissociations marquées des molécules d'azote et d'hydrogène en atomes, la formation de l'acide cyanhydrique, comme celle de l'oxyde d'azote, devient exothermique. Ainsi, les concentrations d'équilibre de l'acide cyanhydrique doivent passer de même par un maximum lorsque la température s'accroît. Pas plus que pour l'oxyde d'azote, il n'est donc indiqué de chercher à produire des températures très élevées en concentrant de fortes puissances dans l'arc. Mais, comme il l'a été exposé plus haut, dans les effets chimiques des décharges électriques il faut tenir compte, à la fois des actions

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ GENÈVE

thermiques, photochimiques et surtout électroniques, ces dernières consistant en des synthèses ou des dissociations qui s'opèrent par l'intervention de particules chargées, électrons et ions.

Dans la synthèse de l'acide cyanhydrique au moyen de l'arc, on trouve avantage à remplacer le charbon par des hydrocarbures. Le bilan énergétique des réactions aboutissant à la formation de l'acide cyanhydrique diffère alors d'un hydrocarbure à l'autre; nous reviendrons d'ailleurs sur ce point à propos de l'un des hydrocarbures étudiés, l'octane. Le système qui est alors réalisé est encore beaucoup plus complexe. En effet, à côté des atomes et des molécules d'éléments et des électrons, on y trouve des ions de nature très variée et différents radicaux issus de la destruction de molécules d'hydrocarbures. C'est ainsi que, par un examen spectroscopique du système méthane — azote — hydrogène, traversé par l'arc, on a pu constater la présence, à côté des molécules gazeuses faisant partie du mélange primitif, les particules suivantes: N, N^+, N_2^+, CH_2, CH, C^+, C_2 (spectre de Swann), et CN (spectre du cyanogène) [1].

Pour l'étude de cette synthèse, nous avons eu recours aux procédés de travail et à l'appareillage décrits à propos de la production de l'oxyde d'azote au moyen de l'arc. Nous avons fait varier dans de larges limites les différents facteurs exerçant une influence sur le rendement, notamment la pression, le débit, la composition des gaz, la distance des électrodes et, parmi les grandeurs électriques, tout spécialement la fréquence.

Dans la production de l'acide cyanhydrique par l'arc jaillissant au sein de mélanges d'azote et d'hydrocarbures, il y a lieu de tenir compte en outre, d'un facteur qui, pratiquement, intervient d'une façon particulièrement défavorable. Il s'agit des dépôts de suie sur les électrodes; lorsqu'ils deviennent abondants, ces dépôts empêchent en effet le fonctionnement régulier de l'arc. Or, le charbonnement aux électrodes augmente beaucoup lorsque s'élève la complexité moléculaire des hydrocarbures traités; cette constatation, à laquelle d'ailleurs on pouvait s'attendre, a été faite d'une manière particulièrement nette dans

[1] E. Briner, J. Desbaillets et B. Susz, *Helv.*, *21*, 137 (1938).

les essais comparatifs que nous avons effectués sur le méthane, le butane, l'hexane et l'octane. Dans la pratique, on atténue en partie cet inconvénient en ajoutant aux mélanges d'azote et d'hydrocarbures, des proportions assez fortes d'hydrogène. Mais, comme nous le verrons, on agit d'une façon beaucoup plus efficace par l'accroissement de la fréquence du courant et surtout par la diminution de la pression à laquelle les gaz circulent sur l'arc. Cette efficacité pouvait d'ailleurs être prévue, car la carbonisation résulte d'un cracking, dont l'effet augmente avec la température, c'est-à-dire avec la concentration d'énergie dans l'arc.

Des nombreuses séries de mesures que nous avons opérées, nous extrayons un certain nombre de résultats, parmi les plus caractéristiques. En voici tout d'abord un groupe se rapportant à des déterminations faites à la pression ordinaire et à différentes fréquences[1]. Dans ces essais, on a fait circuler sur l'arc, au débit de 45 l/h, un gaz renfermant 27 litres d'azote, 13,5 litres d'hydrogène et 4,5 litres de méthane. Les valeurs indiquées dans les colonnes successives du tableau ont la signification suivante: *d*, distance des électrodes; *i*, intensité du courant en milliampères; E, tension en volts aux bornes de l'arc; *f*, fréquence du courant en cycles/seconde; P, puissance en watts; Rdt, rendement énergétique en grammes d'acide cyanhydrique au kwh.

d	*i*	E	*f*	P	Rdt
4 à 7 mm	125	925	0 (continu)	57,8	6,44
7 à 8 »	92	1540	50	69,6	6,47
7 à 8 »	90	1340	1800	59	7,87
4 à 5 »	130	120	10^7	4,11	42,8

