Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

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

Band: 13 (1931)

Artikel: Sur le maximum de concentration aux températures élevées des composés endothermiques

Autor: Briner, E. / Susz, B.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-742080

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: 07.01.2026

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

extension de la sensibilité dans la région des grandes longueurs d'onde. Entre 6000 et 7000 A., l'émission devient tout-à-fait comparable à celle d'un film de césium sur magnésium. La comparaison a pu être faite entre deux cellules au sodium ayant à peu près la même sensibilité dans un large intervalle spectral (3250–4800 A.), et présentant un maximum très accusé au voisinage de 3600 A. Le support de magnésium de l'une de ces cellules avait subi une légère oxydation sous l'action de la décharge, et le support de l'autre avait été conservé intact. Au-delà de 4800 A., la courbe de sensibilité relative au magnésium oxydé s'obtient en ajoutant aux ordonnées de la courbe du magnésium non oxydé les ordonnées d'une autre courbe présentant un maximum vers 5500 A. La différence de fréquence pour l'intervalle 3600-5500 A. (déplacement du maximum) correspond à la longueur d'onde $\lambda = 1\,\mu$, que l'on rencontre également dans le spectre d'absorption de la vapeur d'eau.

Les résultats précédents, qui doivent être interprétés très prudemment, sont d'accord avec les observations récentes de Olpin (Phys. Rev., 36, p. 251 (1930)). Ils semblent montrer que les fréquences caractéristiques du groupement O-H interviennent effectivement dans les variations de l'effet sélectif des métaux alcalins sous l'influence de l'oxygène.

E. Briner et B. Susz. — *Sur le maximum de concentration aux températures élevées des composés endothermiques.* (Calculs en collaboration avec E. Rod.) [1]

Selon la définition usuelle, un corps est dit endothermique, lorsqu'il est formé avec absorption d'énergie à partir des molécules d'éléments, par exemple:

$$N_2 + O_2 = 2NO - 43000 \text{ cal.}$$

Appliquant à la formation de ces corps les lois de la mécanique chimique relatives aux réactions réversibles, on avait

[1] Un exposé complet sur ce sujet paraîtra dans un prochain numéro du Journal de Chimie physique.

cru pouvoir conclure à l'accroissement constant de leur concentration par élévation de la température.

Or, ainsi qu'il a été établi dans diverses publications précédentes [1], dès qu'on atteint des températures suffisamment hautes, il faut considérer aussi la dissociation des molécules d'éléments en leurs atomes, par exemple:

$$N_2 \longrightarrow N + N \quad \text{et} \quad O_2 \longrightarrow O + O\,.$$

Dès lors, il faut compter également avec la formation des corps dits endothermiques à partir des atomes. Mais, comme on l'a relevé, les réactions à partir des atomes sont fortement exothermiques, par exemple:

$$N + O = NO + 148.500 \text{ cal.}$$

et, de ce fait, la concentration des corps dits endothermiques devra diminuer avec la température croissante. La superposition des processus endothermiques et des processus exothermiques impliquera donc l'existence d'un maximum de la concentration des corps endothermiques.

Dans les mémoires précédents une marche avait été esquissée pour le calcul de ce maximum. Mais alors les valeurs de la chaleur de dissociation des molécules d'éléments, valeurs nécessaires pour le calcul, n'étaient pas connues d'une manière suffisamment exacte. Depuis, par l'emploi de méthodes nouvelles, notamment de méthodes spectroscopiques, ces données ont été établies avec une précision suffisante pour que nous puissions reprendre notre étude.

Nous avons spécialement considéré les formations de l'ozone et de l'oxyde d'azote en raison de l'intérêt présenté par ces deux corps. Ils se produisent à partir d'éléments usuels, l'oxygène et l'azote, constituants de notre atmosphère. De plus, tous deux peuvent être préparés au moyen des décharges électriques et il est utile de connaître, pour le mécanisme de l'action chimique de ces décharges, la part qui revient dans leur forma-

[1] Briner, E., C. R., t. 155, p. 1149 (1912) et t. 157, p. 281 (1913); Archives Genève, t. 35, p. 82 et t. 36, p. 288 (1913); Journal de Chimie physique, t. 12, p. 109 (1914) et t. 13, p. 465 (1915).

