

|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Zeitschrift:</b> | Helvetica Physica Acta  |
| <b>Band:</b>        | 9 (1936)  |
| <b>Heft:</b>        | VII   |
| <b>Artikel:</b>     | Sur les améliorations de rendement réalisées dans la fixation de l'azote sous forme d'oxyde par l'arc à haute fréquence jaillissant dans le milieu gazeux en dépression |
| <b>Autor:</b>       | Briner, E. / Siegrist, B. / Paillard, H.  |
| <b>DOI:</b>         | <a href="https://doi.org/10.5169/seals-110644">https://doi.org/10.5169/seals-110644</a>   |

#### 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:** 23.02.2026

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

**Sur les améliorations de rendement réalisées dans la fixation  
de l'azote sous forme d'oxyde par l'arc à haute fréquence  
jaillissant dans le milieu gazeux en dépression**

par E. Briner, B. Siegrist et H. Paillard.

(16. VII. 36.)

On sait l'importante contribution apportée par les Professeurs Ph.-A. GUYE et Ch.-Eug. GUYE à la réalisation industrielle de la synthèse de l'acide nitrique par le procédé à l'arc<sup>1)</sup>. Depuis 1914, les divers modes d'application technique de ce procédé ont subi une régression du fait du grand succès remporté par la synthèse industrielle de l'ammoniac et l'oxydation de ce corps en acide nitrique. En effet, cette dernière méthode fournit actuellement de l'acide nitrique à un prix de revient notablement plus bas; mais sa supériorité résulte surtout du faible rendement énergétique atteint jusqu'ici avec le procédé à l'arc, l'énergie portée sur la formation de l'oxyde d'azote constituant à peine le 3% de l'énergie totale mise en œuvre. Cela étant, il est bien permis d'espérer, pour l'avenir, en des améliorations qui rendront au procédé auquel plusieurs savants (BIRKELAND, EYDE, Moszicki et d'autres à côté de Ph.-A. GUYE et de Ch.-E. GUYE) ont attaché leur nom, la place qui lui est due. De tels progrès exigent cependant des études scientifiques nouvelles; celles-ci ont été rendues possibles par la connaissance plus approfondie du problème de l'action chimique des décharges électriques et par les perfectionnements apportés aux méthodes d'investigation.

<sup>1)</sup> Consulter sur ce sujet, dans l'ouvrage « Principes et applications de l'Electrochimie », par O. DONY-HÉNAULT, H. GALL et Ph.-A. GUYE, Paris 1914, la partie intitulée « L'acide nitrique synthétique par combustion électrique de l'azote », due à la plume de l'éminent et regretté professeur Ph.-A. GUYE; elle résume l'état de la question en 1914. Signalons aussi les nombreux travaux de Ch.-E. GUYE sur l'arc électrique et sa stabilisation, qui ont apporté des données utiles au problème (voir notamment Ch.-E. GUYE, Revue scientifique, 1909; Actes de la Société helvétique des Sciences naturelles, 91, Ch.-E. GUYE et L. ZEBRIKOFF, Arch. des Sciences phys. et naturelles, 1907; Ch.-E. GUYE et A. BRON, Arch. des Sciences phys. et naturelles, 1908).

A la suite de travaux théoriques et expérimentaux<sup>1)</sup>, il est apparu que des accroissements de rendement marqués peuvent être obtenus en agissant sur le régime de la décharge, de telle façon que ce régime s'écarte de celui qui caractérise les arcs très chauds.

Du point de vue thermique, qui ne représente qu'un aspect partiel du problème, il faut prendre en considération l'existence du maximum de concentration d'équilibre par lequel passe l'oxyde d'azote lorsqu'on élève la température. Ce maximum résulte<sup>2)</sup> du fait que la molécule d'oxyde d'azote, endothermique à partir des molécules N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, est fortement exothermique à partir des atomes N et O; il a pu être évalué<sup>3)</sup> en se servant, pour le calcul des équilibres chimiques dans les systèmes azote-oxygène, des données thermodynamiques établies récemment par voie optique<sup>4)</sup>, notamment des chaleurs de formation des molécules N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> à partir des atomes.