Ces mesures montrent l'efficacité de l'accroissement de la fréquence pour l'amélioration du rendement, qui passe de 6-8 gr de HCN au kwh en continu ou en basse fréquence, à plus de 40 gr au kwh à la fréquence de 10^7 cycles/seconde. On

[1] E. Briner, J. Desbaillets et H. Paillard, *Helv.*, *21*, 115 (1938).

remarquera aussi la diminution concomitante de la tension de l'arc, qui, de l'ordre du millier de volts en continu et en basse fréquence, tombe à 120 volts en haute fréquence. De telles constatations, déjà relevées pour l'oxyde d'azote, font ressortir les avantages que procurent les fréquences élevées.

Mais des améliorations de rendement encore plus marquées ont été enregistrées en opérant à des pressions très réduites, de l'ordre de 40 à 50 mm. Dans ces conditions, il n'est plus nécessaire d'ajouter de l'hydrogène pour supprimer le charbonnement, surtout si l'hydrocarbure est en présence d'un très grand excès d'azote. On peut alors traiter des hydrocarbures de poids moléculaire plus élevé, ce qui se traduit par de fortes augmentations du rendement énergétique.

Voici les résultats les plus significatifs obtenus dans plusieurs séries d'essais effectués récemment [1]. Nous mettons en parallèle pour chaque hydrocarbure, les rendements obtenus en basse fréquence et en haute fréquence. Les désignations des colonnes sont les mêmes que dans le tableau précédent: 2 colonnes ont été ajoutées, qui contiennent la composition procentuelle en volume du mélange en hydrocarbure (Hy) et en azote (N).

Nature du mélange	Composition		*d*	*i*	E	*f*	P	Rdt
	Hy	N						
Méthane-azote	17	83	20	70	520	50	36	7,3
»	»	»	»	72	131	10^7	3,1	49
Butane-azote	3	97	15-20	71	590	50	42	7,9
»	»	»	»	72	143	10^7	3,4	57
Hexane-azote	4	96	»	105	158	10^7	5,4	100
Octane normal-azote	4	96	20	105	580	50	61	8,7
»	»	»	»	»	145	10^7	4,9	120

Là encore, la fréquence élevée s'accompagne de fortes diminutions de tension et d'accroissements très marqués du rendement. Dans le cas le plus favorable que nous avons pu étudier — le mélange octane-azote — qui a donné un rendement de

[1] E. Briner et H. Hoefer, *Helv.*, *33*, 1054 (1940).

120 gr HCN au kwh, la concentration de l'acide cyanhydrique dans les gaz a été de l'ordre de 5%.

Etant donné ces fortes élévations du rendement énergétique, il n'est plus justifié de dire que les proportions de l'énergie électrique transformée en énergie chimique dans la synthèse sont très faibles. En effet, en calculant l'énergie à fournir sur la base de l'équation thermochimique:

$$C_8H_{18} + 4\ N_2 = 8\ HCN + 5\ H_2 - 305{,}8\ Cal.$$

— qui ne représente pas le mécanisme réel du phénomène, mais simplement le bilan énergétique global — on trouve une proportion de 19% de l'énergie électrique transformée en énergie chimique. On a donc largement dépassé les valeurs de 3% obtenues dans les conditions ordinaires par la synthèse de l'oxyde d'azote au moyen de l'arc.

A côté de l'acide cyanhydrique, il se forme aussi, sous l'action de l'arc, un peu d'ammoniac, ce qui pouvait être prévu, puisque, en présence de l'azote se trouve de l'hygrogène, que ce gaz soit ajouté, ou qu'il provienne de la décomposition d'hydrocarbures. Mais nous étudierons plus loin, et pour elle-même, la formation de l'ammoniac dans l'arc à haute fréquence jaillissant dans un mélange d'azote et d'hydrogène en dépression.

III. Synthèse de l'acétylène.

De nombreuses études, de caractère scientifique ou technique, ont été faites sur la production de l'acétylène à partir du méthane, soit par voie purement thermique, soit au moyen des décharges électriques de diverses natures.

Nous croyons devoir citer tout d'abord, en vue des comparaisons ultérieures, quelques indications bibliographiques. Comme base d'estimation des rendements, les auteurs considèrent [1] généralement l'équation thermochimique:

$$2\ CH_4 = C_2H_2 + 3\ H_2 - 91\ Cal.$$

[1] Voir notamment, sur cette question, FISCHER et PETERS, *Z. phys. Chem.*, (A), *141*, 180 (1929).

