

## Sur la vitesse de peroxydation de l'oxyde d'azote

par

E. Briner et E. Fridöri.

(21. V. 18.)

L'oxydation du gaz NO a été primitivement considérée comme un phénomène fort simple. A la suite de nombreuses recherches, on a reconnu que cette oxydation, qui intéresse l'industrie à plus d'un point de vue, était de nature complexe et que, en particulier, il n'était pas aussi simple qu'on ne le pensait de transformer rapidement, et surtout intégralement, l'oxyde d'azote en peroxyde.

L'oxyde NO obtenu par la fixation de l'azote au moyen de l'arc électrique se trouve, comme on sait, à l'état très dilué (1 à 2%) dans une grande masse d'air et, pour le récupérer, il faut, au préalable, le porter à un degré d'oxydation supérieur. Les travaux systématiques visant les conditions spéciales de grande dilution sont encore peu nombreux; citons, comme se rapportant directement à ce cas, une brève mention due à *Schönherr*<sup>1)</sup>, qui indique sans autre détail que, à 20°, le NO à 2% exige 12 secondes pour se peroxyder à 50% et 100 secondes pour se peroxyder à 90%. Il convient également de rappeler ici, bien qu'elles intéressent surtout le mécanisme des réactions dans les chambres de plomb, les recherches de *Bodenstein* et *Meinecke*<sup>2)</sup> qui, opérant sur un mélange de NO et O<sub>2</sub>, à la pression atmosphérique et à des pressions inférieures, ont observé que la réaction est du 3<sup>ème</sup> ordre et qu'elle se poursuit plus vite à 0° qu'à 15°.

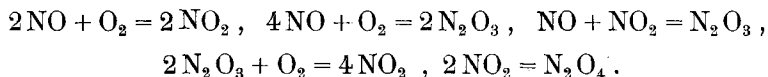
Pour apporter une petite contribution aux données encore bien incomplètes que nous possédons sur cette importante question, nous avons entrepris, sur les conseils de M. le Prof. *Ph.-A. Guye*, une première série de recherches d'orientation en nous plaçant dans des conditions aussi voisines que possible de celles réalisées dans l'industrie.

---

<sup>1)</sup> Elektrotechn. Z. **30**, 365 (1909).

<sup>2)</sup> Communication faite au Congrès de Chimie appliquée de Londres (1909) et dont nous ne connaissons qu'un très court résumé de quelques phrases figurant dans les comptes-rendus de ce Congrès. Z. El. Ch. **16**, 876 (1910) et Z. ang. Ch. **22**, 1153 (1909).

Afin de montrer la complexité du problème, il convient d'abord d'énumérer les réactions qui peuvent se produire dans le système  $\text{NO} - \text{O}_2$ :



Quant au corps  $\text{N}_2\text{O}_3$ , si le milieu gazeux est très sec, il peut exister comme tel et même sous des formes encore plus polymérisées (*Baker, Jones*); si le milieu renferme de l'humidité, il se dissocie, mais on peut admettre que le mélange  $\text{NO} + \text{NO}_2$  fonctionne, dans une certaine mesure, comme  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

De toutes ces réactions d'oxydation possibles, qui ont chacune leur vitesse propre, ce seront naturellement les plus lentes qui régleront la progression du système vers l'équilibre, et dont il importera surtout de connaître la marche.