On a trouvé, par exemple, que la concentration maximum en oxyde d'azote, que l'on peut obtenir en chauffant l'air à la pression atmosphérique, est de 4,7%, et qu'elle est atteinte à 3500° environ. Remarquons en passant que cette concentration, relativement faible, est bien inférieure à celles que faisaient prévoir des extrapolations basées sur un accroissement continu de la teneur en NO avec l'élévation de température. Or, aux températures de l'ordre de 3500°, qui peuvent d'ailleurs être largement dépassées dans l'arc<sup>5)</sup>, automatiquement et immédiatement la concentration des molécules NO sera ramenée à la concentration d'équilibre, que ces molécules soient de formation thermique ou électronique. Au sujet de la production de l'oxyde d'azote par ce dernier mode, c'est-à-dire par choc électronique, il convient de rappeler qu'elle a été prouvée par divers expérimentateurs<sup>6)</sup> et qu'elle peut être abondante dans la décharge électrique jaillissant

<sup>1)</sup> Voir la série de mémoires publiés ces dernières années dans les *Helv. Ch. Acta* par les collaborateurs du Laboratoire de chimie technique, théorique et d'Electrochimie, de Genève, sous le titre général « Recherches sur l'action chimique des décharges électriques ».

<sup>2)</sup> E. BRINER, C.R., **155**, 1149 (1912); *Jl. Chim. Phys.* **12**, 109 (1914).

<sup>3)</sup> E. BRINER et B. SUSZ, *H.C.A.*, **18**, 1468 (1935).

<sup>4)</sup> Voir, sur ce sujet, les articles « Spektralphysik und Thermodynamik », par ZEISE (*Z. Elektrochimie*, **39**, 758 (1933); *ibid.* 895; *ibid.* **40**, 662 et 885 (1934)).

<sup>5)</sup> Ainsi von ENGEL et STENBECK (*Naturwiss.*, **19**, 212 (1931) et *Elektrische Gasentladungen*, Berlin 1934, **2**, 144 et 167), en se servant de procédés d'investigation modernes, ont mesuré dans les arcs des températures de 4000° à 5000° et au-dessus.

<sup>6)</sup> Notamment par SCHWAB et LOEB (*Z. phys. Chem.*, **114**, 23 (1925); par BUSSE et DANIELS (*Jl. Am. Chem. Soc.*, **50**, 3271 (1928) et par J.-A. HENRY, *B. Soc. Chim. Belgique*, **40**, 371 (1931).

sous certaines conditions. En utilisant un arc très chaud, on perdra naturellement le bénéfice de cet apport en molécules NO.

D'autre part, avec un appareillage travaillant selon une marche donnée, l'élévation de température de l'arc provoquera une intensification de la rétrogradation en azote et oxygène que subit toujours l'oxyde d'azote lorsque le système gazeux passe des zones chaudes aux températures (inférieures à 1000°) auxquelles NO est stabilisé.

Ainsi, pour ces diverses raisons, les arcs très chauds, qui résultent de fortes concentrations d'énergie, ne sont pas à recommander si l'on vise à une amélioration notable du rendement énergétique de production de l'oxyde d'azote par les décharges; les considérations qui viennent d'être exposées conduisent au contraire à opérer avec des arcs dans lesquels la densité d'énergie sera diminuée. Mais on est évidemment limité dans cette voie par la stabilité de l'arc, dont l'entretien exige toujours un minimum d'énergie. Le problème se trouve donc ramené à trouver les conditions qui permettent d'abaisser l'énergie dépensée dans l'arc sans nuire à la stabilité de ce dernier.

Pour atteindre ce but, plusieurs procédés peuvent être mis en œuvre. Un premier moyen consiste à additionner aux électrodes des métaux à bas potentiel d'ionisation<sup>1)</sup>. De telles additions, tout spécialement celles du lithium et du baryum, ont pour résultat, non seulement d'abaisser la tension de l'arc — conséquence d'une meilleure ionisation —, mais aussi d'élever la concentration de l'oxyde d'azote formé — conséquence d'une diminution de la densité d'énergie entraînant un abaissement de température.

On peut, en second lieu, réaliser des améliorations très marquées de rendement en augmentant la fréquence du courant alimentant l'arc<sup>2)</sup>. Cette augmentation, pour diverses raisons exposées dans les mémoires cités, a pour effet de diminuer la tension de l'arc et de rendre possible sa stabilisation à des puissances beaucoup plus faibles qu'aux basses fréquences. En outre, aux fréquences élevées et aux faibles puissances, on a reconnu un changement dans le régime de l'arc, qui tend à passer au régime d'effluve.

On a eu recours aussi à la mise en dépression des mélanges gazeux traversés par l'arc. Celle-ci, en abaissant la tension, diminue la puissance minimum requise pour le maintien de la

<sup>1)</sup> Voir sur ce sujet notamment E. BRINER, CH.-H. WAKKER, H. PAILLARD et G. CARRISSON, Helv. **19**, 308 (1936) et thèse CH.-H. WAKKER, Genève 1932.