Au sujet de cette équation, il y a lieu de remarquer, comme on l'a déjà fait à propos de l'acide cyanhydrique, qu'elle ne représente nullement le mécanisme réel de la synthèse; celle-ci comporte plusieurs processus successifs, notamment des réactions de destruction (ici, celle du méthane) et des regroupements d'atomes, de radicaux ou d'ions. Nous reviendrons d'ailleurs à la fin du mémoire sur le mécanisme général des réactions provoquées par les décharges électriques. L'équation indique seulement la quantité d'acétylène que l'on peut retirer du méthane et la consommation globale d'énergie qui accompagne cette transformation. D'après cette donnée, les rendements théoriques sont: pour le rendement chimique, une molécule d'acétylène pour deux molécules de méthane disparues et, pour le rendement énergétique, 257 gr d'acétylène au kwh, soit, selon le mode d'estimation souvent utilisé, 4,5 kwh par m^3 d'acétylène produit; c'est à ces valeurs que l'on peut comparer utilement les rendements observés. Au sujet de l'énergie consommée, on remarque que le rendement théorique de 257 gr C_2H_2 au kwh, à supposer qu'il puisse être atteint, serait de beaucoup supérieur à celui: 80 à 90 gr d'acétylène au kwh (12 à 15 kwh par m^3), qui est obtenu dans la fabrication de l'acétylène à partir du carbure.

Comme décharges électriques, les expérimentateurs ont utilisé l'étincelle ou une décharge lumineuse type Geissler. Peters et Wagner [1], qui ont eu recours à ce dernier mode, ont enregistré des rendements de l'ordre de 90 gr C_2H_2 par kwh (14 kwh par m^3), en opérant sur du méthane circulant à la pression de 100 mm.

Ayant reconnu l'effet favorable exercé, dans les synthèses opérées à l'aide de l'arc électrique, par l'accroissement de fréquence du courant, nous avons appliqué cette méthode expérimentale à l'obtention de l'acétylène. L'amélioration du rendement procurée par l'emploi des courants à haute fréquence apparaît dans les résultats ci-dessous, extraits d'un travail récent accompli en collaboration avec J.-P. Jacob et

[1] *Z. phys. Chem.*, *153*, 161 (1931).

J. Desbaillets [1]. Dans la production de l'acétylène par cette méthode, on rencontre l'inconvénient déjà signalé à propos de la synthèse de l'acide cyanhydrique, soit le dépôt de charbon sur les électrodes. Pour atténuer ce dépôt, on a été conduit aussi à ajouter au méthane une certaine proportion d'hydrogène. Les notations utilisées pour les données dans les colonnes signifient: N°, numéro d'ordre de l'essai; H_2 et CH_4, débits en l/h de ces deux gaz; *h*, pression en mm; *d*, distance des électrodes; E, tension en volts; *i*, intensité en milliampères; *f*, fréquence en cycles/seconde; P, puissance en watts; en outre, C_2H_2, conc. en % de l'acétylène produit; Rdt, gr de C_2H_2 obtenus par kwh.

N°	H_2	CH_4	*h*	*d*	E	*i*	*f*	P	C_2H_2	Rdt
1	32	8	730	10	815	130	50	104	4,5	17,8
2	36	4	»	»	960	131	»	123	3,6	12,2
3	16	4	»	»	780	133	»	101	4,1	8,5
4	18	2	»	»	900	130	»	114	3,1	5,7
5	36	4	»	5	133	125	10^7	6,7	2,2	136
6	32	8	»	»	115	»	»	8,4	2,8	138
7	18	2	»	»	140	»	»	7,1	1,3	46
8	16	4	»	»	130	»	»	8,0	2,1	54
9	32	8	160	10	675	70	50	46,0	0,9	7,8
10	32	8	»	»	620	130	»	79	1,1	5,7
11	32	8	»	»	189	126	10^7	8,1	1,05	54
12	32	8	80	»	162	126	»	7,0	1,6	94

Comme on le voit, à la pression ordinaire, les rendements observés en basse fréquence (essais n° 1, 2, 3, 4) sont de beaucoup plus faibles qu'en haute fréquence (essais n° 5, 6, 7, 8). Quant à la dépression, jusqu'à 160 mm, elle ne s'est pas montrée favorable; cependant à des pressions encore plus réduites, en passant par exemple, en haute fréquence, de 160 mm (essai 11) à 80 mm (essai 12), on enregistre un accroissement marqué du rendement, associé à une diminution considérable du charbonnement.

[1] *Helv.*, *21*, 1570 (1938); on trouvera dans ce mémoire des indications bibliographiques relatives au sujet, ainsi qu'une description de la méthode expérimentale mise en œuvre.