tion aux effets thermiques. Pour les chaleurs de formation des molécules d'oxygène et d'azote à partir des éléments, nous avons utilisé les valeurs suivantes [1]:

$$O + O = O_2 + 130.000 \text{ cal.} \qquad N + N = N_2 + 210.000 \text{ cal.}$$

Par application de la règle de Hess, on trouve les chaleurs de formation de l'ozone et de l'oxyde d'azote à partir des atomes:

$$O + O + O = O_3 + 161.000 \text{ cal.} \quad N + O = NO + 148.500 \text{ cal.}$$

Comme on le voit, ces réactions sont fortement exothermiques. Ainsi les corps dits endothermiques ne sont endothermiques que parce que l'on a considéré leur formation à partir des molécules.

Maximum de concentration de l'ozone. — Considérons la réaction entre les molécules d'oxygène et les molécules d'ozone. On a, pour la tonalité thermique de décomposition de l'ozone en molécules d'oxygène, l'équation thermochimique

$$2O_3 = 3O_2 + 68.000 \text{ cal.}$$

La constante d'équilibre de cette réaction est donnée en fonction des concentrations par:

$$K = \frac{C^2_{O_3}}{C^3_{O_2}}$$

ou en fonction des pressions, qui sont proportionnelles aux concentrations, par:

$$K_1 = \frac{P^2_{O_3}}{P^3_{O_2}}$$

[1] Ce sont des valeurs moyennes relevées dans divers mémoires traitant ce sujet; la bibliographie en sera donnée dans un article plus détaillé destiné à paraître dans le Journal de Chimie physique.

La variation de la constante d'équilibre est donnée par la relation de van't Hoff :

$$\frac{d\ ln\ K_1}{dT} = \frac{Q}{RT_2}\ ^{1}$$

ce qui implique un accroissement continu de la concentration de l'ozone par élévation de température.

Pour le calcul, on a recours à l'équation approchée proposée par Nernst pour l'étude des équilibres en phases gazeuses. Cette équation a été tirée par Nernst de son théorème qui, comme on sait, a permis de remplacer la constante d'intégration de l'équation de van't Hoff, par les constantes chimiques dites conventionnelles. Dans le cas de la formation de l'ozone à partir des molécules O_2, elle prend la forme:

$$\log K_1 = -\frac{68.000}{4,57\ T} - 1,75 \log T - 2,6$$

Faisant intervenir alors les dissociations des molécules d'ozone et d'oxygène, on a l'équilibre :

$$2O \rightleftarrows O_2\ , \qquad K_2 = \frac{P_O^2}{P_{O_2}}$$

qui conduit à envisager la formation de l'ozone par les deux processus:

$$3O \rightleftarrows O_3\ , \quad K_3 = \frac{P_O^3}{P_{O_3}} \quad \text{et} \quad O_2 + O \rightleftarrows O_3\ , \quad K_4 = \frac{P_{O_2} P_O}{P_{O_3}}$$

Mais les quatre relations donnant les constantes K ne sont pas indépendantes, car ces constantes sont reliées par les deux expressions:

$$K_1 = \frac{K_2^3}{K_3^2} \quad \text{et} \quad K_4 = \frac{K_3}{K_2}$$

Il faut donc faire choix de deux de ces constantes; nous avons retenu K_2 et K_3 dont les valeurs ont été exprimées en fonction

[1] Pour le calcul exact il faut tenir compte de la variation de la tonalité thermique Q avec la température.

de T par deux équations approchées de Nernst de la forme indiquée plus haut, équations que, pour abréger, nous représenterons ici par:

$$K_2 = f_2(T) \quad (1) \qquad\qquad K_3 = f_3(T) \; . \quad (2)$$

Dans ces relations figure la constante chimique conventionnelle de l'oxygène atomique. Or, cette constante n'est pas connue, pas plus que celle de l'azote atomique dont on a besoin pour le problème suivant. Les constantes chimiques conventionnelles de l'oxygène et de l'azote atomique ont été évaluées d'après une règle approximative [1] les fixant à la moitié de la constante des éléments à l'état moléculaire. Du fait de cette approximation, il subsiste une certaine imprécision sur les valeurs absolues des résultats obtenus. Mais leur valeur relative est suffisamment exacte pour nous orienter sur le sens et la mesure dans lesquels évoluent les équilibres sous l'effet des facteurs (température, pression et composition) qui les influencent.