<sup>2)</sup> B. SIEGRIST, CH.-H. WAKKER et E. BRINER, Helv. **19**, 287 (1936); CH.-H. WAKKER et E. BRINER, Helv. **19**, 320 (1936); thèse SIEGRIST, Genève, 1936.

décharge. Il est bien connu depuis longtemps d'ailleurs<sup>1)</sup> que les proportions d'azote fixé en oxyde par les décharges sont notablement accrues si l'on opère à des pressions inférieures à la pression atmosphérique. Jusqu'à quel point l'association des fréquences élevées et de la dépression du mélange gazeux peut-elle conduire à des améliorations de rendement. C'est là l'objectif des recherches dont nous donnons les résultats ci-après.

Dans nos essais, nous avons utilisé les méthodes de travail et l'appareillage décrits dans les publications précédentes<sup>2)</sup>. Nous nous bornerons donc à rappeler ici brièvement le mode d'obtention des grandeurs qui figurent dans les tableaux résumant nos résultats.

Le rendement énergétique de production de l'oxyde d'azote, qui est la grandeur essentielle que nous nous sommes proposé de déterminer, a été calculé par la formule:

$$Rdt = \frac{C \cdot d \cdot 63 \cdot 1000}{100 \cdot 22,4 \cdot P} \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{H}{760}, \text{ dans laquelle:}$$

$Rdt$  est le rendement énergétique, exprimé en grammes d'acide nitrique au kwh, selon l'usage établi dans les études portant sur ce problème.

$C$  est la concentration procentuelle, en volume, de l'oxyde d'azote; elle résulte de l'analyse chimique des gaz sortant du four.

$d$  est le débit, en litres/heure, mesuré à l'aide d'un anémomètre, à la pression  $H^3)$  (en millimètres de mercure) et à la température ordinaire; pour tous les essais, ce débit est resté compris entre 21 et 22 litres.

$T$  est la température absolue des gaz soumis à l'analyse.

63 est le poids moléculaire de  $\text{HNO}_3$ .

22,4 est le volume d'une molécule-gramme à  $0^\circ$  et 760 mm.

Quant à la puissance  $P$ , elle est déduite de l'intensité  $I$  de l'arc de la tension  $E$  aux bornes du four, et du facteur de puissance ( $\cos\varphi$ ), par la formule bien connue:

$$P = E \cdot I \cdot \cos \varphi.$$

Le courant  $I$  est mesuré directement au moyen d'un ampèremètre à fil chaud ou d'un instrument à thermocouple.

En basse fréquence, la tension  $E$  est déterminée par un voltmètre électrostatique. En haute fréquence, elle est mesurée par la déviation du rayon (formé par le flux d'électrons) dans un oscillographe cathodique modèle Cossor branché sur l'arc par l'intermédiaire d'un diviseur de tension capacitif. On trouve la valeur cherchée de la tension sur la courbe d'étalonnage de l'oscillographe, établie à basse fréquence. A titre de vérification, on a constaté qu'un voltmètre à tube électronique donnait des indications correspondant très bien à celles fournies par l'oscillographe.

Le facteur de puissance en basse fréquence est voisin de 1, comme l'ont montré diverses mesures oscillographiques et calorimétriques<sup>4)</sup>. Pour le déterminer en haute fréquence, nous avons branché, par l'intermédiaire d'un diviseur de

<sup>1)</sup> Voir notamment E. BRINER et DURAND, C.R., **145**, 248 (1907); Jl. Chim. Phys., **7**, 1, 1909; HABER et KÖNIG, Z. Elektrochem., **13**, 724 (1907); COLLIN et TARTAR, Jl. Phys. Chem., **31**, 1539 (1927).

<sup>2)</sup> B. SIEGRIST, CH.-H. WAKKER et E. BRINER, loc. cit.; B. SIEGRIST, thèse Genève, 1936.

<sup>3)</sup> Cette pression est voisine de la pression atmosphérique, c'est la pression du gaz avant son admission dans le four, c'est-à-dire avant sa mise en dépression.

<sup>4)</sup> E. BRINER et CH.-H. WAKKER, Helv. **15**, 959 (1932); CH.-H. WAKKER, thèse Genève, 1932.

tension, une des paires de plaques de l'oscillographe sur les bornes du transformateur alimentant l'arc; l'autre paire est reliée à un condensateur qui est en série avec l'arc et qui produit ainsi une chute de tension proportionnelle au courant. On enregistre alors, sur l'écran, une courbe elliptique dont la surface est proportionnelle à la puissance réelle fournie par le transformateur. Le produit des déviations maxima du rayon dans les deux directions est proportionnel à la puissance apparente aux bornes du transformateur. Quant à la tension de l'arc, l'intensité étant la même, on l'obtiendra en retranchant vectoriellement, de la tension aux bornes du transformateur, la chute de tension du condensateur.