IV. Synthèse de l'ammoniac.

Du point de vue énergétique, l'ammoniac se différencie des autres corps envisagés précédemment par le fait que ce composé se forme exothermiquement à partir des molécules de ses éléments:

$$1/2\ N_2 + 3/2\ H_2 = NH_3 + 12\ \text{Cal.}\ ;$$

ainsi, les décharges électriques, qui apportent de l'énergie, devraient contribuer à le détruire plutôt qu'à le former. Or, l'expérience a montré que les décharges produisent de l'ammoniac, jusqu'à de certaines concentrations de ce corps à partir desquelles les actions productives et destructives se compensent. Si donc, au total —car l'équation thermochimique marque simplement la variation de l'énergie en passant de l'état initial à l'état final — la formation de l'ammoniac peut se passer de l'énergie fournie par les décharges, celle-ci est néanmoins indispensable, ainsi qu'on le verra plus loin, à la transformation des molécules en particules actives.

Considérant, d'autre part, les concentrations d'équilibre de l'ammoniac dans les mélanges azote-hydrogène, on remarquera que, comme le veulent les lois de la mécanique chimique, ces concentrations vont diminuer avec l'accroissement de température. En fait, elles sont déjà très faibles à des températures modérées, ainsi que le montrent les données suivantes [1].

Température	200°	300°	400°	500°	600°
Conc. NH_3	15,3%	2,2%	0,44%	0,13%	0,05%

C'est pour cette raison que, dans les procédés chimiques de synthèse de l'ammoniac, on a recours à de fortes compressions, qui élèvent les concentrations d'équilibre à peu près proportionnellement aux accroissements de pression. Mais, constatation déjà faite à propos de l'oxyde d'azote, dans les synthèses

[1] Elles ont été empruntées au mémoire de HABER, *Z. angew. Chem.*, 473 (1914).

effectuées au moyen des décharges, l'influence de la pression se fait sentir d'une manière totalement différente.

De toute façon, ces données montrent que les températures élevées ne seront, en tous cas, pas favorables à la production de l'ammoniac en fortes proportions et qu'il importera d'utiliser les décharges sous une forme ne donnant pas lieu à de trop forts échauffements des systèmes gazeux. Il semble donc que les décharges des types d'effluves et d'étincelles doivent être préférées à l'arc. De fait, plusieurs expérimentateurs ont obtenu de l'ammoniac en soumettant des mélanges d'azote et d'hydrogène à l'action des étincelles et des effluves [1]; mais l'arc aussi, lorsqu'on l'emploie dans des conditions particulières, est susceptible, comme on va le voir, de fournir de l'ammoniac à des rendements notables.

Dans des recherches relativement déjà anciennes, E. Briner et A. Bärfuss [2] ont fait agir l'arc à basse fréquence dans des mélanges azote et hydrogène circulant à des pressions de l'ordre de 100 mm. Des rendements énergétiques de l'ordre de 5 à 6 grammes, portés ultérieurement à 10 et 11 grammes, ont été atteints en opérant sur des mélanges comportant un grand excès d'azote (composition $5\ N_2 + H_2$) circulant sous pression réduite (100 mm) sur l'arc jaillissant entre des électrodes de platine. Les décharges prennent alors l'apparence de gaînes entourant, sur une certaine longueur, les électrodes. On observera que ces conditions ne répondent en rien à celles: pression élevée, mélange de composition $3\ H_2 + N_2$, qui conviennent aux synthèses chimiques.

Des rendements encore plus élevés ont été enregistrés en ayant recours à l'arc à haute fréquence. Voici quelques résultats extraits de recherches récentes faites en collaboration avec J. Desbaillets [3]. Les conditions communes à ces essais sont la distance entre électrodes, le débit, la composition

[1] Voir notamment E. Briner et E. Mettler, *Journ. Chim. Phys.* *6*, 137 (1908).

[2] E. Briner et A. Bärfuss, *Journ. Chim. Phys.*, *17*, 71 (1919) et *Helv.*, *2*, 95 (1919).

[3] E. Briner et J. Desbaillets, *Helv.*, *21*, 478 (1938).

du mélange (azote 8 litres/heure, hydrogène 23 litres/heure), la nature des électrodes (platine) et la dépression, 80 à 100 mm.

Les données figurant dans les colonnes sont les suivantes: *i*, intensité en milliampères; E, tension en volts; *f*, fréquence en cycles/seconde; P, puissance en watts; Rdt, rendement en grammes d'ammoniac au kwh.

i	E	*f*	P	Rdt
80	555	50	43,6	1,79
»	542	1800	42,4	2,02
83	115	10^7	1,8	25

L'influence de l'accroissement de la fréquence se fait sentir, comme dans les synthèses précédentes, par un fort abaissement de la tension et un accroissement très marqué du rendement. Ce dernier atteint 25 grammes au kwh contre 1 à 2 grammes aux basses fréquences.