Pour résoudre le problème qui comporte les trois inconnues P_O, P_{O_2}, P_{O_3}, il faut encore une troisième relation; celle-ci s'écrit en posant la pression totale (égale à la pression atmosphérique dans nos calculs) égale à la somme des pressions partielles:

$$P_O + P_{O_2} + P_{O_2} = 1 \; . \quad (3)$$

Par élimination des pressions partielles de l'oxygène atomique et moléculaire, les relations 1, 2 et 3 fourniront, théoriquement du moins, le moyen d'exprimer la pression partielle de l'ozone en fonction de la température par une relation:

$$P_{O_3} = \varphi(T) \; .$$

[1] EUCKEN, Lehrb. der Chem. Physik, p. 288 (1930). Par ex. EGGERT, Lehrb. der Phys. Chemie, 2me édit., p. 297, étudie l'équilibre $I_2 \rightleftarrows 2I$ et déduit pour la constante chimique de I, la valeur expérimentale 2,05 en se servant pour la constante chimique de I_2 de la valeur 3,9.

Ce résultat atteint, le maximum de la pression partielle se trouvera en posant la condition du maximum:

$$\frac{d\varphi(T)}{dT} = 0$$

Mais un tel calcul serait difficile pour ne pas dire impossible. Nous avons eu recours alors à la résolution numérique des trois équations, par approximations successives. On obtient de cette manière etpour diverses températures les valeurs des trois pressions P_O, P_{O_2}, P_{O_3}, qui satisfont simultanément aux trois équations. Nous avons reconnu ainsi l'existence d'un maximum [1] et établi sa valeur que l'on trouvera ci-dessous avec les valeurs de P_{O_3} correspondant aux températures inférieures et supérieures.

T	3000°	3500°	3750°	4000°
P_{O_3}	$1{,}45 \times 10^{-7}$	$2{,}53 \times 10^{-7}$	$2{,}76 \times 10^{-7}$	$2{,}52 \times 10^{-7}$

On relèvera spécialement la concentration maximum très faible de l'ozone. Dans le mode de production de ce corps au moyen d'effluves, on peut atteindre; dans des conditions déterminées, des concentrations dépassant 15 %, il faut en conclure que dans la formation de l'ozone par ce moyen les actions thermiques interviennent pour une part très faible. L'ozone se forme surtout par des actions d'ordre électronique, et pour une certaine part, probablement assez faible, par des actions photochimiques.

Maximum de concentration de l'oxyde d'azote. — Le mélange azote-oxygène est beaucoup plus compliqué à étudier en raison des multiples équilibres qui peuvent s'y produire, lorsqu'on le porte à des températures de plus en plus élevées. On peut

[1] Deux autres auteurs, RIESENFELD et BEJA (Zeitschr f. anorg. Ch., t. 133, p. 245 (1924); Med. Akad. Nobelinstitut, Stockholm, t. 6, N° 7 (1925)), sont parvenus à une valeur voisine. Mais ils ne semblent pas avoir eu connaissance de nos publications antérieures sur le maximum de concentration qui caractérise tous les corps dits endothermiques. Ils obtiennent un maximum pour l'ozone en corrigeant simplement la pression partielle des molécules d'oxygène, pour tenir compte de la dissociation de ces molécules en atomes.

simplifier le problème en se bornant à considérer les équilibres simultanés mettant en œuvre l'azote moléculaire et atomique, l'oxygène moléculaire et atomique et l'oxyde d'azote. Pour les autres corps possibles: O_3, N_2O, N_2O_3, NO_2, N_2O_4, N_2O_5, on remarquera en effet que leurs concentrations doivent être très faibles vis-à-vis de celles de NO dans les régions de températures où se manifeste le maximum de concentration pour ce dernier corps. On se trouve dès lors en présence de cinq inconnues: P_{O_2}, P_O, P_{N_2}, P_N et P_{NO}, pour le calcul desquelles on dispose de trois équations d'équilibre. Une quatrième équation est donnée par la condition:

$$P_{O_2} + P_O + P_{N_2} + P_N + P_{NO} = \text{pression totale.}$$

Une cinquième équation est fournie par la composition du mélange initial; par exemple pour le mélange équimoléculaire, on a:

$$P_{N_2} + \tfrac{1}{2} P_N = P_{N_2} + \tfrac{1}{2} P_N ,$$

pour l'air:

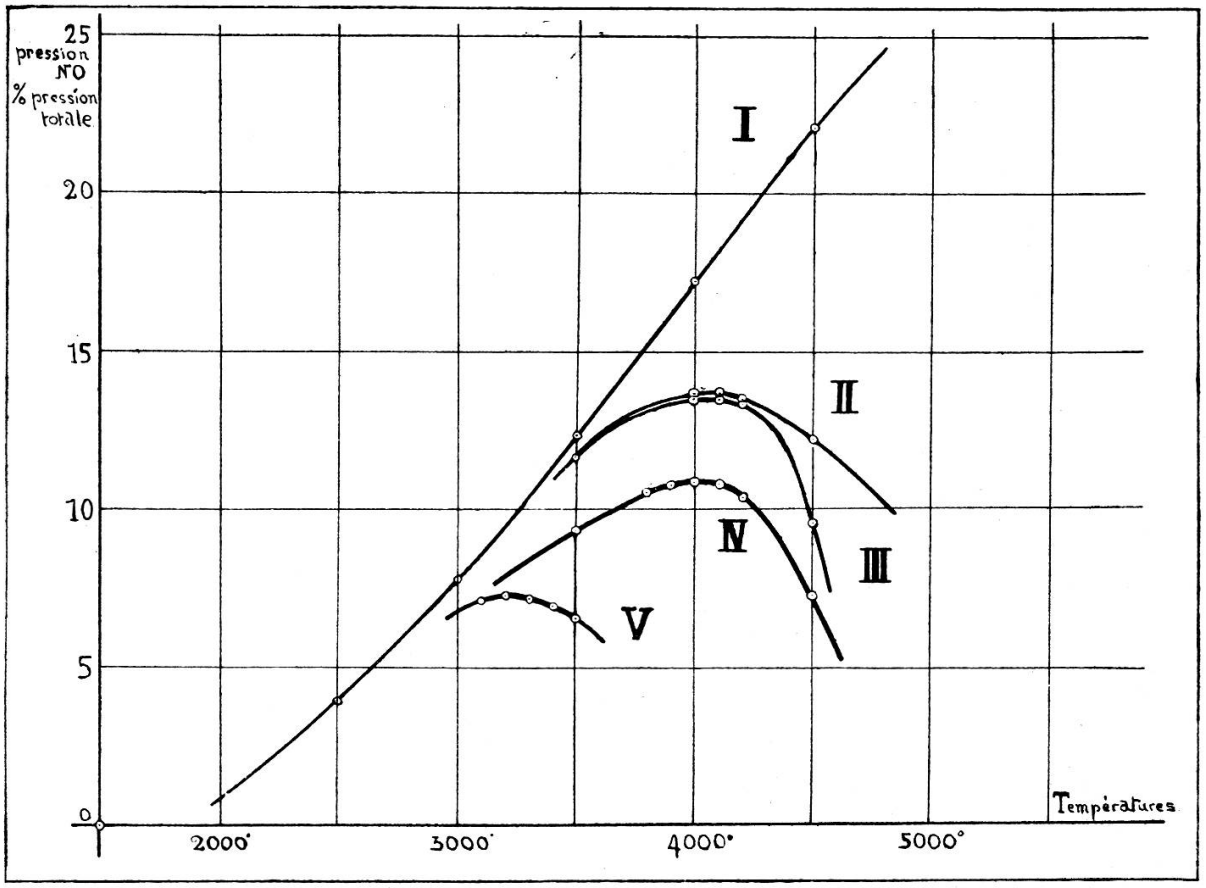
$$P_{N_2} + \tfrac{1}{2} P_N = 4 (P_{O_2} + \tfrac{1}{2} P_O) .$$

Les résultats obtenus par la résolution numérique de ces équations sont exprimés par les courbes de la figure tracées en portant en abscisses, les températures absolues, en ordonnées, les pressions de NO exprimées en % de la pression totale. La courbe I représente les pressions de NO calculées sans faire intervenir la dissociation des molécules N_2 et O_2 en atomes.