Par cette méthode, le facteur de puissance, pour la fréquence  $10^6$ , a été trouvé égal à 1. Ce n'est qu'au-dessus de cette fréquence qu'on a enregistré des valeurs notablement inférieures pour ce facteur.

Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants; outre les grandeurs signalées plus haut, y figure la pression  $h$  (en mm. de mercure) du gaz circulant dans le four. Dans les tableaux de I à IV, ce gaz est l'air.

Tableau I.

Fréquence: 50 cycles.

|     |       |       |      |      |
|-----|-------|-------|------|------|
| h   | 732   | 210,5 | 117  | 57,5 |
| E   | 700   | 510   | 450  | 440  |
| I   | 135   | 135   | 135  | 95   |
| P   | 89,8  | 65,4  | 57,7 | 39,7 |
| C   | 1,92  | 2,12  | 2,32 | 3,27 |
| Rdt | 11,55 | 18,0  | 22,3 | 44,9 |

Tableau II.

Fréquence: 1800 cycles.

|     |       |      |      |      |
|-----|-------|------|------|------|
| h   | 734,5 | 216  | 103  | 60,5 |
| E   | 530   | 470  | 420  | 430  |
| I   | 135   | 135  | 135  | 135  |
| P   | 68    | 60,3 | 54   | 55   |
| C   | 1,74  |      | 2,15 | 3,0  |
| Rdt | 14,3  |      | 23,8 | 29,0 |

Tableau III.

Fréquence:  $10^6$  cycles.

|     |      |       |       |      |
|-----|------|-------|-------|------|
| h   | 728  | 214,5 | 117,5 | 66,5 |
| E   | 548  | 320   | 268   | 273  |
| I   | 98   | 135   | 134   | 143  |
| P   | 53,6 | 43,2  | 36    | 39   |
| C   | 1,89 | 2,81  | 2,32  | 3,13 |
| Rdt | 19,4 | 34,5  | 35    | 44,3 |

Tableau IV.

Fréquence:  $10^7$  cycles.

|     |      |      |       |      |      |      |
|-----|------|------|-------|------|------|------|
| h   | 732  | 283  | 109,3 | 45,3 | 729  | 68,5 |
| E   | 118  | 88   | 84    | 106  | 145  | 78   |
| I   | 130  | 135  | 135   | 140  | 55   | 63   |
| P   | 12,3 | 10   | 9     | 13   | 4,5  | 1,7  |
| C   | 1,86 | 1,98 | 2,24  | 3,1  | 1,84 | 2,45 |
| Rdt | 83,8 | 105  | 125,5 | 87   | 217  | >500 |

Nous tirons de ces résultats les quelques remarques suivantes:

D'une façon générale, la dépression entraîne une diminution de la tension et par conséquent un abaissement de la puissance de l'arc. Cependant, aux faibles pressions, on a observé que la tension a une tendance à augmenter, ce qui est probablement dû à un changement du régime de la décharge (changement du genre de celui dont il a été question plus haut à propos de l'influence exercée par les fréquences élevées).

L'élévation notable des concentrations avec la dépression est attribuable à l'accroissement de la vitesse de circulation des gaz dans l'arc, d'où résultent un refroidissement plus intense et une rétrogradation moins marquée de l'oxyde d'azote. On relèvera en outre que les concentrations atteintes pour une même pression ne dépendent pas de la puissance. Ainsi, aux pressions de 100 mm. environ, quelle que soit la puissance, les concentrations se maintiennent à des valeurs comprises entre 2,1 et 2,3. Une constatation semblable a été faite dans un travail précédent<sup>1)</sup> à propos de l'effet dû aux fréquences élevées. Il faut donc en conclure que l'énergie nécessitée pour la production de l'oxyde d'azote par la décharge est relativement faible par rapport à celle qui est dépensée dans l'arc; celui-ci, une fois stabilisé, toute l'énergie en surplus est inefficace pour cette production.