La dépression aussi s'est montrée particulièrement efficace puisque, à la pression ordinaire, les rendements enregistrés en basse fréquence pour l'arc jaillissant entre électrodes de cuivre sont restés inférieurs à 0,05 grammes NH_3 au kwh.

V. Synthèse de l'ozone au moyen de l'arc et de l'effluve.

Comme on le sait, l'ozone se forme à partir des molécules d'oxygène par la réaction fortement endothermique:

$$3/2\ O_2 = O_3 - 34{,}2\ \text{Cal.}.$$

A ce titre, et au point de vue thermique, l'ozone se comportera comme l'oxyde d'azote dont la synthèse a déjà été étudiée. Aux températures auxquelles les molécules d'oxygène ne subissent pas encore de dissociation appréciable, la concentration d'équilibre de l'ozone augmentera avec la température. Mais, dès que les proportions d'oxygène atomique deviendront notables, des

réactions de formation de l'ozone à partir des atomes entreront en ligne de compte. Les deux réactions:

$$O + O + O = O_3 + 158{,}3 \text{ Cal. et } O + O_2 = O_3 + 41 \text{ Cal.}$$

qui sont fortement exothermiques, seront alors à combiner avec la première pour le calcul des équilibres. Ainsi, à partir de certaines températures, la concentration d'équilibre de l'ozone diminuera avec l'accroissement de température. La valeur du maximum de concentration a été calculée en collaboration avec B. Susz [1] en suivant une marche analogue à celle décrite à propos de l'oxyde d'azote. On a trouvé, pour cette concentration maximum, la valeur 2.10^{-5} %, atteinte (à la pression ordinaire) à la température de 3500°.

Ainsi, à toutes les températures, les concentrations d'équilibre de l'ozone ne pourront être que très faibles. Comme, d'autre part, la vitesse de décomposition de l'ozone, déjà notable à la température ordinaire et à de faibles concentrations, croît rapidement avec l'élévation de température, il faudra, pour obtenir ce corps au moyen des décharges électriques, s'adresser de préférence à des décharges comportant la plus grande dilution possible d'énergie et donnant lieu, par conséquent, à l'échauffement le plus faible. Ce sont en effet les décharges en effluve qui se sont montrées les plus efficaces.

Il était même admis que les décharges sous forme d'arc n'étaient pas productives d'ozone. Cependant, de même que pour l'ammoniac, en opérant dans des conditions particulières, il est possible d'obtenir de l'ozone au moyen de l'arc, à des rendements inférieurs sans doute à ceux que procure l'effluve, mais néanmoins appréciables.

Avant d'examiner successivement ces deux modes de production de l'ozone, il convient de remarquer que les conditions de formation de l'ozone existent dans l'arc comme dans l'effluve, car, de même que dans les autres synthèses chimiques, les particules actives pour la formation de l'ozone sont engendrées aussi bien par l'arc que par l'effluve. Les décharges agissent en effet en dissociant les molécules O_2 en atomes et en produisant

[1] E. Briner et B. Susz, *Helv.*, *18*, 1468 (1935).

des ions tels que O^+ et O_2^+ ; or les atomes plus ou moins activés et les ions sont les particules qui concourent à la formation de l'ozone [1].

Synthèse de l'ozone au moyen de l'arc électrique.

Ainsi qu'il vient d'être rappelé, l'arc, tout aussi bien que l'effluve, fournit des particules actives pour la formation de l'ozone, mais l'arc se distingue surtout de l'effluve, par la forte concentration d'énergie qu'il réalise, ainsi que par l'intense dégagement de chaleur concomitant. Or ces conditions contribuent précisément à détruire l'ozone, dont la molécule est particulièrement fragile. Ainsi, il ne sera pas possible, en général, d'obtenir de l'ozone au moyen de l'arc, à moins qu'on ne puisse diminuer l'énergie mise en jeu dans l'arc sans nuire à sa stabilité. Mais ce sont là précisément des conditions qui sont réalisées en opérant avec l'arc en haute fréquence. De plus, la circulation rapide et en dépression de l'oxygène sur l'arc est aussi une circonstance très favorable dans ce sens que les chances, pour une molécule d'ozone, d'échapper aux actions destructives sont accrues. Voici quelques résultats extraits d'un travail récent accompli en collaboration avec J. Desbaillets et H. Hoefer [2].

Dans le tableau, *h* représente les pressions en mm de mercure; D, le débit d'oxygène en litres/heures; *f*, la fréquence en cycles par seconde; P, la puissance en watts; Rdt, le rendement en gr d'ozone par kwh.