Cette courbe fait ressortir l'accroissement constant de la concentration de NO par élévation de température. C'est par un calcul incomplet de ce genre qu'ont été obtenus par divers auteurs, les concentrations de NO jusqu'à des températures de 10.000° et plus[1]. En considérant les autres courbes établies en

[1] C'est ainsi que l'on trouve dans l'ouvrage bien connu: Enzyclopedie der techn. Chemie, à l'article Salpetersäure, t. 9, p. 641, 1921, une table donnant les concentrations de NO calculées par cette méthode, jusqu'à 9150°, température pour laquelle on indique la concentration 25 %. Ces chiffres sont d'ailleurs erronés car le calcul est fondé sur des valeurs expérimentales trop faibles des concentrations d'équilibres de NO telles qu'on peut les déterminer aux températures accessibles aux mesures directes (Briner, Boner et Rothen, J. Ch. phys., t. 23, p. 88 (1926)).

tenant compte de la dissociation des molécules N_2 et O_2, on voit combien une telle extrapolation était peu justifiée puisque pour le mélange équimoléculaire d'azote et d'oxygène qui réalise la composition optimum, la concentration maximum, 13,64 %, est atteinte à 4000° (courbe III). Pour l'air (courbe IV) le maximum de concentration, 10,9 %, est atteint à peu près à la même température. On notera particulièrement l'influence exercée par un changement de pression totale, changement



dont le sens pouvait d'ailleurs être prévu: en abaissant la pression totale à $^1/_{100}$ d'atmosphère (courbe V), la température du maximum pour le mélange équimoléculaire d'azote et d'oxygène passe de 4000 à 3200° et la concentration du maximum tombe de 13,6 à 7,4 %. La courbe II se rapporte aux calculs effectués en négligeant la pression de l'azote atomique, ce qui est légitime jusqu'à une certaine température, puisque la dissociation d'azote moléculaire est très faible vis-à-vis de celle de l'oxygène moléculaire. Nous donnons

ci-dessous les compositions du système azote et oxygène au maximum de concentration de NO:

	T	P_{NO} %	P_{O_2} %	P_{N_2} %	P_O %	P_N %
Mélange équimoléculaire .	4000°	13,6	27,8	37,9	20,8	0,16
Air.	4000°	10,9	10,2	66,0	12,6	0,21

Les décharges électriques sous forme d'arcs jaillissant dans un mélange équimoléculaire d'azote et d'oxygène sous des conditions spéciales, notamment sous pression réduite, donnent des concentrations supérieures à celles du maximum. Ainsi, comme c'est le cas pour l'ozone, la formation de l'oxyde d'azote par les décharges ne peut être due uniquement à des actions thermiques, les actions électroniques y jouent aussi un rôle important. Cependant la part qui revient aux actions thermiques, principalement lorsqu'on se sert des arcs très chauds, est beaucoup plus grande que pour l'ozone produit au moyen de l'effluve.

Il y a lieu de remarquer que les températures correspondant au maximum de concentration de l'oxyde d'azote, températures qui diminuent d'ailleurs en même temps que la pression, sont bien inférieures à celles à partir desquelles on doit tenir compte de l'ionisation de l'azote et de l'oxygène atomiques. D'après les potentiels d'ionisation de ces deux éléments (respectivement 14,5 et 13,6 volts) leur ionisation ne peut guère commencer à devenir appréciable, à la pression atmosphérique, qu'au dessus de 10.000° tandis que pour les éléments alcalins et alcalino-terreux (potentiels d'ionisation de 4 à 7 volts) l'ionisation atteint déjà quelque dixième de % à la pression atmosphérique à des températures de l'ordre de 3000 à 4000° [1].

D'un point de vue général, l'existence du maximum de concentration des corps endothermiques exclut la possibilité d'accumulation à de fortes concentrations (dans les régions très chaudes, intérieur des astres) de corps complexes endothermiques, comme l'avait proposé autrefois Arrhénius pour expliquer la production et l'entretien de la chaleur solaire.

[1] Voir sur ce sujet: EGGERT, Phys. Zeitsch., t. 20, p. 570 (1919); SAHA, Phil. Magaz., 1920 et 1921, Zeitsch. f. Phys., t. 6, p. 40 (1921); TIERCY, Arch. Gen., t. 9, p. 87 (1927).