La résultante de ces diverses actions est que, d'une façon générale, le rendement augmente avec la diminution de pression. A ce sujet, on relèvera, dans le tableau relatif aux fréquence 10<sup>7</sup>, les valeurs particulièrement élevées du rendement enregistrées aux faibles puissances. A la pression ordinaire, pour la puissance la plus faible (4,5 watts) compatible avec un arc stable, le rendement a été de 207. En abaissant la pression à 68 mm., il a été possible de réduire encore la puissance à 1,7 watts. De ce fait, le rendement a été porté à des valeurs que nous considérons comme supérieures à 500 grammes. Nous ne croyons pas devoir faire figurer, dans le tableau, la valeur 760 résultant de nos mesures, car les très petites puissances mises en jeu dans ces conditions ne peuvent être mesurées qu'avec une approximation relativement faible.

Il nous a paru intéressant de faire, à la fréquence 10<sup>7</sup> cycles, quelques essais (résultats tableau V) avec un mélange suroxygéné

Tableau V.

Fréquence: 10<sup>7</sup> cycles; mélange 50% O<sub>2</sub>—50% N<sub>2</sub>.

| h     | E  | I   | P   | C%  | Rdt   |
|-------|----|-----|-----|-----|-------|
| 109,5 | 89 | 135 | 8,7 | 2,3 | 142,5 |
| 71,5  | 96 | 72  | 1,5 | 2   | >500  |

<sup>1)</sup> SIEGRIST, WAKKER et BRINER, loc. cit. p. 307.

en dépression, la suroxygénéation de l'air ayant été souvent utilisée par les expérimentateurs pour améliorer les concentrations de NO<sup>1</sup>).

Le mélange a été préparé dans un gazomètre d'où il a été dirigé dans le four.

On voit qu'à la pression de 100 mm. environ, un accroissement de rendement a été noté par rapport à l'air, mais cet accroissement est bien inférieur à celui que l'on réalise dans les arcs très chauds, dans lesquels prédominent les actions thermiques.

A la pression de 71 mm., on a pu maintenir un arc stable à la très faible puissance de 1,5 watts; le rendement atteint a dépassé 500.

Les résultats de ces recherches sont conformes aux conclusions qui découlent des considérations énoncées au début de ce mémoire:

Dans la synthèse de l'oxyde d'azote par l'arc, des accroissements très marqués de rendement peuvent être réalisés en ayant recours à l'action combinée des hautes fréquences du courant alimentant l'arc et de la mise en dépression du mélange gazeux circulant dans le four. Dans ces conditions, il est possible de diminuer très fortement la puissance de l'arc tout en maintenant sa stabilité, et c'est dans ce fait que réside, en définitive, la cause des améliorations de rendement.

Les rendements de 200 grammes et plus d'acide nitrique au kwh, qui ont été obtenus dans nos recherches, sont bien supérieurs à ceux réalisés dans les fours industriels. Cependant, nos résultats nous paraissent présenter surtout un intérêt scientifique; les conditions dans lesquelles ils ont été obtenus nous semblent en effet, pour le moment du moins, s'éloigner passablement des possibilités de réalisation à l'échelle industrielle<sup>2</sup>). Ils montrent toutefois la voie qui pourrait conduire à certains progrès dans le problème étudié ici.

<sup>1)</sup> Voir BRINER et DURAND; HABER et KÖNIG; COLLIN et TARTAR, loc. cit. Pour la formation thermique de l'oxyde d'azote, le calcul fait prévoir (PH. GUYE, loc. cit. p. 599) des accroissements de concentration de 25 à 30%, qui ont été effectivement réalisées dans les arcs très chauds utilisés dans l'industrie. Dans un four SCHÖNHERR de 10 kw. (E. BRINER, CH.-H. WAKKER, H. PAILLARD et G. CARRISSON, Helv. **19**, 308 (1936) l'amélioration du rendement en passant de l'air au mélange équimoléculaire azote-oxygène a été de 30%.

<sup>2)</sup> Nous croyons néanmoins devoir signaler ici les accroissements de rendements (supérieurs à 30%) qui ont pu être enregistrés dans un four SCHÖNHERR de 10 kw. en passant de la fréquence 50 à la fréquence 1800. (CH.-H. WAKKER et E. BRINER Helv., **19**, 320 (1936)).

Les appareils utilisés dans ces essais ont pu être acquis grâce à une subvention de l'Aluminium-Fonds, Neuhausen; nous tenons à en remercier ici le Comité de cette fondation.

Nos premiers essais avec l'arc à haute fréquence ont été faits, avec un oscilloscophe à haute tension (modèle Dufour) dans une salle du Laboratoire de Physique, obligamment mise à notre disposition par M. le Professeur Weigle, Directeur de ce laboratoire.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electro-chimie de l'Université de Genève.

---