On voit que la combinaison des facteurs: haute fréquence de l'arc et dépression de l'oxygène, ont fait passer le rendement de 1

h	D	*f*	P	Rdt
730	6	50	28	1,0
730	6	10^7	3,8	7,6
130	13	50	28	2,6
130	14	10^7	4	12,0

[1] Rappelons ici que la formation de l'ozone par des flux d'électrons sous des potentiels accélérateurs inférieurs à 30 volts, a été enregistrée par divers auteurs, notamment par Wansborough et Jones, *Proc. R. Soc.*, A, *27*, 530 (1930), et par L. Henry, *B. Soc. Chim. Belgique*, *40*, 339 (1931).

[2] E. Briner, J. Desbaillets et H. Hoefer, *Helv.*, *23*, 324 (1917).

(basse fréquence, pression ordinaire) à 2,6 (basse fréquence, dépression) et à 12 (haute fréquence et dépression).

Mais, malgré ces améliorations, l'arc, au point de vue rendement, est de beaucoup inférieur à l'effluve, surtout lorsque, comme on va le voir, on associe à l'effluve des conditions appropriées.

Synthèse de l'ozone au moyen de l'effluve.

L'effluveur classique, désigné du nom d'ozoneur ou ozonateur lorsqu'il est affecté à la production d'ozone, est formé d'électrodes ou armatures de large surface, appliquées sur des lames d'un diélectrique, entre lesquelles passe l'oxygène à effluver. La décharge, répartie ainsi au sein de la masse d'oxygène, sera particulièrement adaptée à la production d'ozone avec de bons rendements. Mais on peut accroître encore ces rendements en associant à l'abaissement de la pression, un facteur qui s'est montré particulièrement efficace ici, la réfrigération.

En effet, les concentrations en ozone atteintes résultant d'un régime statistique de formation et de destruction des molécules O_3, il était à prévoir que le froid contribuerait à diminuer les actions destructives. Comme actions destructives, il faut non seulement envisager l'échauffement dont il vient d'être question, mais également les actions électroniques et photochimiques. Celles-ci détruisent aussi les molécules d'ozone qu'elles sont capables de former, et cela d'autant plus activement que la concentration de ces molécules sera plus élevée. Or, contre ces actions, les molécules seront tout spécialement protégées si l'on descend jusqu'à la température de liquéfaction de l'ozone [1]. Dans ces conditions, en effet, l'ozone se condensera sur les parois de l'effluveur et sera complètement soustrait à la destruction. De là, les améliorations très notables enregistrées dans ce laboratoire [2] lors d'opérations effectuées à la température de l'oxygène liquide (— 184°) et de l'air liquide (— 192°).

[1] Pour la pression atmosphérique, cette température est de — 111,5° sous 730 mm (E. Briner et H. Biedermann, *Helv.*, *16*, 207 (1933)).

[2] E. Briner et E. Durand, *C.R. Acad.*, *145*, 272 (1907), et E. Briner et A. Pinkus, recherches inédites.

Les résultats obtenus en collaboration avec B. Susz [1] mettent en évidence les accroissements de rendement énergétique que l'on peut ainsi réaliser. Au sujet de l'évaluation de ce rendement, il y a lieu de rappeler que l'effluveur constitue en somme une capacité électrique. Dans un tel système, la puissance réellement consommée est donnée par le produit EI cos φ, de la tension, par l'intensité, et par le facteur de puissance cos φ, qui est bien inférieur à l'unité [2]. C'est pourquoi, dans nos essais, nous avons attaché une grande attention à la détermination exacte de ce facteur, lequel a été mesuré par deux méthodes: une méthode calorimétrique, en plaçant l'effluveur dans un calorimètre, et une méthode électrique, dite des trois ampèremètres; les résultats obtenus ont été très concordants, par exemple cos $\varphi = 0{,}205$ par la méthode calorimétrique et cos $\varphi = 0{,}204$ par la méthode électrique.

L'amélioration réalisée ressort d'une manière suffisamment frappante de la comparaison de deux valeurs du rendement, que nous extrayons de nos mesures: l'une, 111 grammes d'ozone au kwh, observée pour l'effluveur à la température ordinaire, l'oxygène circulant sous la pression atmosphérique; l'autre, 246 grammes au kwh, pour l'effluveur à la température de l'air liquide, l'oxygène circulant sous la pression de 200 mm. Cette pression de 200 mm correspond à un optimum dans les conditions de nos essais, car, aux pressions soit inférieures soit supérieures, les rendements ont été plus faibles.