En présence d'une telle complexité, les méthodes d'investigation seront toutes plus ou moins imparfaites; voici, sommairement décrite dans son principe, celle que nous avons adoptée. Le mélange  $\text{NO} - \text{air}$ , à teneur déterminée en  $\text{NO}$ , préparé soit en mélangeant le gaz  $\text{NO}$  et l'air, soit en faisant jaillir l'arc électrique dans l'air, est dirigé dans des chambres d'oxydation. Celles-ci sont constituées par des batteries de tubes de verre que l'on peut immerger dans un bain à température réglable. En faisant des prélèvements du mélange par des robinets placés à différents endroits du parcours des gaz, il est possible de mesurer l'avancement de la peroxydation en ces points, c'est-à-dire après des temps qu'il est facile d'évaluer, connaissant le débit gazeux et la capacité des divers éléments des chambres d'oxydation. Pour analyser le mélange gazeux, nous nous sommes arrêtés à un procédé fondé sur la réfrigération: le gaz prélevé est dirigé dans un premier serpentín refroidi à  $-80^\circ$  par le mélange neige carbonique-alcool, où se condensent  $\text{NO}_2(\text{N}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , puis dans un second serpentín immergé dans l'air liquide qui retient  $\text{NO}$  non peroxydé. L'opération terminée, le contenu du premier serpentín est envoyé dans de l'acide sulfurique, qui est passé ensuite au nitromètre de *Lunge*. On obtient ainsi, non pas l'oxyde  $\text{NO}$  transformé en  $\text{NO}_2(\text{N}_2\text{O}_4)$ , mais l'oxyde transformé en un mélange de  $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{N}_2\text{O}_3$ , composé, il est vrai, en majeure partie de peroxyde; mais, c'est précisément cette quantité qu'il convient de connaître au point

de vue industriel, car c'est elle qui est récupérable par les procédés proposés. Quant au NO retenu dans le second serpentin, il est amené, après évaporation, sous une forme absorbable par l'acide sulfurique, par traitement avec l'oxygène, puis analysé nitrométriquement.

Le dispositif expérimental adopté reproduit donc en petit une installation qui pratiquerait la récupération des oxydes d'azote par le froid, selon le procédé préconisé par *W. Ramsay*<sup>1)</sup> déjà en 1907.

Nous extrayons, à titre d'exemple, des nombreux résultats obtenus dans nos mesures, les données ci-dessous qui montrent, en particulier, l'influence exercée sur la marche de la réaction par les variations de concentration initiale et de température.

Concentration initiale de NO en %	Température moyenne	Proportions en % de NO peroxydé après :						
		16"	24"	31"	48"	63"	128"	251"
1,1	20°—21°	50	59	64	72	75	87	93
0,44	20°—21°	32	44	51	60	64	74	83
1,1	1°—3°	66	72	76	81	85	90	94

Si l'on veut soumettre le phénomène au calcul, il importe de déduire des observations l'ordre de la réaction, soit le nombre de molécules qui y participent. Le système étant très complexe, nous avons cherché à déterminer, plutôt qu'un ordre précis correspondant à une phase restreinte du processus, un ordre moyen susceptible de caractériser la réaction dans son ensemble. A cet effet, nous avons appliqué deux méthodes bien connues de la cinétique chimique: la méthode de *van't Hoff*, qui consiste à déterminer, à deux époques successives, les variations de concentration par unité de temps du produit qui se transforme; et la méthode d'*Ostwald*, dans laquelle on détermine les temps correspondant à une même proportion transformée du produit pour deux concentrations initiales différentes.

Les calculs ont montré que l'ordre subissait des fluctuations au cours de la réaction, ce à quoi il fallait s'attendre, mais que l'ordre moyen caractérisant l'ensemble du phénomène était voisin.

<sup>1)</sup> Brevet anglais No. 28,981. (1907.)

de 2. Cette valeur est conciliable avec l'équation de vitesse du 3<sup>ème</sup> ordre:

$$\frac{dx}{dt} = K C_{\text{No}}^2 C_{\text{O}_2},$$

si l'on remarque que l'oxygène, étant en grand excès, agit par masse constante, ce qui fait disparaître le terme  $C_{\text{O}_2}$  de l'équation, qui passe au 2<sup>ème</sup> ordre. L'oxydation de NO aboutissant à la formation de corps récupérables ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ) ferait ainsi intervenir 2 molécules de NO et s'exprimerait par l'équation différentielle:

$$\frac{dx}{dt} = K (A - x)^2,$$

où A désigne la concentration initiale de NO, x la fraction transformée au temps t. Sous sa forme intégrée  $\frac{x}{A(A-x)} = Kt$ , elle permettra de calculer les temps correspondant à une transformation donnée ou vice-versa. A titre d'exemple, utilisons pour K la valeur 0,051 tirée des valeurs  $t = 31$ ,  $x = 64$ , de notre série d'essais effectués avec  $A = 1,1\%$  et à la température moyenne de  $20-21^\circ$  et appliquons la formule pour  $A = 2\%$ ; on trouve pour  $x = 50\%$ ,  $t = 10''$  et pour  $x = 90\%$ ,  $t = 88''$  au lieu de  $12''$  et  $100''$ , valeurs observées par *Schönherr*. De cette application et des autres que nous avons faites à nos mesures, il résulte que cette formule, relativement simple, peut fournir, sinon des valeurs précises, du moins des indications utiles d'ordre de grandeur. A défaut de mesures directes, ces indications se prêteront à un calcul aisé des temps nécessaires à la peroxydation — ou, pour dire mieux, à la récupération — jusqu'à un certain degré de l'oxyde NO et, par conséquent, d'évaluer approximativement les capacités à introduire sur le parcours des gaz d'arc en vue d'obtenir une peroxydation donnée. La relation trouvée fait ressortir, de plus, l'influence favorable exercée par l'accroissement de la concentration initiale sur la vitesse de l'oxydation: on voit, d'après elle, que cette vitesse croît proportionnellement à la concentration. Elle permet ainsi d'apprécier l'avantage qu'il y a d'atteindre la concentration la plus élevée possible des gaz d'arc en oxydes d'azote, sans dépasser cependant une certaine limite, puisque le rendement énergétique de la fixation proprement dite de l'azote diminue avec l'accroissement de la concentration.

En ce qui concerne l'influence de la température, nos données confirment, comme on peut le voir par les chiffres cités plus haut,

l'observation faite par *Bodenstein* et *Meinecke* d'après laquelle, à l'encontre de la règle générale, l'abaissement de température favorise la réaction. Mais il ne nous paraît pas possible de représenter cette influence par un coefficient de température susceptible de la caractériser dans tous les cas. Elle se manifestera en effet avec une intensité différente, suivant la facilité plus ou moins grande des échanges thermiques entre le milieu ambiant et le système lui-même, dans lequel se produisent les réactions d'oxydation qui dégagent des quantités de chaleur relativement grandes. Mentionnons toutefois, à titre d'indication, que dans nos essais, qui ont porté sur l'intervalle de température 0—60°, un abaissement de température de 10° a amené, en moyenne, un accroissement de vitesse de 10—20%.

Pour expliquer cette action exceptionnelle de la température, on pourrait admettre, comme le propose *Ph.-A. Guye*<sup>1)</sup>, que, la réaction s'effectuant par l'intermédiaire de molécules à différents degrés de polymérisation, la vitesse d'oxydation de ces diverses espèces de molécules ne soit pas la même. Une autre explication consisterait à supposer<sup>2)</sup> que les corps récupérables par les différents procédés sont  $N_2O_4$  et  $N_2O_3$  et à attribuer l'amélioration de la récupération à l'accroissement parallèle que subit, par abaissement de température, la proportion des molécules  $N_2O_4$  et  $N_2O_3$  par rapport aux molécules  $NO_2$  et  $NO$ : le calcul montre en effet que, dans un mélange contenant 1 % de peroxyde d'azote, la proportion des molécules  $N_2O_4$  passe de 20 % à 20° à 46 % à 0°.

Il y a, en tous cas, dans cette action spéciale de la réfrigération, un facteur qui pourrait être mis à profit, s'il ne l'est pas déjà, pour améliorer la récupération des oxydes d'azote.

On voit, d'après ces quelques résultats, que l'oxydation de l'oxyde d'azote sous forme diluée mérite, en raison de sa nature complexe, qu'on lui consacre encore beaucoup de recherches expérimentales, faites méthodiquement dans des conditions aussi variées que possible.

Laboratoire de Chimie technique et théorique  
de l'Université de Genève, mai 1918.

---

<sup>1)</sup> *O. Dony-Hénault, H. Gall, Ph.-A. Guye*: Principes et applications de l'Electrochimie, p. 608, Paris (1914).

<sup>2)</sup> On peut fonder cette supposition sur une observation faite par *Ph.-A. Guye* (loc. cit., p. 603) d'après laquelle, dans la récupération des oxydes d'azote par l'eau, ce seraient les molécules  $N_2O_4$  et non pas les molécules  $NO_2$  qui réagiraient.