En se fondant sur le rendement de 246 grammes au kwh on calcule que la proportion d'énergie électrique transformée en énergie chimique — sur la base de l'équation thermochimique indiquée au début de ce paragraphe — atteint 20%. Dès lors, en présence d'un tel rendement énergétique — le plus élevé que l'on ait enregistré pour l'ozone jusqu'à présent, à notre connaissance du moins — on ne peut plus dire que les proportions d'énergie électrique transformée en énergie chimique dans les synthèses opérées au moyen des décharges sont toujours très faibles.

[1] *Helv.*, *13*, 678 (1930).

[2] Dans le cas de l'arc, ainsi que nous l'avons vu, on a eu particulièrement à tenir compte de ce facteur seulement aux fréquences élevées.

CONCLUSIONS

Au cours de cet exposé et à propos des diverses synthèses étudiées, nous avons fait tout une série de remarques touchant les causes des améliorations réalisées dans le rendement énergétique de ces synthèses. Dans les conclusions de cette étude, nous croyons devoir faire ressortir, en ajoutant quelques compléments, ce qui nous paraît être d'intérêt général pour la connaissance et l'utilisation de l'action chimique des décharges électriques.

Il y a lieu, tout d'abord, de souligner un groupe de constatations, qui marquent bien le caractère du phénomène du point de vue énergétique. Selon elles, les corps engendrés par les décharges électriques peuvent aussi bien être de formation exothermique, comme l'ammoniac, que de formation endothermique, comme l'oxyde d'azote et l'ozone; l'apport d'énergie, qui est le propre de la décharge, ne doit donc pas jouer un rôle essentiel dans le résultat final de l'opération, puisque celle-ci peut, au total, ne pas comporter de fourniture d'énergie.

En réalité, il importe de distinguer trois ordres de faits dans l'action chimique des décharges électriques: 1° les processus initiaux fournissant les particules actives pour les synthèses de molécules; 2° ces synthèses à partir des particules actives; 3° les propriétés des molécules synthétisées.

1° Comme on l'a vu, les processus initiaux sont de nature variée. En voici quelques types: des dissociations de molécules en atomes (par exemple $N_2 = N + N - 162$ Cal., $O_2 = O + O - 117{,}3$ Cal., $H_2 = H + H - 103$ Cal., $CH_4 = C + 4\ H - 187$ Cal.); les atomes peuvent être portés à un niveau énergétique plus élevé, ce qui nécessite un supplément de l'énergie d'activation (par exemple, l'activation de l'oxygène $O \longrightarrow O^*$ [1] exige 46 Cal.); les molécules peuvent être aussi portées initialement à un état d'activation supérieur (par exemple, la molécule d'oxygène $O_2 = O_2^* - 37$ Cal.). Des processus de destruction d'une autre sorte conduiront à la formation de radicaux tels que C_2, CN, etc., signalés dans les synthèses de l'acide cyan-

[1] Symbole qui désigne une particule activée.

hydrique et de l'acétylène. D'autre part, sous l'action des décharges se produiront aussi des ions, par exemple O^+, N^+, O_2^+, N_2^+ reconnues dans les synthèses de l'oxyde d'azote et de l'ozone. La valeur des potentiels d'ionisation nous renseignera alors sur les quantités d'énergie à fournir, qui sont toujours très grandes. Par exemple, $N_2 = N_2^+ - 362$ Cal., ce qui correspond au potentiel d'ionisation de 15,6 volts. La présence de ces différentes particules dans les décharges a pu être mise en évidence, ainsi que nous l'avons dit, par les observations spectroscopiques.

Or ces processus initiaux étant tous fortement endothermiques, on s'explique l'intervention nécessaire des décharges électriques porteuses d'énergie, qui engendrent ces particules actives par des actions thermiques, électroniques et photochimiques.

2° Ensuite vient le deuxième acte, représenté par les synthèses des molécules, qui s'accomplissent, à partir des particules actives, par des processus exothermiques. Mais, précisément parce qu'elles sont fortement exothermiques, ces réactions ne pourront exercer leur pleine efficacité que si les rencontres des particules actives ont lieu en présence et avec la participation d'une autre molécule à l'état ordinaire ; c'est-à-dire qu'il se produira alors, entre les trois particules, des chocs dit « triples ». Selon cette conception de la cinétique chimique moderne, dont les principes doivent s'appliquer aussi aux réactions chimiques provoquées par les décharges électriques, l'énergie dégagée par la réaction doit être en effet emportée en tout ou partie, à défaut de quoi, cette énergie, restant dans la molécule formée, en causerait la redissociation. La mission de la molécule à l'état ordinaire, constituant le troisième partenaire, est alors d'absorber l'excès d'énergie, sous forme d'énergie cinétique (c'est-à-dire de chaleur), ou en s'activant pour produire à son tour une ou plusieurs particules actives, atomes ou molécules, par des processus moins endothermiques que les processus initiaux. Ainsi, par ces chaînes de réactions comportant une série de dégradations successives d'énergie, des nouvelles molécules du corps à synthétiser

prendront naissance. A ce sujet, il est parfaitement loisible d'admettre qu'un processus initial de nature électronique contribue, par la suite, à la formation de plusieurs molécules, par des réactions entre ions, puis entre molécules et atomes plus ou moins activés. Finalement, une molécule emportera le résidu d'énergie sous forme d'énergie cinétique (c'est-à-dire de chaleur). En d'autres termes, les synthèses peuvent débuter par des synthèses électroniques et se continuer par des synthèses thermiques. De toute façon, en raison de ces mécanismes, on peut s'attendre à des rendements énergétiques plus élevés que ceux que l'on calcule en se fondant uniquement sur l'énergie absorbée par les processus initiaux.

3° Les molécules une fois synthétisées, ce sont leurs propriétés qu'il s'agira de prendre en considération pour assurer leur récupération; car, comme on l'a relevé au début, ces molécules peuvent être détruites par des actions thermiques, électroniques et photochimiques, semblables à celles qui les ont engendrées.

C'est là qu'interviendront alors les conditions de travail appropriées, qui ont été décrites au cours de l'exposé. Il serait notamment inutile, voire même néfaste, de chercher à atteindre des températures élevées afin de réaliser de hautes concentrations d'équilibre des molécules endothermiques, puisque ces concentrations passent par des maxima, qui sont d'ailleurs peu élevés (5% pour l'oxyde d'azote à 3500°, $2 \cdot 10^{-5}$ pour l'ozone à 3500°). Au surplus, les températures très élevées ne sont favorables pas plus aux composés endothermiques, qui subissent la rétrogradation dont il a été question à propos de la synthèse de l'oxyde d'azote, qu'aux composés exothermiques comme l'ammoniac dont les concentrations d'équilibre sont déjà faibles aux températures modérées.

En vue d'éviter de tels gaspillages d'énergie, nous avons vu que, dans le cas de l'arc, il est nécessaire de diminuer autant que possible sa puissance sans nuire à sa stabilité. On parvient à ce résultat par différents moyens, qui ont été indiqués; les accroissements de fréquence, la circulation des gaz en dépression, l'addition, aux électrodes, de métaux à bas potentiel d'ionisation. Ces moyens, combinés ou associés à d'autres facteurs

dont l'action a été mentionnée, procureront de notables augmentations de rendement.

Dans le cas de l'ozone produit par l'effluve, c'est-à-dire à l'aide d'un type de décharge comportant une grande dilution de l'énergie, c'est, comme on l'a vu, la combinaison de la réfrigération avec la dépression de l'oxygène qui, en raison de la fragilité de la molécule d'ozone, a donné le meilleur résultat.

Il ne rentrait pas dans le cadre de cet exposé d'examiner spécialement les applications à l'échelle industrielle de l'action chimique des décharges électriques. Mais il va sans dire que l'on trouverait avantage à rechercher dans quelle mesure les procédés étudiés plus haut pourraient être mis à profit dans les installations de grande puissance. C'est ainsi que nous avons pu nous servir de l'installation semi-industrielle décrite plus haut pour réaliser la combinaison de plusieurs facteurs favorables, ce qui a permis d'obtenir de l'acide nitrique à des rendements supérieurs à ceux enregistrés dans les usines. Pourtant, dans ces essais, nous avons dû nous en tenir à une fréquence modérée (1800 cycles/seconde) faute d'un appareil producteur de courant à très haute fréquence et à puissance appropriée. Mais, dans cette direction, des réalisations industrielles sont devenues possibles puisque, actuellement, on est parvenu à construire des lampes oscillatrices à haute fréquence (10^6 cycles/seconde et plus) et de puissances de l'ordre de 1000 kw. Les champs d'investigation qui s'ouvrent ainsi ne sont donc pas dénués d'intérêt pour les milieux industriels, qui seront probablement amenés à reviser leur opinion, souvent assez sceptique, sur le sujet.

De toute façon, ainsi qu'il ressort de notre étude, c'est à une connaissance plus approfondie du mécanisme de l'action chimique des décharges électriques que l'on doit les progrès scientifiques réalisés dans ce domaine; ceux-ci attestent que les rendements énergétiques que l'on peut atteindre dans les synthèses chimiques réalisées à l'aide des décharges électriques sont loin d'être aussi faibles qu'on l'admet en général.

Décembre 1940.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève.