

N° D'ORDRE :
41.

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES.

PAR

HENRI LEFEBVRE,
ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude de l'action chimique de
l'étincelle électrique sur les gaz sous faible
pression.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 2 avril 1931 devant la Commission d'Examen.

MM. R. SWYNGEDAuw, *Président*
H. PARISELLE,
G. CHAUDRON, } *Examinateurs*
P. JOLIBOIS,



PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1931

N° D'ORDRE :
41.

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

HENRI LEFEBVRE,
ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude de l'action chimique de
l'étincelle électrique sur les gaz sous faible
pression.

2^o THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le avril 1931 devant la Commission d'Examen.

MM. R. SWYNGEDAuw, *Président.* ,
H. PARISELLE, }
G. CHAUDRON, } *Examinateur*
P. JOLIBOIS, }



PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1931

J. 201-30.

UNIVERSITÉ DE LILLE.

FACULTÉ DES SCIENCES.

MM.

<i>Doyen</i>	MAIGE, Botanique générale et appliquée.
<i>Assesseur</i>	MALAUQUIN, Zoologie générale et appliquée.
<i>Doyen honoraire</i> ..	DAMIEN.
<i>Professeurs honor^{es}</i> .	HALLEZ, DAMIEN, CHATELET, BARROIS, BRUHAT, FOSSE, PASCAL, PAILLOT.
<i>Professeurs</i>	SWYNGEDAUF..... Physique et électricité industr.
	GAMBIER..... Mathématiques générales.
	CHAZY..... Calcul différentiel et intégral.
	BEGHIN..... Mécanique rationnelle et appliq.
	PELABON..... Chimie générale.
	PARISELLE..... Chimie physique et organique.
	BERTRAND..... Paléobotanique.
	LERICHE..... Géologie générale et géographie physique.
	DEHORNE..... Histologie comparée et biologie maritime.
	PRUVOST..... Géologie et minéralogie.
JOUNIAUX..... Chimie analytique.	
CHAUDRON..... Chimie appliquée à l'industrie et à l'agriculture.	
<i>Professeurs sans chaire</i>	CHAPELON..... Mathématiques.
	DOLLE..... Hydrogéologie.
	KAMPE DE FÉRIET.. Mathématiques.
	FLEURY..... Physique.
<i>Maîtres de Confé- rences et Chargés de Cours</i>	DUPARQUE..... Géologie.
	GALLISSOT..... Mathématiques.
	CARTAN..... Mathématiques.
	MAZET..... Mathématiques.
	BOGROS..... Physique.
	LAMBREY..... Physique.
	ROUELLE..... Mécanique, physique et électri- cité industrielles.
	QUINET..... Maître de conférences adjoint de physique générale.
<i>Secrétaire</i>	ETLICHER.
<i>Secrétaire adjoint</i> ..	ROUX.
<i>Secrétaires honor^{es}</i> .	GUILLET, LEBRUN.

À MON PÈRE

À MA MÈRE

À MON MAÎTRE

M. PIERRE JOLIBOIS,

PROFESSEUR À L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES

HOMMAGE RESPECTUEUX

ET PROFONDÉMENT RECONNAISSANT

CONTRIBUTION
À L'ÉTUDE DE L'ACTION CHIMIQUE
DE L'ÉTINCELLE ÉLECTRIQUE
SUR LES GAZ SOUS FAIBLE PRESSION

INTRODUCTION.

L'action de l'étincelle électrique sur les gaz a fait l'objet de nombreuses recherches qui, du point de vue chimique, ont conduit à des résultats remarquables; le premier en date est la découverte de l'« odeur électrique », en 1785, par Van Marum; la même année, Priestley (1) et Cavendish (2) mirent en évidence la formation de vapeurs nitreuses dans l'air soumis aux décharges électriques qui se produisent pendant le fonctionnement des machines à influence. Au cours du XIX^e siècle, l'étude de l'action chimique de l'étincelle donna lieu à d'innombrables travaux dans lesquels les expérimentateurs considérèrent des corps très divers : ozone, oxydes de l'azote, vapeur d'eau, carbures d'hydrogène, gaz organiques, gaz carbonique, etc. (3).

Jusqu'en 1890, on ne s'intéressa qu'aux résultats qualitatifs. Les progrès très rapides réalisés à cette époque dans la construction de machines électriques firent entrevoir la possibilité d'utiliser l'étincelle électrique pour des préparations industrielles. Les chercheurs attachèrent aussitôt une grande importance aux résultats quantitatifs, et plus particulièrement à la détermination des rendements. Les perfectionnements considérables apportés ultérieurement aux appareils destinés à la production et à l'emploi des courants à haute tension ont mis à la disposition du chimiste des procédés de mesure nombreux et précis, et des techniques nouvelles qui ont permis de réaliser non seulement la décomposition d'une foule de corps, mais aussi la transformation et même la synthèse d'un grand nombre de composés. Certaines de ces opérations, qui doivent se faire sur des gaz sous faible pression, semblaient, pour des questions d'appareillage, devoir ne pas quitter le laboratoire; leur importance s'est, depuis peu, révélée si grande que plusieurs chimistes français et étrangers ont entrepris leur étude systématique. Au demeurant, les difficultés de réalisation industrielle paraissent, grâce en particulier aux excellentes pompes à vide que l'on sait construire aujourd'hui, devoir être moindres qu'on ne l'avait cru tout d'abord.

Nos recherches, dont les premières datent de 1924, ont eu pour but essentiel l'étude de l'influence de certains facteurs tels que la forme et les dimensions du tube à électrodes, les caractéristiques

électriques du circuit de décharge, la pression du gaz, etc., sur l'action chimique de l'étincelle sur les gaz sous faible pression. Nous parlerons plus spécialement de la dissociation du gaz carbonique, mais nous donnerons aussi un aperçu des recherches que nous avons faites sur d'autres corps avec un appareillage différent, et des difficultés auxquelles nous nous sommes heurté. Ce n'est en effet pas du premier coup que nous avons mis au point l'instrument fort simple, d'un emploi commode et très rapide, avec lequel nous avons obtenu presque tous les résultats numériques que l'on trouvera plus loin.

Qu'il nous soit permis d'exprimer toute notre reconnaissance à notre maître M. Pierre Jolibois, professeur de chimie générale et analytique à l'École nationale supérieure des Mines, qui nous a initié avec une haute compétence à la recherche expérimentale, et qui, par ses conseils éclairés, nous a permis d'aboutir dans une œuvre de longue haleine qu'il a suivie pas à pas, nous aidant sans cesse de ses précieux encouragements.

Nous prions M. l'Inspecteur général Liénard, directeur de l'École nationale supérieure des Mines, qui nous a donné toutes facilités pour exécuter nos travaux dans les laboratoires de l'École, d'agréer l'expression très respectueuse de notre reconnaissance.

Notre étude a nécessité l'emploi d'un appareillage électrique très important et coûteux, acquis avec les subventions de MM. Michelin Frères, de la fondation Rothschild et du Comité de la Journée Pasteur. Nous adressons nos très sincères remerciements aux personnalités qui ont si généreusement contribué à l'amélioration du laboratoire de l'École des Mines.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) J. PRIESTLEY, *Philos. transactions of the Roy. Soc. of London*, 75, 279, 1785. — Experiments and Observations relating to Air and Water.

(2) H. CAVENDISH, *Philos. transactions of the Roy. Soc. of London*, 75, 372, 1785. — Experiments on Air.

(3) On trouvera la bibliographie des plus importants des travaux purement qualitatifs dans le recueil : *Fours électriques et Chimie*, publié sous la direction de M. LEBEAU, chap. VII, « Les Fours électriques à étincelles et à gaz » par M. JOLIBOIS, p. 457 et suivantes. Édition : « Les Presses Universitaires de France », Paris, 1924. — Pour les travaux quantitatifs plus récents, voir la suite de notre mémoire.

CHAPITRE PREMIER.

SUR DIFFÉRENTS ASPECTS DE LA DÉCHARGE ÉLECTRIQUE.

Il nous paraît utile, avant d'exposer les recherches qui font l'objet de ce mémoire, d'examiner rapidement d'une manière critique les méthodes et les techniques employées jusqu'à ce jour par les différents savants pour l'étude de l'action chimique des décharges électriques à travers les gaz.

Sources du courant électrique.

Il faut attacher une importance toute particulière aux sources du courant électrique, tellement les formes possibles de la décharge, son aspect et ses effets sont conditionnés par le type du générateur. La nature des mesures électriques que l'on pourra faire et leur précision en dépendent aussi très étroitement. Aussi croyons-nous bon de dresser un tableau rappelant les principales sources d'énergie électrique utilisées dans les laboratoires pour le genre d'études qui nous occupe, et quelques-unes de leurs caractéristiques essentielles.

Tubes-laboratoires.

Nous n'énumérerons pas les différents types d'appareils dans lesquels l'énergie électrique est utilisée pour produire des réactions chimiques : les principaux d'entre eux ont été décrits en détail dans un ouvrage récent (4), mais nous ferons quelques remarques sur ceux qui sont destinés à l'étude des gaz. Sauf dans de rares exceptions, le tube-laboratoire est alors construit, au moins en partie, en une matière isolante, en verre généralement. Le plus souvent, les électrodes pénètrent dans le tube; mais quelquefois, lorsqu'il s'agit d'opérer sur des gaz sous faible pression, elles sont simplement appliquées contre sa surface extérieure. Elles sont même parfois complètement inutiles, puisqu'il suffit de placer le

TABLEAU I.

Production des courants à haute tension dans les laboratoires.

SOURCES.	NATURE DU COURANT.	INTENSITÉ MAXIMUM.	TENSION (VOLTS).	PUISSANCE MAXIMUM.	MESURES ÉLECTRIQUES POSSIBLES.
Machines à influence.....	Toujours de même sens, mais très irrégulier.	1 milliampère...	100.000 et plus.	Faible.....	Sans intérêt, car trop irrégulières.
Bobine de Ruhmkorff.....	Alternatif de forme compliquée.	50 milliampères.	100.000 et plus.	1 kilowatt.....	Aucune vraiment intéressante.
Alternateur.....	Alternatif de forme simple, sinusoidale le plus souvent.	Très grande....	De quelques volts à 15.000.	Très grande....	Mesures généralement aisées si la fréquence n'est pas trop grande et si la forme du courant est bien constante: certaines sont assez difficiles si le facteur de puissance est très variable.
Transformateur à noyau fermé.	Alternatif de forme généralement peu différente au primaire et au secondaire.	Très grande....	Jusqu'à 1 million.	Très grande....	Comme pour les alternateurs, mais avec cet avantage que si le régime d'utilisation est régulier, les mesures peuvent se faire au primaire sans nécessiter des corrections compliquées.
a) un redresseur mécanique. Alternateur ou transformateur alimentant des condensateurs.	Redressé de forme très compliquée.	300 milliampères	Jusqu'à 200.000.	10 kilowatts....	En général impossibles à cause de la forme du courant.
	Redressé de forme généralement simple.	1 ampère.....	Jusqu'à 100.000.	Quelques kilowatts.	Comme pour le courant alternatif.
c) des valves et des condensateurs. Dynamo à haute tension.... Grandes batteries d'accumulateurs.	Tension très sensiblement constante si les appareils sont bien étudiés.	Quelques ampères.	Jusqu'à 100.000.	Quelques kilowatts.	Toutes très faciles.
	Continu.....	300 milliampères	Jusqu'à 10.000..	Quelques kilowatts.	Toutes très faciles.
Condensateurs déchargés par des étincelles.	Continu.....	200 milliampères	Jusqu'à 10.000..	1 kilowatt.....	Toutes très faciles.
	Oscillatoire ou aperiodique.	Débit instantané très grand.	10.000 facilement.	Plusieurs dizaines de joules par étincelle.	Mesure de l'énergie facile; les autres sont en général très difficiles.

tube suivant l'axe d'un solénoïde parcouru par un courant de haute fréquence pour que, si la pression est convenable, il s'y produise des décharges qui l'illuminent (5 à 7).

Laissant de côté pour l'instant ce cas exceptionnel, nous allons examiner les principales formes que prend la décharge dans les appareils réellement utilisés pour produire des réactions entre gaz.

Effluve et pluie de feu.

On emploie souvent dans les laboratoires, sous le nom d'ozoniseur de Berthelot, l'appareil classique producteur d'une forme de décharge nommée « effluve » (8), d'ailleurs improprement, car elle est constituée principalement par une série de petites étincelles grêles et contiguës, ce qui lui a valu d'être appelée autrefois, avec plus de justesse « pluie de feu ». L'effluve proprement dite est une forme de décharge bien différente, qui provoque l'illumination du gaz dans une certaine zone comprise entre deux électrodes maintenues à une différence de potentiel assez grande mais inférieure au potentiel explosif (9); l'aspect de l'effluve est absolument différent de celui de l'étincelle, surtout quand le gaz n'est pas à très basse pression. Dans un ozoniseur de Berthelot, il se produit généralement des effluves, mais leur rôle est le plus souvent négligeable devant celui des étincelles (10). Le mécanisme du phénomène de la pluie de feu est resté longtemps mal connu, ce qui explique les échecs rencontrés par certains expérimentateurs qui avaient fondé sur son emploi des espoirs *a priori* chimériques.

Les appareils du type utilisé en particulier par Siemens et par Berthelot, ainsi que ceux qui sont basés sur le pouvoir des pointes, ont donné lieu à de nombreux travaux. Ils n'ont malheureusement apporté que peu de résultats d'une portée générale. Ceci n'est pas très étonnant car la décharge s'y produit dans des conditions telles qu'il est impossible de l'analyser en détail; quoi qu'on fasse, elle revêt différentes formes qui se succèdent irrégulièrement et que l'on trouve à un même instant en des points différents de l'appareil. La mesure directe de l'énergie dissipée entre les électrodes est très délicate, sinon impossible, même quand elle est fournie par un transformateur capable de débiter un courant de forme simple, ce qui n'est pas le cas habituel où l'on emploie la bobine de Ruhmkorff. En effet, l'intensité du courant qui traverse l'ozoniseur varie

à chaque instant sans suivre aucune loi régulière; il en est de même du facteur de puissance. Certains montages électriques (la méthode des trois ampèremètres par exemple), ou des mesures calorimétriques combinées avec l'analyse chimique des produits de la réaction permettent pourtant de se faire une idée de l'énergie consommée dans l'ozoniseur (12 à 18).

Nous laisserons de côté l'effluveur qui ne peut être d'aucun secours pour des recherches quantitatives comme celles que nous avons entreprises.

La décharge dans les tubes à électrodes internes.

Les tubes à électrodes internes sont de beaucoup les plus intéressants, car eux seuls sont susceptibles de consommer une grande quantité d'énergie avec un rendement acceptable, parfois même très élevé. Il est particulièrement difficile de mettre en évidence chacun des facteurs qui conditionnent les phénomènes qui s'y produisent, car la présence des électrodes complique le problème, surtout quand la pression du gaz contenu dans le tube dépasse quelques centimètres de mercure. La remarquable étude que Briner et ses élèves ont faite sur la synthèse électrique de l'ammoniaque (19 à 21) suffit à montrer l'importance du rôle joué par la nature des électrodes; ce n'est d'ailleurs pas surprenant si l'on remarque que le spectre de la décharge contient des raies du métal des électrodes.

L'arc. — Les difficultés d'ordre électrique ne sont pas minces non plus. On a coutume de définir l'arc électrique comme le passage continu de l'électricité dans une atmosphère rendue conductrice par une ionisation intense entretenue par l'incandescence de la cathode. L'arc ne peut exister que si la cathode est portée à une température assez élevée pour émettre des électrons en abondance (22); il est caractérisé par un dégagement intense de chaleur et de lumière (23); la haute température de l'atmosphère dans laquelle il jaillit semble être une condition essentielle de son existence même (24). La différence de potentiel entre les électrodes nécessaire à l'entretien de l'arc n'est en général que de quelques dizaines de volts, mais l'intensité du courant est toujours grande (de l'ordre de l'ampère au minimum), parfois même considérable.

L'étincelle non condensée. — On considère au contraire l'étincelle telle qu'elle se produit dans une atmosphère gazeuse dont la pression est au minimum de l'ordre du centimètre de mercure — seul cas que nous envisagerons pour l'instant — comme une simple rupture du diélectrique, d'une durée extrêmement courte; il est très rare qu'il se produise une étincelle unique; ce que l'on observe généralement, c'est une série d'étincelles éclatant successivement en un très court espace de temps; le caractère discontinu du phénomène peut, dans certaines conditions, être mis nettement en évidence par des appareils comme le miroir tournant, l'oscillographe, etc. On peut aussi regarder l'étincelle « comme un arc de très courte durée, qui ne subsiste pas, soit parce que son passage détruit les conditions électriques qui existaient au moment de son établissement et qui étaient nécessaires, soit parce que celles-ci étaient elles-mêmes dues à un phénomène transitoire » (25).

Le propre de l'étincelle est de jaillir dans un gaz qui ne se trouve pas ionisé d'une façon intense par l'action d'une cause extérieure telle que la présence d'un corps radioactif, l'action de certains rayonnements, le voisinage de solides incandescents, etc.; aussi exige-t-elle toujours une différence de potentiel élevée entre les électrodes, indispensable à l'ionisation par chocs des ions contre les molécules neutres (26 et 27). Par contre, sauf dans des cas spéciaux, l'intensité du courant est très faible.

L'étincelle condensée. — Enfin, un cas en quelque sorte intermédiaire entre la décharge par étincelles et la décharge par arc est celui où le courant provient d'une forte batterie de condensateurs. Si la différence de potentiel est suffisante, l'amorçage se fait de lui-même, exactement comme pour l'étincelle non condensée, dans un gaz non soumis à une cause ionisante extérieure. L'intensité du courant que peuvent débiter les condensateurs est si considérable que le régime de l'arc s'établit immédiatement, mais ceux-ci sont si vite déchargés que l'arc ne peut subsister plus d'une très petite fraction de seconde; on a ce qu'on appelle une étincelle condensée, qui est souvent oscillante.

Remarques. — Les définitions précédentes sont un peu arbitraires et vagues, et dans bien des cas, il est difficile de dire exactement sous quelle forme se produit une décharge. Souvent, quand le générateur peut fournir un courant de grande intensité, et si les caractéristiques électriques du circuit sont convenables, un

arc s'allume après le passage de quelques étincelles, l'échauffement qu'elles ont produit suffisant à amorcer l'arc qui s'entretient alors de lui-même. Il peut se faire aussi que l'arc ainsi allumé ne soit pas stable et qu'il s'éteigne presque aussitôt qu'il s'est formé; la décharge reprend alors la forme d'une étincelle, et ainsi de suite. C'est ce qui se produit souvent quand on utilise une grosse bobine de Ruhmkorff, un transformateur à haute tension dont le primaire est alimenté à travers une résistance élevée, ou une source quelconque à haute tension débitant dans un circuit qui comprend une résistance ohmique notable. Le régime de la décharge est alors tantôt celui de l'arc, tantôt celui de l'étincelle. La plupart des travaux sur l'action chimique de la décharge électrique à travers les gaz ont été exécutés dans ces conditions.

Décharge disruptive dans les gaz sous faible pression.

Il est une forme de décharge disruptive qui a été étudiée longuement par les physiciens, plus rarement par les chimistes, et dont nous aurons constamment à parler dans la suite de ce mémoire.

Quand une étincelle jaillit dans un gaz dont la pression est supérieure à environ un centimètre de mercure, elle se présente sous la forme d'un trait de feu très brillant entouré d'une flamme plus ou moins importante; mais si la pression décroît, l'étincelle s'élargit, devient diffuse, et tend à occuper dans le tube à électrodes un espace de plus en plus grand; pour une pression de l'ordre du millimètre de mercure, elle prend l'aspect classique de la décharge dans les tubes de Geissler.

Nous verrons que l'activité chimique de l'étincelle est, toutes choses égales d'ailleurs, en relation étroite avec son aspect, et que ce dernier dépend non seulement du tube à électrodes (forme, nature et pression du gaz, etc.), mais également de certaines caractéristiques électriques du circuit de décharge.

Nous laisserons complètement de côté l'étude de l'action chimique de la décharge à travers un gaz dont la pression est inférieure à 0,5 mm. de mercure.

Étincelle, arc et action chimique.

Les travaux des premiers savants qui ont étudié les propriétés chimiques de la décharge sont caractérisés par la préoccupation

constante de découvrir des réactions nouvelles. C'est Bichat et Güntz (10) qui, les premiers, s'attachèrent à analyser du point de vue chimique le phénomène de la décharge, et à examiner les relations qui existent entre l'énergie électrique et l'énergie chimique. Parmi les travaux plus récents portant sur le même objet, ceux des écoles de Haber (28 à 38) et de Briner (39 à 59) sont d'une importance primordiale. Pourtant, les difficultés sont telles que ce problème est encore aujourd'hui bien loin d'être complètement résolu. Il a fallu jusqu'ici se résigner à l'examen de cas particuliers que l'on n'a même pas pu étudier à fond, et aucune théorie du mécanisme de l'action chimique de l'étincelle n'est établie à l'heure actuelle d'une façon certaine.

L'école de Haber s'est surtout attachée à l'étude de l'arc; le générateur électrique était en général soit une dynamo, soit un transformateur à tension peu élevée, capable de débiter un courant relativement intense; la décharge se faisait à la fois par étincelles et par arcs, ces derniers étant nettement prédominants.

L'école de Briner qui, pour bon nombre de recherches, utilisa des transformateurs du type de la bobine de Ruhmkorff avec interrupteur de Wehnelt, nous a laissé beaucoup de travaux sur l'étincelle; mais des arcs s'allumaient souvent. De plus, comme le remarque Briner lui-même, la mesure exacte de l'énergie était laborieuse et peu sûre, la forme du courant et le facteur de puissance ne pouvant pas toujours être déterminés comme il eût été convenable. Pourtant, on pouvait avoir commodément, en formant le produit volts \times ampères, une limite supérieure de l'énergie, mais non point sa valeur exacte, qui n'en était parfois que le dixième (14 à 17).

Si l'on arrivait à étudier séparément l'arc et l'étincelle, on apprendrait beaucoup, mais les difficultés ne sont pas minces. Tout ce que l'on peut dire de général d'après les résultats obtenus jusqu'ici, c'est que, à de rares exceptions près, dans les appareils où la pression est de l'ordre du kilogramme par centimètre carré et où le régime de l'arc est dominant, les systèmes gazeux évoluent dans le même sens que s'ils subissaient une forte élévation de température (synthèse de NO, O³, etc., dissociation de la vapeur d'eau, du gaz carbonique, etc.). L'action de l'étincelle proprement dite est moins bien connue, mais elle diffère certainement de celle de l'arc. Par exemple, la polymérisation de l'acétylène sous l'action de l'étincelle est un fait bien établi; mais on sait d'autre part que cette réaction ne se produit pas à des températures très élevées.

L'état électrique des molécules ou des atomes qui sont soumis à l'action de forces électrostatiques ou électromagnétiques parfois considérables paraît jouer un rôle essentiel dans l'évolution des systèmes.

But de notre étude.

Le but que nous nous sommes proposé est d'isoler à l'état de pureté le phénomène élémentaire de la décharge, d'en examiner les effets chimiques sur des cas particuliers de décomposition très simples déjà bien étudiés par voie thermique et thermodynamique, et d'établir les lois précisant la façon dont l'activité chimique de la décharge est fonction d'un certain nombre de paramètres qui caractérisent cette dernière.

L'atmosphère dans laquelle éclate la décharge se modifiant après chaque étincelle ou au cours du passage du courant continu, il importait de pouvoir limiter l'apport d'énergie de chaque étincelle, et de considérer séparément l'action de chacune d'elles (celle de la première d'abord, puis celle de la seconde, et ainsi de suite), ou bien l'action du courant continu en fonction du temps, et cela jusqu'à ce que le système ait acquis un état statiquement invariable, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il se retrouve identique à lui-même après chaque étincelle ou à chaque arrêt du courant.

Cette méthode de travail nous a permis de démêler l'influence de différents facteurs d'une façon bien plus complète et bien plus sûre que si nous n'avions étudié que l'action d'un grand nombre d'étincelles ou celle d'un courant de longue durée.

BIBLIOGRAPHIE.

(4) *Fours électriques et Chimie*, publié sous la direction de P. LEBEAU. Édition : « Les Presses Universitaires de France », Paris, 1924.

(5) J.-J. THOMSON, *Phil. Mag.* (5), 32, 321 et 445, 1891. — On the discharge of Electricity through Exhausted Tubes without Electrodes.

Idem (7), 4, 1128, 1927. — The Electrodeless Discharge through Gases.

(6) H. EBERT et E. WIEDEMANN, *Wied. Ann.* (2), 48, 549, 1893; (2), 49, 1, 1893. — Ueber elektrische Entladungen : Erzeugung electrischer Oscillationen und die Beziehung von Entladungsröhren zu denselben.

Idem (2), 49, 32, 1893. — Versuche über electrodynamische Schirmwirkungen und elektrische Schatten.

Idem (2), 50, 1 et 221, 1893. — Leuchterscheinungen in electrodenlosen gasverdünnten Raumen unter dem Einflusse rasch wechselnder electrischer Felder.

(7) F. HIMSTEDT, *Wied. Ann.* (2), 52, 473, 1894. — Über Versuche mit Teslaströmen.

(8) DEHÉRAIN et MAQUENNE, *C. R.*, 93, 895, 1881. — Décomposition de la vapeur d'eau par les effluves électriques.

(9) Maurice LEBLANC et Maurice LEBLANC Fils, *La décharge électrique dans le vide et dans les gaz*, p. 188 et 206. Edition : Baillière, Paris, 1929.

(10) E. BICHAT et A. GÜNTZ; *Ann. de Ch. et Ph.* (6), 19, 131, 1890. — Étude sur la production de l'ozone par les décharges électriques.

(11) E. WARBURG et G. LEITHÄUSER, *Ann. der Ph.* (4), 28, 1, 1909. — Leistungsmessungen an Ozonröhren.

Idem (4), 28, 17, 1909. — Über die Darstellung des Ozons aus Sauerstoff und atmosphärischer Luft durch Ozonröhren.

(12) A. MOSER et ISOARISCHEW, *Zeits. f. Elektroch.*, 16, 613, 1910. — Ein Betrag zur Kenntnis der chemischen Wirkung der stillen elektrischen Entladung.

(13) V. EHRLICH et F. RUSS, *Zeits. f. Elektroch.*, 19, 330, 1913. — Über Messungen der elektrischen Grössen an Siemenschen Ozonröhren.

(14) H. VON WARTENBERG et M. TREPPENHAUER, *Zeits. f. Elektroch.*, 31, 633, 1925. — Die Ozonbildung aus Luft bei erhöhtem Druck.

(15) Ch. BOISSONNAS et E. BRINER, *C. r. de la Soc. de Ph. et d'Hist. nat. de Genève*. — Supplément aux *Arch. gén. des sc. ph. et nat.*, Genève (4), 44, 80, 1927. — Rendement énergétique de la formation de l'ozone par l'effluve.

(16) B. SUSZ, *Thèse*, Genève, 1929.

(17) E. BRINER et B. SUSZ, *Helv. chim. acta*, 13, 678, 1930. — Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. — III. Le rendement réel de la production de l'ozone par l'effluve et son amélioration.

(18) B. SUSZ et E. BRINER, *C. r. de la Soc. de Ph. et d'Hist. nat. de Genève*. — Supplément aux *Arch. gén. des sc. ph. et nat.*, Genève (4), 46, 155, 1929. — Sur les rendements énergétiques réels de la production de l'ozone par l'effluve et leur amélioration.

(19) E. BRINER et autres, *Arch. gén. des sc. ph. et nat.*, Genève (4), 43, 422, 1917. — Contributions à l'étude de la fixation de l'azote à l'état d'ammoniaque par l'arc électrique.

(20) NICOLET, *Thèse*, Genève, 1917.

(21) HAGGENMACHER, *Thèse*, Genève, 1917.

(22) Maurice LEBLANC Fils, *L'arc électrique*, p. 22. — Conférences-rapports de documentation sur la physique. — Edition : « Les Presses Universitaires de France », Paris, 1922.

(23) J.-J. THOMSON, *Passage de l'électricité à travers les gaz*. — Traduit par

R. Fric et A. Faure, d'après la deuxième édition anglaise: p. 603. — Édition: Gauthier-Villars, Paris, 1912.

(24) Maurice LEBLANC Fils, *Loc. cit.* (22), p. 26.

(25) Maurice LEBLANC Fils, *Loc. cit.* (22), p. 35.

(26) Ch. FABRY, Cours de physique professé à l'École Polytechnique en 1927-1928, feuilles autographiées, p. 128.

(27) Ch. FABRY et H. BUISSON, *Journ. de Phys.* (4), 9, 929, 1910. — Étude de quelques propriétés spectroscopiques et électriques de l'arc entre métaux.

(28) F. HABER et A. KOENIG, *Zeits. f. Elektroch.*, 13, 725, 1907; 14, 689, 1908. — Über die Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen.

(29) W. HOLWECH, *Zeits. f. Elektroch.* 16, 369, 1910. — Über die Beziehung der Stickoxydbildung zu den elektrischen und thermischen Eigenschaften kurzer Gleichstromlichtbögen mit gekühlter Anode.

(30) F. HABER, A. KOENIG et E. PLATOU, *Zeits. f. Elektroch.*, 16, 789, 1910. — Über die Bildung von Stickoxyd im Hochspannungsbogen.

(31) F. HABER et E. PLATOU, *Zeits. f. Elektroch.*, 16, 796, 1910. — Über die Stickoxydbildung aus Luft mittels elektrischer Wechselstromentladungen grösserer Frequenz.

(32) W. HOLWECH et A. KOENIG, *Zeits. f. Elektroch.*, 16, 803, 1910. — Über die Stickoxydausbeute bei der Luftverbrennung im gekühlten Gleichstromlichtbogen.

(33) F. HABER et W. HOLWECH, *Zeits. f. Elektroch.*, 16, 810, 1910. — Einige Versuche über die Stickoxydbildung aus Luft im Lichtbogen unter Druck.

(34) A. KOENIG, *Ber. der d. chem. Ges.*, 46, 132, 1913. — Über den Chemismus der Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen (Bemerkungen zur gleichnamigen Mitteilungen von Fr. Fischer und Em. Hene. *Ber. der d. chem. Ges.*, 45, 3652, 1912).

Zeits. f. Elektroch. 21, 267, 1915. — Über die elektrische Aktivierung des Stickstoffs.

(35) A. KOENIG et E. ELÖD, *Ber. der d. chem. Ges.*, 46, 2998, 1913. — Zur Frage der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen.

Idem, 47, 516, 1914. — Zur Frage der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen. — II. Über die Aktivierung von Stickstoff und Sauerstoff im Gleichstrom-Glimmbogen.

(36) A. KOENIG et W. HUBBUCH, *Zeits. f. Elektroch.* 28, 202, 1922. — Über die Bildung der Blausäure aus Stickstoff und Kohlenwasserstoffen im elektrischen Lichtbogen.

(37) G. BREDIG, A. KOENIG et O. H. WAGNER, *Zeits. f. physik. Ch.*, A 139, 211, 1928. — Über die Bildung von Hydrazin bei der Zersetzung von Ammoniak in elektrischen Entladungen.

(38) A. KOENIG et O. H. WAGNER, *Zeits. f. physik. Ch.*, A 144, 213, 1929. — Über die Bildung von Hydrazin bei dem elektrischen Abbau von Ammoniak.

- (39) E. BRINER, *Arch. gén. des sc. ph. et nat., Genève* (4), 37, 464, 1914.
— Sur le mécanisme de l'action chimique des décharges électriques.
J. de Chim. Phys., 12, 109, 1914. — Sur le caractère atomique de la dynamique chimique des systèmes gazeux.
Idem, 12, 526, 1914. — Recherches sur le mécanisme de l'action chimique des décharges électriques. — I. Considérations générales.
Idem, 13, 18, 1915. — Sur le mécanisme de l'action chimique des décharges électriques. — Le rôle de l'ionisation.
Bull. de la Sté chimique belge, 37, 169, 1928. — La fixation de l'azote sous forme d'oxyde par les décharges électriques. Son avenir industriel.
- (40) E. BRINER et A. BAERFUSS, *Helv. chim. acta*, 2, 95, 1919. — Contribution à l'étude de la formation de l'ammoniaque au moyen des décharges électriques.
Idem, 2, 663, 1919. — Sur la fixation de l'azote sous forme d'acide cyanhydrique au moyen de l'arc électrique.
Journal de Chim. Phys., 17, 71, 1919. — Formation de l'ammoniaque au moyen de l'arc électrique. Étude spéciale de l'influence de la dépression.
- (41) E. BRINER, J. BONER et A. ROTHEN, *Helv. chim. acta*, 9, 634, 1926. — Sur la formation de l'oxyde d'azote aux températures élevées.
- (42) E. BRINER et J. DESHUSSES, *Helv. chim. acta*, 13, 629, 1930. — Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. — II. La formation et la décomposition du cyanogène.
- (43) F. BRINER et E.-L. DURAND, *C. R.*, 145, 248, 1907. — Action de l'étincelle électrique sur le mélange azote-oxygène aux basses températures.
Idem, 145, 1272, 1907. — Formation de l'ozone par l'action de l'effluve à basse température.
J. de Chim. Phys., 7, 1, 1909. — Recherches sur l'action chimique des décharges électriques aux basses températures.
- (44) E. BRINER et E. FRIDORI, *J. de Chim. Phys.*, 16, 279, 1918. — Contribution à l'étude de la vitesse d'oxydation du gaz oxyde d'azote.
- (45) E. BRINER et J. KAHN, *J. de Chim. Phys.*, 12, 534, 1914. — Recherches sur le mécanisme de l'action chimique des décharges électriques. — II. Formation de l'ammoniaque.
- (46) E. BRINER et E. METTLER, *Arch. gén. des sc. ph. et nat., Genève* (4), 22, 280, 1906. — Synthèse de l'ammoniaque par l'étincelle électrique.
C. R., 144, 694, 1907. — Formation du gaz ammoniac à partir de ses éléments sous l'action de l'étincelle électrique; influence de la pression.
J. de Chim. Phys., 6, 137, 1908. — Recherches sur la formation du gaz ammoniac à partir de ses éléments sous l'action des décharges électriques.
- (47) E. BRINER et Ph. NAVILLE, *J. de Chim. Phys.*, 17, 329, 1919. — Action de la dépression sur la formation de l'oxyde d'azote au moyen de l'arc électrique.
Helv. chim. acta, 2, 348, 1919. — Action de la dépression sur la fixation de l'azote sous forme d'oxyde au moyen de l'arc électrique.
- (48) E. BRINER et autres, *Loc. cit.* (19), *Arch. gén. des sc. ph. et nat., Genève* (4), 43, 422, 1917.

(49) E. BRINER et PINKUS. — Recherches inédites.

(50) E. BRINER et A. RIVIER, *Helv. chim. acta*, 12, 881, 1929. — Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. — I. Influence de la nature des électrodes sur la production d'oxyde d'azote dans l'arc électrique.

(51) E. BRINER et B. SUSZ, *Loc. cit.* (17), *Helv. chim. acta*, 13, 678, 1930.

(52) E. BRINER et TCHITCHNINADE. — Recherches inédites.

(53) HAGGENMACHER, *Loc. cit.* (21), *Thèse*, Genève, 1917.

(54) NICOLET, *Loc. cit.* (20), *Thèse*, Genève, 1917.

(55) A. BAERFUSS, *Thèse*, Genève, 1919.

(56) J. BONER, *Thèse*, Genève, 1926.

(57) A. RIVIER, *Thèse*, Genève, 1929.

(58) B. SUSZ, *Loc. cit.* (16), *Thèse*, Genève, 1929.

(59) J. DESHUSSES, *Thèse*, Genève, 1930.

CHAPITRE II.

ORGANISATION GÉNÉRALE DE NOS RECHERCHES.

CHOIX DES GAZ.

Une des principales difficultés d'une recherche comme celle que nous avons entreprise réside dans la multiplicité des facteurs qui conditionnent les phénomènes étudiés. En réalité, ces facteurs ne sont pas tous indépendants : ainsi, pour un tube laboratoire donné, le potentiel disruptif est fonction de la pression des gaz, de la distance des électrodes, etc. Pourtant, si l'on devait exécuter la série complète des expériences correspondant à la variation progressive de chacun des facteurs indépendants pris isolément pour chaque groupe de valeurs de tous les autres, il en résulterait un nombre d'essais tel que, malgré la rapidité des opérations, on ne pourrait aboutir dans un délai acceptable. Il faut donc se résoudre à faire une étude partielle; une étude complète exigerait d'ailleurs un matériel considérable, chaque type d'appareil ne se prêtant généralement qu'à l'étude d'un domaine particulier. Aussi, avons-nous dès le début localisé nos efforts, et n'avons-nous examiné que des cas qui nous ont paru d'avance devoir donner des résultats instructifs.

Choix du genre de décharge.

Avant tout, nous avons choisi des appareils et des montages utilisant l'énergie électrique dans des conditions telles que sa mesure en soit facile et ne nécessite aucune correction compliquée, donc incertaine. C'est pourquoi nous n'avons envisagé, sauf dans quelques cas exceptionnels, que deux modes d'action du courant électrique :

1° L'étincelle de décharge d'un condensateur étalonné chargé sous une différence de potentiel connue; l'énergie qui s'y trouve emmagasinée peut être considérable et peut être utilisée en un temps extrêmement court.

2° Le courant continu fourni par une dynamo à haute tension, ou un appareil convenablement étudié comprenant un transfor-

mateur, des valves, des condensateurs et des résistances. Pour mesurer l'énergie, il suffit alors d'avoir un ampèremètre, un voltmètre et une montre.

L'aspect de la décharge dépend très étroitement de la pression du gaz dans lequel elle jaillit. Nous avons choisi des pressions de l'ordre de quelques millimètres de mercure pour les raisons suivantes : notre dynamo fournissait du courant à 7.000 volts; nos condensateurs supportaient normalement 3.000 volts chacun, et nous n'en possédions pas un assez grand nombre pour pouvoir en mettre beaucoup en cascade, surtout quand nous voulions opérer avec des capacités atteignant vingt microfarads. Nous ne pouvions donc étudier commodément que les décharges se produisant sous une différence de potentiel de quelques milliers de volts seulement; cela exigeait soit des électrodes rapprochées, soit des faibles pressions gazeuses. Nous avons préféré cette seconde solution car il semble que la nature des électrodes, dont le spectre n'apparaît pas dans la décharge en atmosphère raréfiée, ne joue alors qu'un rôle secondaire. La construction des tubes à électrodes éloignées est d'ailleurs plus facile, la régularité de leur fonctionnement plus grande, et l'examen de la décharge plus aisé. En outre, sous des pressions de quelques millimètres de mercure, l'étincelle condensée, tout en n'étant plus grêle, n'occupe pas un très grand volume; la localisation d'une quantité considérable d'énergie sur une faible masse de gaz permet d'espérer des effets assez intenses pour qu'ils soient mesurables avec une précision acceptable.

Enfin, les études exécutées par les physiciens sur la nature de la décharge ont été particulièrement fécondes quand elles avaient trait aux basses pressions; ce domaine est donc particulièrement tentant pour le chimiste.

Nécessité d'études préliminaires.

Notre but étant d'étudier le mécanisme de l'action chimique de la décharge électrique à travers un gaz, la nature de ce dernier ne nous était pas imposée d'une façon absolue; nous avons même le choix du type de réaction; polymérisation, décomposition, combinaison. Nous avons donc essayé de prévoir, par une étude théorique, et en nous aidant des travaux publiés par différents auteurs sur

des sujets voisins, ce qui nous donnerait les résultats les plus nets et nous permettrait d'utiliser un appareillage d'une construction aisée et d'un maniement sûr et rapide. Ces conditions ont déjà restreint un peu notre choix, mais ce n'est qu'après un certain nombre d'essais que nous l'avons fixé définitivement. La réaction fondamentale pour nous fut la dissociation du gaz carbonique en oxyde de carbone et oxygène.

Dans ce chapitre et les suivants, nous parlerons rapidement de ces études et de ces expériences préliminaires, et nous ne nous étendrons que sur les résultats obtenus avec le gaz carbonique, les seuls qui soient quantitatifs.

Polymérisation et dépolymérisation des gaz.

Il pouvait paraître *a priori* très commode d'étudier l'action de la décharge sur un gaz simple susceptible de se polymériser, de déterminer la quantité d'énergie nécessaire à cette transformation, et de la comparer à l'énergie électrique dépensée. Pour plusieurs raisons, nous ne nous sommes pas arrêté à cette étude aisée en apparence seulement. En effet, les gaz polymérisés ou dépolymérisés qui se forment à basse pression sous l'action de la décharge électrique sont généralement d'une instabilité telle que seules des méthodes tout à fait indirectes permettent de connaître la quantité d'énergie absorbée par leur formation. L'ozone, il est vrai, est très stable, mais les appareils utilisés d'ordinaire pour l'analyse et la manipulation des gaz comportant presque toujours du mercure n'auraient pu convenir; c'était gênant.

Dissociation de la vapeur d'eau.

Ayant éliminé les gaz susceptibles de polymérisation ou de dépolymérisation, nous avons encore à choisir entre plusieurs types de réactions chimiques proprement dites. Une réaction fortement endothermique dans un grand intervalle de température paraissait s'imposer; il fallait en outre que, dans le système étudié, une seule réaction fût possible dans les conditions opératoires. La dissociation de la vapeur d'eau nous parut devoir permettre.

des expériences intéressantes. Du point de vue conduite des expériences, elle présente les avantages suivants :

1° On peut maintenir la pression de la vapeur d'eau constamment égale à quelques millimètres de mercure dans tout l'appareil en le faisant communiquer avec un réservoir d'eau maintenu seul à une température constante légèrement inférieure à la température ambiante, ce qui est extrêmement facile en utilisant un vase de Dewar.

2° En refroidissant le réservoir à -80° grâce au mélange neige carbonique-acétone, on condense pratiquement toute la vapeur d'eau, et il ne reste plus dans l'appareil que le gaz tonnant produit par la décomposition de l'eau; on peut calculer facilement la masse de ce dernier par simple mesure de sa pression, si l'on a eu soin de jauger préalablement l'appareil.

Après un certain nombre d'essais sur la dissociation de la vapeur d'eau par l'étincelle, dont quelques-uns présentèrent de grandes irrégularités, nous avons préféré ne pas insister, car nous étions amené à compliquer par trop nos appareils, dont le maniement et l'entretien devenaient peu pratiques. Les difficultés que nous rencontrions étaient de deux ordres :

1° Nous utilisions des électrodes en platine qui se pulvérisaient petit à petit; le platine ainsi déposé était d'une activité catalytique telle que toute mesure devenait impossible dès que le tube laboratoire s'échauffait un tant soit peu, le gaz tonnant se recombinaient alors très rapidement; il arriva même qu'après une expérience ayant provoqué un échauffement notable du tube et la formation d'une quantité importante de gaz tonnant, le vide cathodique se fit en peu de temps dans l'appareil (on condensait énergiquement la vapeur d'eau). Comme la mesure de la pression du gaz tonnant demandait quelques minutes, les résultats étaient grossièrement faux. L'emploi d'électrodes d'aluminium ne nous donna pas non plus satisfaction; leur pulvérisation était négligeable, mais l'aluminium était attaqué et donnait lieu à des dégagements gazeux même après le passage de la décharge.

2° Les parois de nos appareils, entièrement en verre, se recouvraient de buées si, pour une cause quelconque, on laissait la température du réservoir atteindre ou dépasser la température ambiante. Parfois, il se produisait sur la paroi interne du tube labo-

ratoire des condensations assez importantes pour fausser toutes les mesures à cause des courants parasites et d'une véritable électrolyse d'eau liquide. Une fausse manœuvre de l'appareil pouvait suffire à entacher d'erreur toute une série de mesures sans qu'on ait le moyen de s'en rendre compte à coup sûr.

Dissociation du gaz carbonique.

Différentes remarques faites au cours de nos premiers travaux, et la lecture de certaines publications nous amenèrent à penser que la substitution du gaz carbonique à la vapeur d'eau faciliterait beaucoup notre tâche. Mais un certain nombre de vérifications s'imposaient; il fallait en particulier s'assurer que, dans les conditions dans lesquelles nous nous proposons d'opérer, la dissociation se ferait bien suivant l'équation $2 \text{CO}^2 = 2 \text{CO} + \text{O}^2$, et étudier en opérant exactement comme on le ferait par la suite quand il s'agirait du gaz carbonique et avec le même appareillage, l'action de la décharge sur l'oxygène pur et sur l'oxyde de carbone pur. Nous avons constaté ainsi que l'oxygène se transformait partiellement en ozone, mais en proportion suffisamment faible, vu la durée de nos expériences définitives, pour que nous puissions négliger ce phénomène. D'ailleurs, le mercure de nos appareils, qui se trouvait pendant plusieurs heures chaque jour au contact d'un mélange de gaz carbonique, d'oxyde de carbone et d'oxygène soumis à l'action de l'étincelle ou du courant électrique, ne s'oxydait pas sensiblement; ceci suffisait à prouver qu'il ne se formait pas d'ozone en quantité notable. Ce résultat a d'ailleurs été confirmé par F. Fischer, H. Küster et K. Peters, qui ont exécuté récemment des recherches sur la dissociation du gaz carbonique sous faible pression par l'étincelle électrique dans des conditions assez analogues à celles dans lesquelles nous opérons (60).

Notre appareil ne nous permettait pas de recueillir les gaz ayant subi l'action de la décharge. M. Pierre Montagne, l'un des collaborateurs de notre Maître, disposait d'une installation ressemblant à la nôtre, mais un peu plus complète, et qui permettait de faire l'analyse chimique des gaz extraits du tube laboratoire (1).

(1) M. P. Montagne a étudié en même temps que nous, sous la direction de M. P. Jolibois, l'action de la décharge sur les gaz sous faible pression. Nos appareils, tout en étant assez analogues dans certaines de leurs parties, étaient conçus dans un esprit différent, et ne se prêtaient

Il a toujours constaté que si l'on introduit dans un tube à électrodes V cm³ de gaz carbonique pur, on en retire, après passage de la décharge, un mélange auquel, vu la précision des analyses, on peut donner la composition suivante :

CO ² non dissocié.....	V - v cm ³
CO	v cm ³
O ²	$\frac{v}{2}$ cm ³

Nous avons constaté directement que l'oxyde de carbone pur soumis à l'action de la décharge, dans les mêmes conditions que quand nous opérions avec le gaz carbonique, ne subissait absolument aucune transformation; la diminution de pression constatée pendant le fonctionnement du tube laboratoire était extrêmement lente et n'atteignait pas 1 p. 100 après plusieurs heures de marche, la pression initiale étant voisine de 3,4 mm. de mercure; elle était due simplement au phénomène bien connu du durcissement, car l'analyse chimique est venue confirmer que l'oxyde de carbone se retrouvait bien identique à lui-même après le passage d'un grand nombre d'étincelles condensées de 100 joules environ chacune.

Tous ces essais nous ont prouvé que, sous l'action de la décharge, le gaz carbonique se dissocie bien en oxyde de carbone et oxygène, à l'exclusion de tout autre corps, et suivant l'équation :



Cette réaction est très bien connue du point de vue thermodynamique, ce qui ne peut qu'aider à l'interprétation des résultats de nos expériences. Le fait qu'elle est unique et simple permet de déterminer le taux de dissociation du gaz carbonique primitivement introduit dans le tube laboratoire — c'est-à-dire, en somme, la composition du mélange gazeux final — par une simple comparaison entre la pression initiale et la pression finale du gaz contenu dans ce tube. Ces mesures de pression sont infiniment plus simples et plus rapides que l'analyse chimique directe. Si, de plus, on connaît le volume du gaz, ce qui ne nécessite que des jaugeages

pas exactement aux mêmes opérations. Les résultats que nous obtenions l'un et l'autre se complétaient souvent. C'est pourquoi nous avons fait plusieurs publications en collaboration.

M. P. Montagne fera prochainement un exposé d'un certain nombre de ses travaux jusqu'ici inédits, mais auxquels il a bien voulu nous autoriser à nous reporter dès maintenant. Nous lui exprimons ici notre vive gratitude.

à faire une fois pour toutes, on connaît immédiatement la masse de gaz dissocié, et la quantité de chaleur absorbée de ce fait.

Ces quelques remarques sont à la base même du fonctionnement de nos appareils que nous allons décrire au chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE.

- (60) F. FISCHER, H. KÜSTER et K. PETERS, *Brennstoff-Chemie*, 11, 300, 1930.
— Über die Dissoziation der Kohlensäure unter dem Einflusse elektrischer Durchladungen bei vermindertem Druck.

CHAPITRE III.

APPAREILS ET MÉTHODES.

I. — Appareils électriques.

Nous avons dit précédemment qu'afin de pouvoir faire des mesures d'énergie dans de bonnes conditions, nous avons choisi deux formes principales de décharge :

1° Étincelle de décharge d'une batterie de condensateurs de forte capacité supportant une tension de plusieurs milliers de volts.

2° Décharge obtenue en connectant le tube laboratoire à une source de courant continu.

Nous allons étudier chacun de nos générateurs, dont un pôle était toujours à la terre, et les appareils de mesure utilisés.

Groupes générateurs.

A. *Dynamo* (fig. 1). — Pour avoir un courant continu très régulier, nous avons utilisé un groupe convertisseur de 3 CV construit spécialement pour notre usage par les Établissements Ragonot en 1925. Il se compose d'un moteur à courant alternatif monophasé (3.000 tours par minute) entraînant par un accouplement élastique fixé en bout d'arbre une dynamo dont l'induit est double : sur le même noyau sont bobinés deux enroulements distincts reliés chacun à un collecteur à lames très fines et très nombreuses. Il y a un collecteur à chaque extrémité de l'arbre de la machine. Chaque enroulement peut fournir un courant de 200 milliampères sous 3.500 volts, et peut être connecté avec l'autre soit en série, soit en parallèle. L'excitation est indépendante et se fait au moyen d'une batterie d'accumulateurs de 12 volts et 144 ampères-heure, sous une intensité qui ne dépasse jamais 8 ampères. L'unique réglage se fait en agissant sur le rhéostat d'excitation R_2 . A cause du magnétisme rémanent, la différence de potentiel est de quelques centaines de

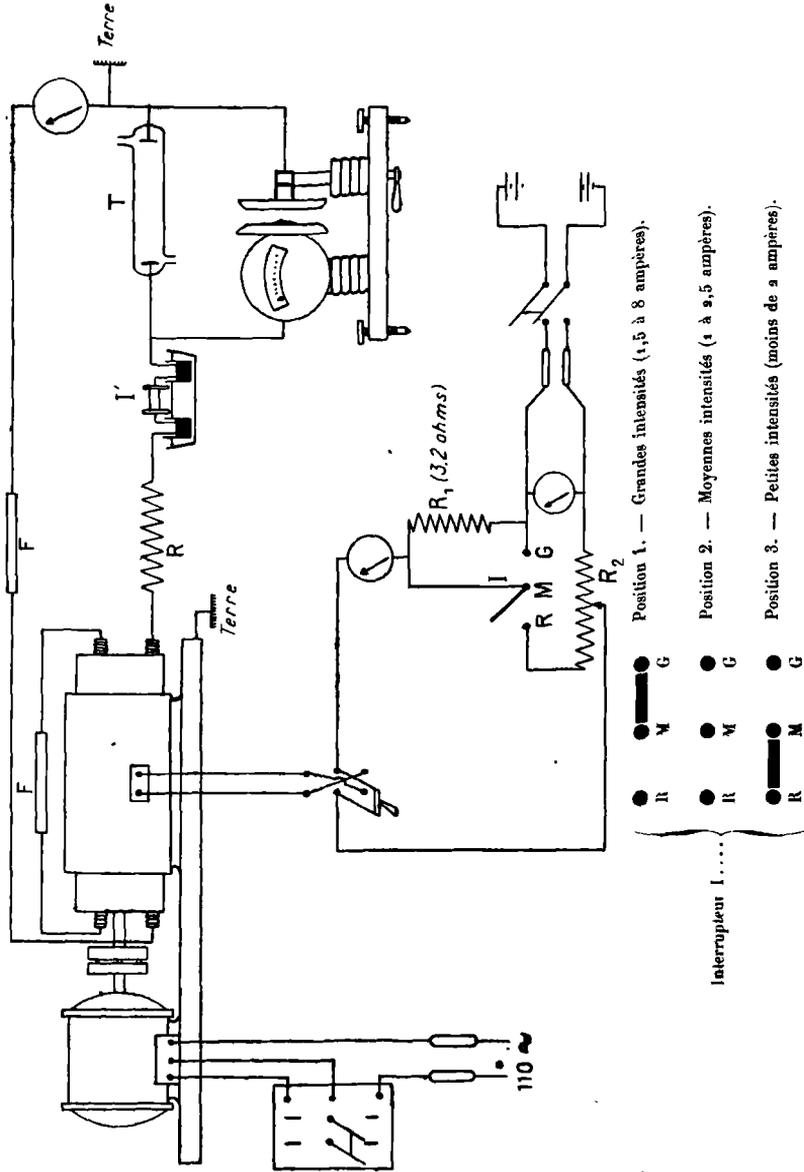


Fig. 1. — Montage électrique pour l'utilisation de la dynamo à haute tension.

volts quand l'intensité du courant d'excitation est nulle; aussi, le circuit inducteur comprend, en plus du rhéostat, un inverseur.

Nous protégeons chaque enroulement induit contre un court-circuit éventuel par un fusible F constitué par une lampe tubulaire type « vitrine » (110 volts, 16 watts) dont les douilles sont assez éloignées pour que l'on n'ait pas à craindre l'allumage d'un arc. En outre, une résistance R en silicure de carbone était toujours placée en série avec le tube laboratoire pour limiter l'intensité en cas de fonctionnement du tube laboratoire T en régime instable. Le circuit à haute tension comportait un interrupteur à mercure I'.

B. Transformateur et redresseur. — Comme générateur de courant à haute tension, nous avons fréquemment utilisé, surtout dans nos expériences préliminaires, un transformateur de 12 kVA sous 120.000 volts, à point milieu au sol. Le primaire était alimenté par le courant du secteur (110 volts, 50 périodes) à travers un autotransformateur à prises multiples et une résistance ohmique réglable. Nous n'avions pour ainsi dire jamais à utiliser directement un courant alternatif d'aussi faible fréquence : un redresseur fonctionnait toujours avec le transformateur. Suivant les besoins, nous utilisons l'un ou l'autre des redresseurs suivants :

1° Redresseur mécanique entraîné par un moteur synchrone. La forme du courant ainsi obtenu est très irrégulière : intensité nulle pendant une grande partie du temps, et extrêmement variable pendant le passage des secteurs en face des balais; haute fréquence toujours gênante, même si l'on place aux bornes du redresseur un petit condensateur à haute tension; aucune mesure intéressante sur le circuit redressé, et mesures sur l'un des circuits du transformateur difficiles à interpréter. Aussi n'avons-nous utilisé ce montage que pour des essais qualitatifs.

2° Soupape de Villard, d'un fonctionnement remarquablement simple, mais d'une faible puissance et n'arrêtant complètement l'onde inverse que si la tension de crête ne dépasse pas une dizaine de milliers de volts.

3° Kénotron de 200 watts arrêtant une onde inverse de 20.000 volts. Nous en utilisons un seul, ou deux en parallèle. Le chauffage du filament se faisait par un bloc d'accumulateurs de 4 volts

posé sur un support isolé. Ce genre de redresseur se prête admirablement aux mesures sur le courant redressé.

C. *Condensateurs et résistances.* — Le courant redressé servait à charger une batterie de condensateurs, avec ou sans interposition d'une résistance liquide R (fig. 2) suivant que nous voulions obtenir une charge lente ou rapide. Nous avons utilisé unique-

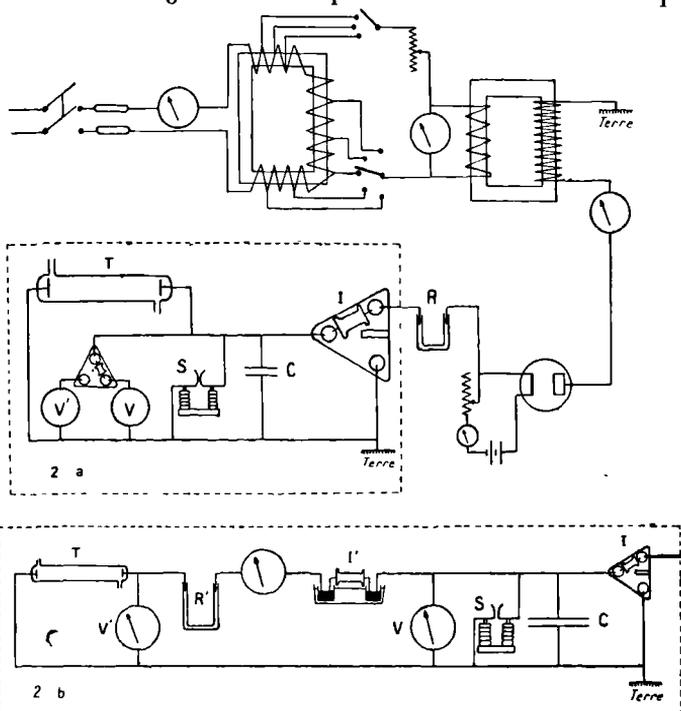


Fig. 2. — Montages électriques pour l'utilisation d'un transformateur à haute tension et d'une soupape thermoionique.

ment des condensateurs au papier (type M de la Société des condensateurs de Trévoux) de 0,1 à 2 microfarads, supportant une tension continue de plus de 3.000 volts. Nous les groupions en cascade ou en série suivant nos besoins. Un spintermètre monté en parallèle avec eux (à chaque étage dans le cas du montage en cascade) les protégeait contre une surtension accidentelle trop grande.

Quand nous voulions étudier l'étincelle condensée, nous utilisons le montage représenté par la figure 2a; les conducteurs allant du condensateur au tube étaient de gros diamètre.

Il nous est aussi arrivé, au cours de l'étude de l'étincelle, de charger les condensateurs avec notre dynamo. Mais dans ce cas, il était indispensable d'intercaler dans le circuit de charge une très forte résistance, car sans cela la dynamo se serait trouvée presque en court-circuit d'abord au moment où jaillit l'étincelle, car la tension aux bornes du tube, qui fonctionne presque toujours en régime instable, est alors très faible, et aussitôt qu'a jailli l'étincelle, car pendant les premiers instants de la charge des condensateurs, la force contre-électromotrice opposée par ceux-ci est très peu élevée.

Pour étudier la décharge en courant continu, nous utilisons soit la dynamo, soit le dispositif représenté par la figure 2*b* comprenant un transformateur à haute tension, un redresseur à kénotron et un stabilisateur du type classique constitué par un condensateur de très forte capacité monté en parallèle avec une dérivation comprenant le tube laboratoire et une très forte résistance destinée à limiter à une valeur suffisamment faible l'intensité du courant. Nous avons vérifié que, dans les cas les plus défavorables, la constante de temps du circuit d'utilisation était supérieure à une dizaine de secondes, tandis que le courant d'alimentation avait une fréquence égale à 50. La constance de la tension aux bornes du condensateur était donc très suffisante. Le réglage de l'intensité du courant traversant le gaz se faisait en modifiant la valeur de la résistance stabilisatrice R' (fig. 2*b*) sans cependant la diminuer trop, et en modifiant la tension efficace aux bornes du primaire du transformateur à haute tension. La résistance R' était constituée par un tube de verre de 2 mètres de long enroulé en spirale, de 2 millimètres environ de diamètre intérieur, rempli d'une solution de sulfate de cuivre plus ou moins étendue; les fils d'amenée du courant étaient en cuivre. Un courant de quelques milliampères pouvait parcourir indéfiniment cette résistance sans qu'elle s'échauffât trop; pourtant, pour les intensités un peu plus fortes, il était préférable de plonger la résistance dans un récipient plein d'eau froide. Enfin, pour faire des expériences de longue durée nécessitant un courant de plusieurs dizaines de milliampères, nous remplacions la résistance liquide par de fines baguettes de siliciure de carbone.

Appareils de mesure.

A. *Intensité du courant continu.* — Dans les expériences faites avec le courant continu fourni par la dynamo ou par un redres-

seur associé à un dispositif de régularisation de la tension, l'intensité du courant était mesurée au moyen d'un milliampèremètre à cadre Chauvin et Arnoux à plusieurs sensibilités, préalablement étalonné par comparaison avec un galvanomètre dont la constante avait été soigneusement déterminée par la méthode classique (61). Dans le cas de courants très faibles, nous nous servions directement du galvanomètre, dont nous modifions la sensibilité par l'emploi de résistances étalonnées (les unes en série, les autres en shunt). Remarquons que si la tension aux bornes du tube laboratoire était très sensiblement constante, il n'en était pas de même de l'intensité du courant qui le parcourait, d'après ce qu'on sait du caractère périodique de la décharge dans les gaz sous faible pression. Milliampèremètre et galvanomètre ne nous donnaient que la valeur moyenne de l'intensité, ce qui nous suffisait parfaitement pour le calcul de l'énergie.

B. Différences de potentiel. — Dans toutes nos expériences nous mesurons la différence de potentiel aux bornes du tube laboratoire. Les voltmètres à cadre, électromagnétiques ou thermiques, ne pouvaient évidemment pas convenir. Nous n'avons utilisé que des appareils électrostatiques dont la résistance ohmique est pratiquement infinie, et la capacité très faible, et qui ne shuntaient donc pas le tube laboratoire. Suivant les cas, nous utilisons un voltmètre électrostatique Carpentier gradué de 0 à 600 volts, un autre à deux sensibilités (800 et 2.400 volts), des appareils Chauvin et Arnoux gradués jusqu'à 800 ou 3.000 volts, et un voltmètre électrostatique Abraham et Villard (62) permettant de faire des mesures précises de 2.400 à 40.000 volts.

II. — Calcul de l'énergie électrique.

Courant continu.

Dans le cas de l'utilisation du courant continu (montages fig. 1 et 2b), nous mesurons la tension E volts aux bornes du tube et l'intensité I ampères du courant qui le traversait. A cause des variations de composition et de pression du gaz au cours d'une expérience, nous ne pouvions maintenir constante que l'une des deux quantités E et I ; en général, nous maintenions I constant (en

agissant convenablement sur le rhéostat d'excitation de la dynamo ou sur le circuit primaire du transformateur). Nous traçons la courbe représentant les variations de la tension en fonction du temps au cours d'une expérience, et nous calculons graphiquement l'intégrale $A = \int_0^t E dt$. Pour simplifier, dans le cas où E variait peu, nous nous contentons de prendre sa valeur moyenne E_m , et de former le produit $A = E_m \times t$, t étant la durée d'une expérience, exprimée en secondes. Dans les deux cas, le produit $W = I \times A$ représentait, en joules, l'énergie électrique consommée dans le tube.

Étincelles condensées.

On sait que l'énergie fournie par la décharge d'un condensateur dont la capacité est C farads, quand la différence de potentiel entre les armatures tombe de V_0 à V_1 volts est $W = \frac{1}{2} C (V_0^2 - V_1^2)$ joules. Pour pouvoir calculer cette énergie, il faut d'abord étalonner les condensateurs. Nous opérions pour cela suivant la méthode classique du galvanomètre balistique associé à un condensateur étalon (63), en employant comme appareil de charge une petite batterie d'accumulateurs. Nous n'ignorons pas que la capacité ainsi déterminée est un peu différente de celle qui correspond à la charge sous une différence de potentiel de quelques milliers de volts, mais pour des condensateurs noyés dans la paraffine, comme ceux que nous utilisons, la différence est faible. Dans tous les cas les mesures gardent leur signification relative, tous nos condensateurs étant du même type.

Au sujet de la mesure de la tension aux bornes du condensateur au moyen des voltmètres V et V' (fig. 2a), plusieurs remarques s'imposent :

1° A cause de leur grande inertie, ces voltmètres ne peuvent donner d'indications exactes sur la tension instantanée aux bornes du condensateur que si celle-ci varie assez lentement, ce qui exige, si l'on considère la période de charge, que la résistance R soit grande et que le générateur à haute tension soit convenablement réglé.

2° Au moment où jaillit dans le tube l'étincelle de décharge, un véritable court-circuit s'établit entre les bornes du conden-

sateur; pour que notre calcul de l'énergie soit correct, il faut que, pendant ce court instant, l'énergie fournie par le générateur soit négligeable devant celle qui était emmagasinée dans le condensateur. On atteint ce but en donnant à R une valeur suffisante.

3° Au moment où s'éteint définitivement l'étincelle de décharge, la tension aux bornes du condensateur est très faible ou même nulle (64). Supposons qu'au même instant nous isolions le condensateur du circuit de charge en ouvrant l'interrupteur I , la différence de potentiel entre les armatures du condensateur va pourtant, ainsi qu'il est bien connu, remonter lentement jusqu'à une certaine valeur qu'il est facile de mesurer avec un voltmètre électrostatique. A cause des légères fuites présentées par les condensateurs industriels que nous utilisons, l'aiguille du voltmètre redescendait ensuite lentement.

4° Pour que la mesure de la différence de potentiel après décharge ait un sens, il faut évidemment qu'entre l'instant où la décharge cesse et celui où l'on isole le condensateur du circuit de charge, il s'écoule un temps très court pendant lequel la quantité d'électricité débitée par le générateur doit être négligeable; cela encore exige que la résistance R soit considérable.

Ceci étant, voici comme nous opérions :

Les appareils étant montés comme l'indique la figure 2a, et la résistance R ayant été choisie assez grande pour les raisons indiquées plus haut, nous fermions l'interrupteur I et observions le voltmètre V . Au moment où il indiquait une tension V_0 , brusquement, l'étincelle de décharge éclatait. A cet instant nous ouvrions l'interrupteur I et nous observions le voltmètre V ; après quelques secondes, l'aiguille avait atteint son élongation maximum correspondant à une différence de potentiel V_1 entre les armatures du condensateur. Ce sont les quantités V_1 et V_0 ainsi définies qui nous servaient à calculer l'énergie dissipée pendant la décharge, par application de la formule donnée un peu plus haut. Dans tout ce qui suit, nous appellerons V_0 la tension initiale, et V_1 la tension résiduelle. Cette façon de procéder pour évaluer l'énergie n'est certainement pas à l'abri de toute critique, mais elle donne des résultats qui, s'ils ne sont pas d'une précision considérable, sont du moins très constants et très comparables entre eux, ainsi que nous l'avons souvent vérifié.

Les valeurs de V_1 étant toujours faibles (200 à 300 volts en général) comparativement à celles de V_0 , il était souvent impossible de mesurer ces deux tensions avec le même voltmètre. Aussi avons-nous disposé un commutateur dont la manœuvre permettait d'utiliser deux voltmètres de sensibilité différente, l'un V servant à mesurer V_0 , l'autre V' , connecté seulement après le passage de l'étincelle, à mesurer V_1 .

Pour les expériences ne comportant qu'un petit nombre d'étincelles, nous contrôlions la charge et la décharge des condensateurs pour chaque étincelle successivement en manœuvrant à la main l'interrupteur I entre chacune d'elles. Mais lorsque nous cherchions seulement à connaître l'action d'un très grand nombre d'étincelles, sans avoir besoin de faire des mesures précises d'énergie, nous laissions l'interrupteur I constamment fermé et réglions la cadence des étincelles en choisissant convenablement R et en agissant sur les appareils placés sur le circuit primaire du transformateur. De temps en temps, au cours d'une expérience de longue durée, nous ralentissions suffisamment la vitesse de charge du condensateur pour pouvoir lire correctement la tension initiale, et même au besoin la tension résiduelle.

III. — Appareils d'étude des gaz.

Nous avons utilisé au cours de nos recherches plusieurs appareils qui s'adaptent à des techniques différentes, et qui peuvent se ramener à trois types fondamentaux; nous allons les décrire successivement tels qu'ils se trouvaient réalisés en dernier lieu, sans mentionner en quoi ils différaient des modèles primitifs que nous avons dû modifier au fur et à mesure que des difficultés apparaissaient dans leur emploi. Nous commencerons par dire quelques mots de nos appareils producteurs de vide, que nous avons utilisés dans tous les cas.

Pompes à vide. — Étant donné le nombre considérable des expériences que nous prévoyions, il était indispensable d'avoir une organisation permettant de faire très rapidement un vide élevé dans le tube laboratoire et les organes annexes : c'était là la meilleure façon de purger nos appareils après chaque expérience.

Au début de nos recherches, nous utilisions un groupe à vide comprenant trois pompes en cascade : la première était une

pompe rotative de Leybold donnant, à partir de la pression atmosphérique, un vide de 0,5 mm. de mercure en un temps très court, et capable d'ailleurs de faire, au besoin, un meilleur vide, mais avec un débit devenant rapidement trop faible. La seconde était une pompe de Gaede à mercure, à tambour métallique, munie de son manomètre tronqué, capable de produire un vide largement suffisant pour nos besoins, mais dont le débit n'est pas considérable aux très basses pressions. C'est pourquoi nous utilisons, pour parfaire rapidement le vide, une trompe de Langmuir à vapeur de mercure, en pyrex, à un seul corps. Au cours de notre travail, nous avons supprimé la pompe de Gaede dont la présence s'était révélée inutile, et même nuisible du point de vue de la vitesse des opérations, notre trompe de Langmuir s'amorçant très facilement sous le vide produit par la seule pompe à palettes. Les canalisations principales de notre appareil étaient faites en tubes de verre de 15 millimètres de diamètre, les autres en tubes un peu plus étroits. Tous les appareils en verre devant tenir le vide étaient soudés les uns aux autres, sauf la trompe de Langmuir, raccordée au reste de l'appareil en verre ordinaire par un joint au mastic de Golaz.

L'expérience nous a montré qu'il est mal commode d'avoir, sur le parcours des gaz, des robinets de verre; s'ils sont petits, ils s'opposent au vidage rapide, nécessitent des nettoyages fréquents et un graissage extrêmement soigné à la graisse dite «graisse caoutchouc» (65); s'ils sont gros, ils sont coûteux et encombrants. Aussi, à chaque fois que c'était possible, nous les remplaçons par des vannes à mercure, d'un fonctionnement bien plus sûr et ne nécessitant aucun entretien.

**Premier type d'appareil,
dit «appareil à trompe de circulation».**

Ce type d'appareil, dont nous n'avons pas achevé la mise au point, ne nous a servi que pour nos essais préliminaires sur la dissociation de la vapeur d'eau. Il est caractérisé par le fait que la décharge se produit dans un courant gazeux parcourant un circuit fermé grâce à une trompe de circulation à mercure. Il comporte également un dispositif permettant l'extraction au moins partielle des gaz ayant subi l'action de la décharge, opération nécessaire pour pouvoir effectuer par l'analyse chimique

certaines vérifications qui s'imposaient dans nos premières recherches.

Description. — L'appareil, représenté schématiquement par la figure 3, se compose essentiellement de cinq parties :

1° Un tube laboratoire T que nous décrirons plus loin en détail.

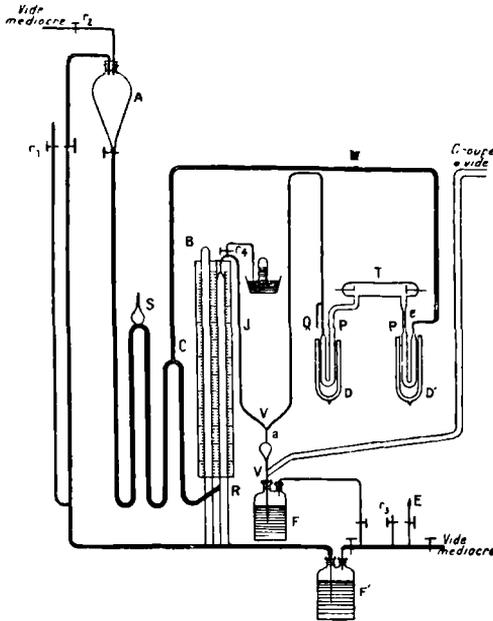


Fig. 3. — Appareil à trompe de circulation.

2° Un tube en U P communiquant avec T par un tube gros et court, et au fond duquel se trouve un peu d'eau distillée introduite avant la première expérience par l'appendice -Q. Ce tube baigne dans le liquide remplissant un vase de Dewar; on peut ainsi maintenir constamment l'eau à la température convenable.

3° Une trompe de circulation à mercure du type Sprengel, comportant une ampoule A servant de réservoir et où l'on maintient un vide partiel grâce à une pompe à palettes, un premier tube en U, un purgeur S où s'accumulerait, le cas échéant, l'air qui aurait pu être entraîné par le mercure coulant de A, et un

second tube en U amenant le mercure jusqu'au déversoir C. Les gaz à faire circuler sont emprisonnés entre les gouttelettes de mercure qui tombent du déversoir, et conduites ainsi jusqu'en R. Pour que le mercure puisse retourner dans l'ampoule A où règne une certaine dépression, il est nécessaire de le diviser en gouttelettes dans le tube de remontée; on utilise pour cela la prise d'air réglée par le robinet r_1 , suivant le dispositif bien connu.

4° Un tube en U P' analogue au tube P, mais qui communique avec T par un tube présentant un étranglement e . P' est plongé constamment dans un vase de Dewar rempli d'un mélange de neige carbonique et d'acétone (température voisine de -80°); quand P est à une température supérieure t° , il se produit un courant de vapeur d'eau de P vers P'; grâce à la perte de charge produite par l'étranglement e , la pression propre de la vapeur d'eau dans le tube laboratoire est sensiblement égale à la tension de la vapeur d'eau saturante à t° . Le rôle essentiel de P' n'est d'ailleurs pas de permettre l'établissement de ce courant de vapeur, mais bien d'empêcher celle-ci de pénétrer dans la trompe où se produiraient des condensations qui fausseraient toutes les mesures. Il est nécessaire qu'il ne circule dans la canalisation P'MC que du gaz tonnant parfaitement sec.

5° Un dispositif de mesure des gaz, comprenant une jauge J et un baromètre B.

La vanne à mercure V permet de mettre en communication avec les pompes à vide, ou de les isoler de ces dernières, le tube T et les canalisations qui y aboutissent.

La jauge (fig. 4) est constituée essentiellement par un tube en U renversé. La branche de droite J_d a un diamètre intérieur de 3 millimètres environ et porte un certain nombre de repères gravés; celle de gauche J_g a, dans sa partie supérieure, un diamètre intérieur de 3 millimètres; plus bas, il est d'environ 14 millimètres; sur toute sa longueur, le tube J_g est soigneusement calibré; une règle graduée en millimètres est placée derrière lui, verticalement, et lui est solidement amarrée. Grâce à un jaugeage au mercure avant mise en place, on a pu dresser une table donnant le volume du gaz (0,5 à 100 centimètres cubes) enfermé dans la jauge quand le mercure affleure dans la branche de droite à l'un quelconque des repères, et dans la branche de gauche à une certaine division de la règle.

vette renversée sur la cuve à mercure. La manœuvre des vannes V et V' (fig. 3) et les mouvements du mercure dans la jauge sont commandés par l'envoi dans les flacons F et F' d'air comprimé à l'aide d'une pompe de bicyclette raccordée en E à une canalisation de verre par l'intermédiaire d'une valve de chambre à air. En r_3 se trouve un robinet de purge.

Fonctionnement. — On refroidit le tube P à -80° et, découvrant la vanne V, on fait le vide complet dans tout l'appareil. On ferme les vannes V et V' et l'on réchauffe P jusqu'à ce que toute la glace soit fondue; les bulles de gaz emprisonnées au moment de la congélation se dégagent. On purge de nouveau l'appareil, on ferme V et V' et l'on porte P à une température t° exactement mesurée et qui n'excède pas 10° . Supposons qu'il s'agisse d'étudier l'action d'une étincelle; on la fait jaillir et l'on met la trompe en marche; elle rassemble dans la jauge tout le gaz tonnant formé, dont on détermine la masse par lecture de son volume et de sa pression. Si au contraire, on veut étudier l'action d'un grand nombre d'étincelles sur la vapeur d'eau en présence de ses produits de dissociation, on ne ferme que la vanne V; pendant le passage des étincelles la trompe crée un véritable courant de gaz tonnant dans tout l'appareil. La vitesse de ce courant de gaz tonnant et la longueur des canalisations sont suffisantes pour qu'on n'ait guère à craindre que la vapeur d'eau atteigne la jauge par la branche J_a. L'emploi de la trompe de circulation dans de telles expériences présente l'intérêt de provoquer un brassage continu des gaz contenus dans l'appareil.

Activité catalytique du platine projeté cathodiquement. — Nous n'insisterons pas sur les avantages et les inconvénients de cet appareil, ni sur les différents genres d'expériences qu'il permet d'effectuer, mais nous parlerons avec quelque détail de certaines difficultés que nous avons rencontrées en essayant d'étudier avec lui la dissociation de la vapeur d'eau sous l'action de l'étincelle, car elles nous ont montré que certaines précautions étaient nécessaires pour l'étude correcte de celle du gaz carbonique, au sujet de laquelle nous avons fait de très nombreuses expériences quantitatives.

Nous utilisons un tube laboratoire dont les électrodes de platine se désagrègent sous l'influence de la décharge, tapissant la paroi intérieure du tube d'une mince couche de platine.

L'activité catalytique de ce dépôt est telle qu'en sa présence, le gaz tonnant ne peut subsister longtemps, même à la température ordinaire; il suffit pour s'en rendre compte de faire l'expérience suivante : sans mettre la trompe en marche, on provoque par de nombreuses et puissantes étincelles la dissociation d'une quantité notable de vapeur d'eau; puis on refroidit P et P' vers -80° , on découvre la vanne V' et l'on fait affleurer le mercure à une

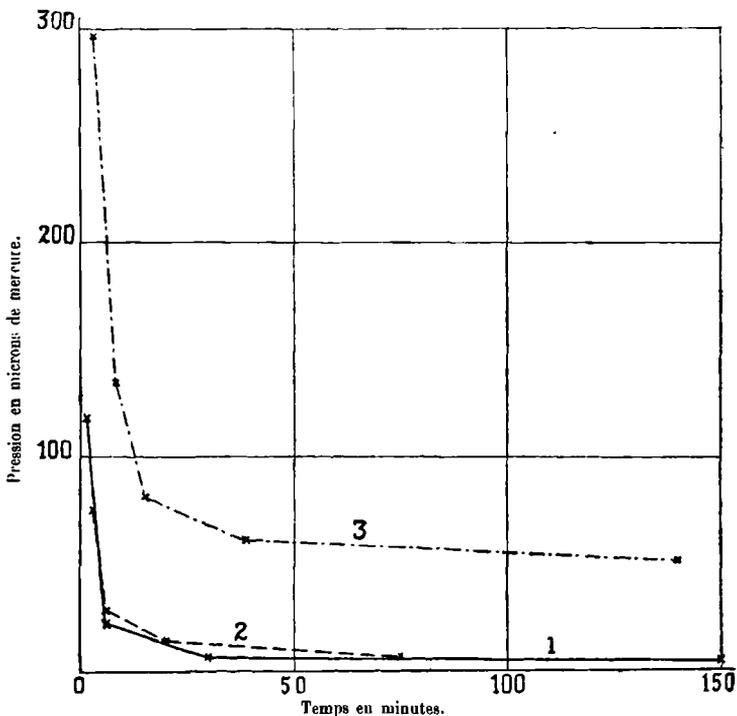


Fig. 5. — Activité catalytique du platine projeté.

certaine division située dans le bas du tube J_g . Après quelque temps, on ferme la vanne V' et, par une manœuvre dont nous avons déjà parlé, on détermine la masse du gaz tonnant emprisonné dans la jauge. Puis on découvre de nouveau V' et l'on fait affleurer le mercure de la branche J_g à la même division que précédemment; on recommence périodiquement cette opération. Les masses de gaz tonnant ainsi déterminées sont proportionnelles

à la pression de ce gaz dans l'appareil. Or, on constate que cette pression diminue considérablement d'une mesure à la suivante, ainsi que le montre la figure 5. En abscisses, nous avons porté le temps en minutes écoulé depuis qu'a jailli la dernière étincelle; en ordonnées nous avons inscrit la pression du gaz tonnant dans l'appareil, évaluée en microns de mercure. La diminution de pression est extrêmement rapide pendant les premières minutes, le piège P et le gaz qu'il contient ne se refroidissant pas instantanément de la température à laquelle ils étaient pendant le passage des étincelles jusqu'à -8° . De même, le gaz contenu dans le tube laboratoire ne reprend la température ambiante qu'après quelques minutes. Mais, vu les dimensions respectives des différentes parties de notre appareil, et le temps considérable pendant lequel on observe une diminution importante de la pression du gaz tonnant, la recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène en présence du platine pulvérisé ne peut faire aucun doute; cette action catalytique, très importante quand le tube est tiède, est encore très notable à 15° . Avec un tube dont la paroi interne était fraîchement tapissée d'une couche étendue et relativement épaisse de platine, le vide cathodique se faisait de lui-même dans tout l'appareil. Toutes conditions égales d'ailleurs, l'activité catalytique du platine projeté est d'autant moins grande qu'il est déposé depuis plus longtemps.

Pour parer à cet inconvénient, nous avons essayé d'utiliser des électrodes en aluminium; mais la présence simultanée de vapeur d'eau et de vapeur de mercure pendant le passage des étincelles provoquait la formation d'alumine et, corrélativement, des dégagements gazeux qui faussaient toutes nos expériences. L'emploi d'électrodes en cuivre fut reconnu également impossible, ce métal s'oxydant trop énergiquement.

Remarque sur le fonctionnement de la trompe de circulation. — Sans entrer dans plus de détails sur les difficultés que nous venons de signaler, et qui nous incitèrent à choisir comme gaz d'expérience autre chose que de la vapeur d'eau, nous en mentionnerons une autre, plus inattendue, due à l'emploi d'une trompe de circulation à chute de mercure. Nous nous sommes d'abord assuré, par une expérience analogue à celle qui vient d'être décrite, que l'emploi d'un tube laboratoire neuf, complètement exempt de platine projeté, ne provoquait pas catalytiquement la formation de vapeur d'eau aux dépens du gaz tonnant qui y séjournait.

Nous avons constaté ensuite qu'il suffisait de faire fonctionner la trompe de circulation, la vanne V' restant constamment ouverte, pour observer une diminution considérable de la pression du gaz tonnant contenu dans l'appareil, ainsi que le montre le tableau II. Il est à remarquer que la pression du gaz tonnant diminue d'un peu plus de 1 micron par minute de marche de la trompe, quelle que soit cette pression.

TABLEAU II.

Diminution de la pression du mélange tonnant au cours du fonctionnement de la trompe de circulation.

INTERVALLE DE TEMPS ENTRE DEUX MESURES SUCCESSIVES (en minutes).	DURÉE DE FONCTIONNEMENT DE LA TROMPE DE CIRCULATION depuis la mesure précédente (en minutes).	PRESSIION DU GAZ DANS L'APPAREIL (en microns de mercure .
Première mesure.....	"	350
21.....	0	349
48.....	11	333
96.....	0	331
63.....	38	267
65.....	0	267
95.....	60	206
80.....	60	135
31.....	0	139
80.....	40	92
97.....	0	92

Nous ne nous sommes pas attardé à établir la cause exacte de ce phénomène très gênant. Nous pensons pourtant qu'il est dû aux petites étincelles qui se produisent lors de la formation ou du rassemblement des gouttes de mercure circulant dans le tube de chute de la trompe : nous avons en effet observé très nettement ces étincelles à l'œil nu en faisant dans le laboratoire une demi-obscurité. Il y a tout lieu de penser que l'emploi de la trompe de circulation n'introduirait pas d'erreur notable si l'on avait affaire à un mélange gazeux moins instable que le gaz tonnant, et dont la pression ne serait jamais par trop faible.

Autre difficulté inhérente à l'emploi de la vapeur d'eau. — Enfin, dans nos recherches sur la décomposition de la vapeur d'eau s'est encore présentée une autre difficulté, inhérente à l'emploi

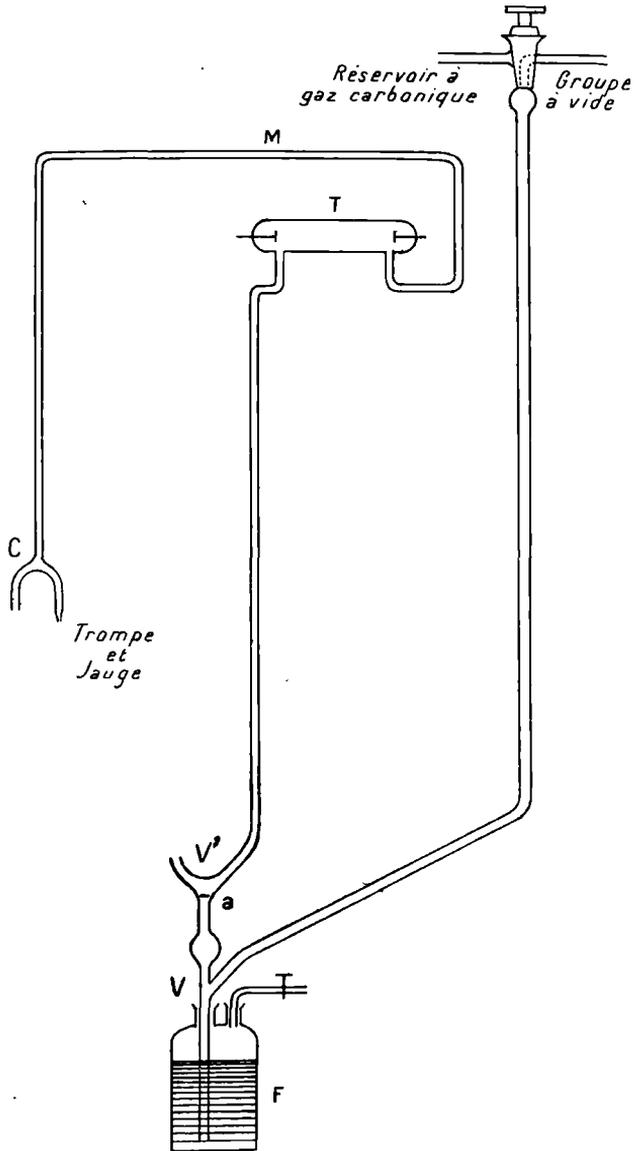


Fig. 6. Appareil à trompe de circulation pour l'étude du gaz carbonique.

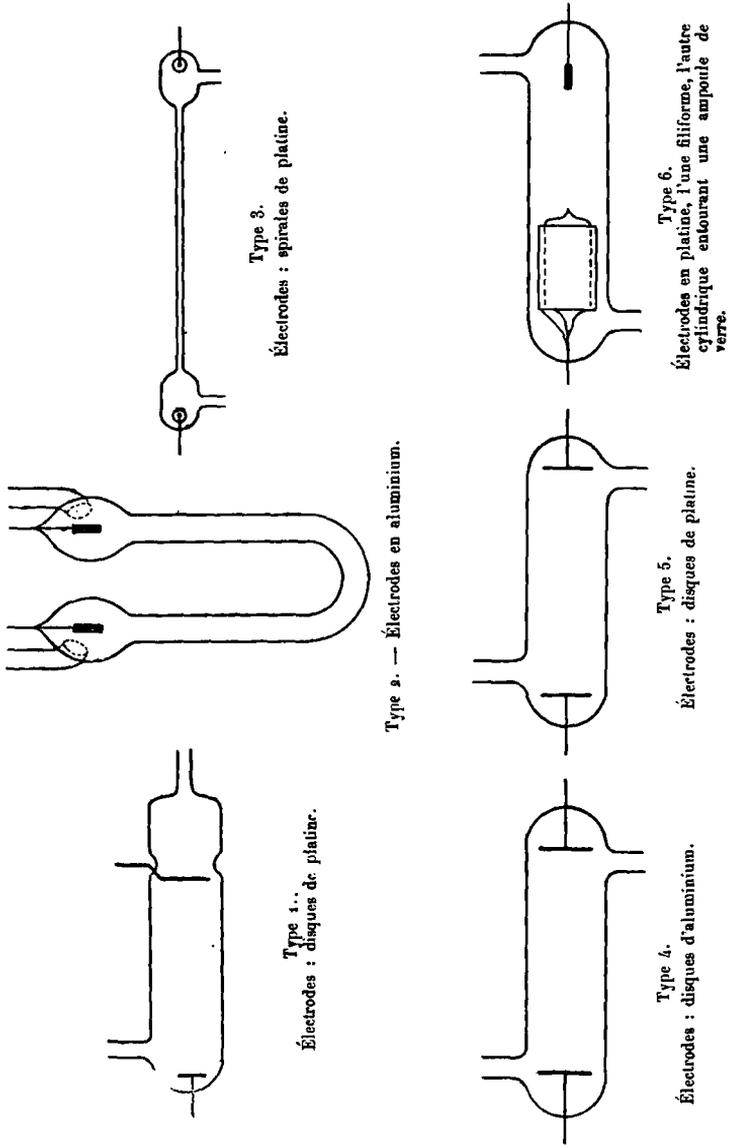


Fig. 7¹. — Tubes laboratoires pour l'étude de la vapeur d'eau.

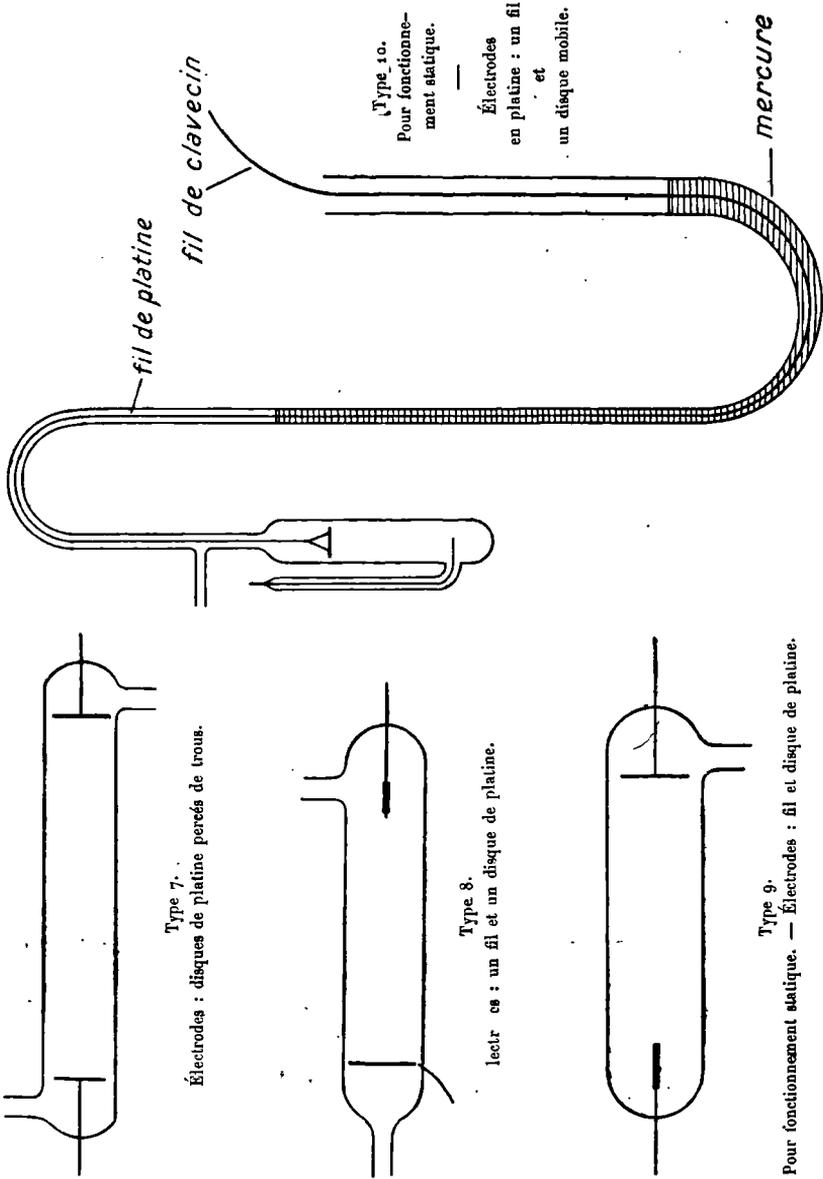


Fig. 7^a. — Tubes laboratoires pour l'étude de la vapeur d'eau.

de ce corps : il arrivait parfois que la paroi interne du tube laboratoire se tapissait d'une mince pellicule d'eau de condensation qui faussait complètement les mesures car elle shuntait l'étincelle et donnait lieu à des dégagements gazeux par simple électrolyse, ainsi que nous l'avons déjà signalé.

En résumé, l'étude de l'action chimique de la décharge sur la vapeur d'eau présentait un certain nombre de difficultés non pas insurmontables, mais qu'il eût été peu adroit de vouloir affronter dans un travail où l'on avait le choix entre un certain nombre de corps d'expérience. Aussi avons-nous jugé préférable d'essayer sans plus tarder d'opérer avec le gaz carbonique. Nos premières études, qui ont porté sur la vapeur d'eau, n'étaient cependant pas perdues, car c'est grâce à elles que nous avons pu construire presque du premier coup l'appareil statique qui nous a permis d'obtenir dans de bonnes conditions de précision et de rapidité la plupart des résultats quantitatifs qui figurent dans la suite de ce mémoire.

Nous indiquerons par un simple croquis les modifications à apporter à la construction de notre premier type d'appareil pour l'adapter à l'étude du gaz carbonique (fig. 6). D'après nos essais, il semble que, sous cette nouvelle forme, il pourrait être utilisé dans de bonnes conditions.

La figure 7 représente schématiquement les différents types de tubes laboratoires utilisés pour l'étude de la dissociation de la vapeur d'eau. Comme un grand nombre de résultats obtenus avec eux sont entachés d'erreurs parfois très importantes dont nous avons signalé plus haut les causes principales, nous préférons ne pas les publier, car nous ne pourrions en tirer aucune conclusion certaine.

Deuxième type d'appareil, dit « appareil statique ».

Nous avons préféré construire, pour l'étude du gaz carbonique, un appareil conçu dans un tout autre esprit que le précédent et dont le dessin tient largement compte des enseignements reçus au cours de nos essais préliminaires. Comme on n'y crée jamais de courant gazeux, nous l'appellerons appareil statique. Dans sa conception, nous nous sommes imposé *a priori* les conditions suivantes :

- 1° Possibilité de déterminer la composition du mélange

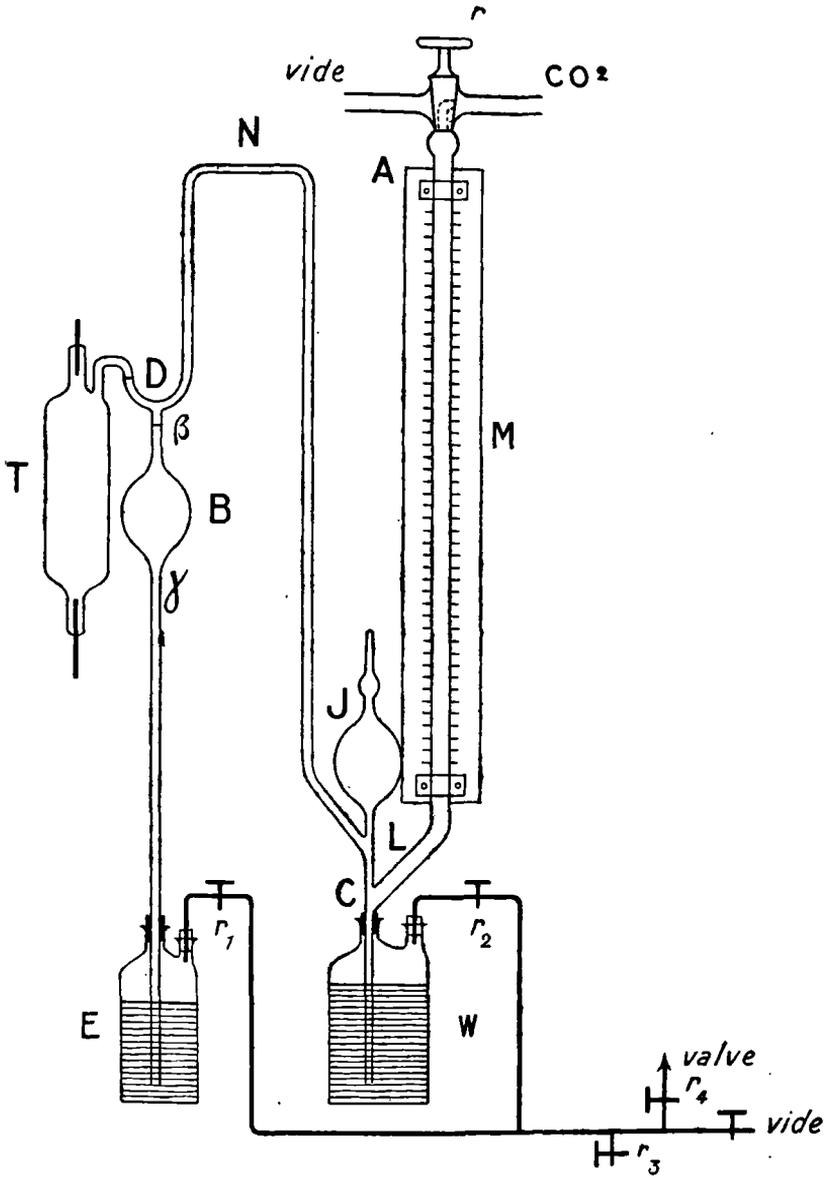


Fig. 8. — Appareil statique.

gazeux contenu dans le tube laboratoire par une méthode rapide et sûre; puisqu'il suffit pour cela de connaître sa pression, la mesure de cette pression doit être aisée et précise.

2° Suppression de la trompe de circulation, qui complique la manœuvre et l'entretien de l'appareil, et augmente les risques d'erreur.

3° Possibilité d'isoler complètement le tube laboratoire de toutes les autres parties de l'appareil, car les espaces morts empêchent de connaître la composition exacte des gaz soumis à l'action de la décharge.

Description. — Le schéma de l'appareil statique que nous avons utilisé est celui qui a été décrit il y a quelques années par M. Jolibois (66), et que représente la figure 8. Nous croyons utile, vu l'importance qu'il a pour nos recherches, d'en donner une description détaillée.

Il est construit complètement en verre blanc ordinaire; tous les raccords sont soudés au chalumeau. Il se compose de trois parties essentielles : le tube laboratoire T, la jauge J, et le flacon E relié à la boule B et à la vanne D.

Les tubes laboratoires sont construits avec le même verre que le reste de l'appareil; les soudures sont ainsi très faciles à faire sur place. Leur corps est cylindrique; la figure 9 indique la disposition et la forme des électrodes dans les principaux types que nous avons utilisés; ces électrodes sont toujours en platine et sont soudées au verre grâce à l'emploi d'un cristal spécial servant d'intermédiaire entre le platine et le verre; cette soudure étant forcément assez fragile il est nécessaire d'enrober l'électrode de cristal sur la partie avoisinante, afin que l'étincelle ne risque pas de l'atteindre et de la fêler.

La jauge J, dont la figure 10 donne le dessin détaillé, dérive de la jauge de Mac Leod. Elle est formée d'un ballon de 125 centimètres cubes environ surmonté d'un tube de 7 millimètres de diamètre intérieur présentant un renflement, et soudé à sa partie supérieure à un tube plus fin fermé à son extrémité. Sur ces tubes sont marqués trois repères *a*, *b*, *c*. Le ballon est soudé d'autre part, comme l'indique la figure, à une queue verticale présentant deux dérivations : celle qui est située le plus haut LN, a un diamètre intérieur de 7 millimètres, et communique avec

le tube laboratoire; l'autre, CA, d'un diamètre de 15 millimètres, présente une partie verticale de 1 m. 30 de haut appliquée contre une règle graduée en millimètres, et communique avec les pompes

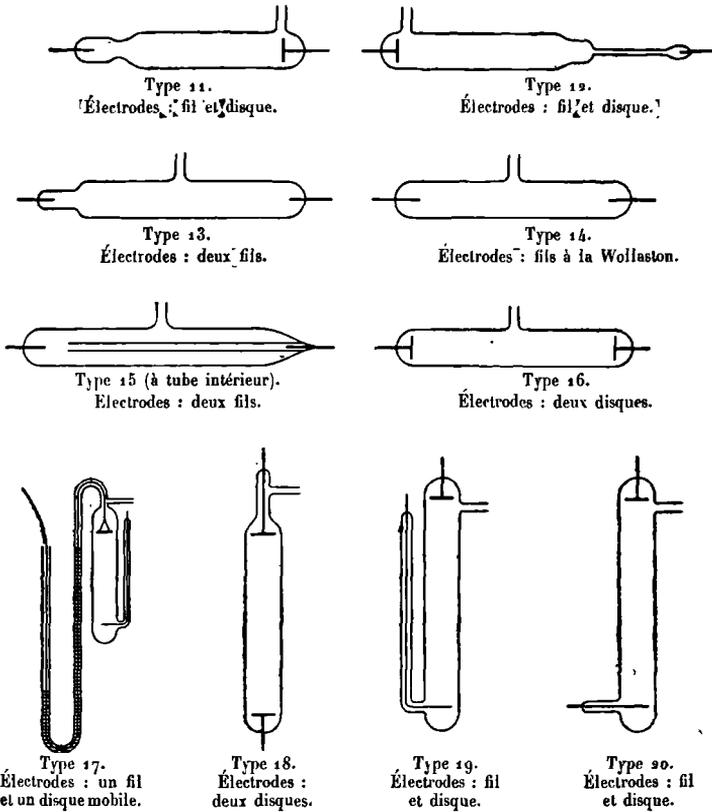


Fig. 9'. — Tubes laboratoires pour l'appareil statique.
(Les tubes sont en verre et les électrodes en platine.)

à vide ou le réservoir à gaz carbonique, grâce à un robinet *r* à boisseau creux et à deux dérivations. L'extrémité inférieure de la queue du ballon arrive au fond d'un flacon de Woolf *W* à une tubulure contenant du mercure; on peut envoyer dans ce flacon de l'air comprimé, ou faire le vide au-dessus du mercure, et régler ainsi l'ouverture ou la fermeture des vannes *C* et *L* et l'ascension

du mercure dans la jauge. Avant de mettre la jauge en place, on a eu soin de déterminer, par pesées de mercure, les volumes compris entre le sommet *f* du tube surmontant le ballon J, et chacun des repères *a*, *b*, *c*, et *d*.

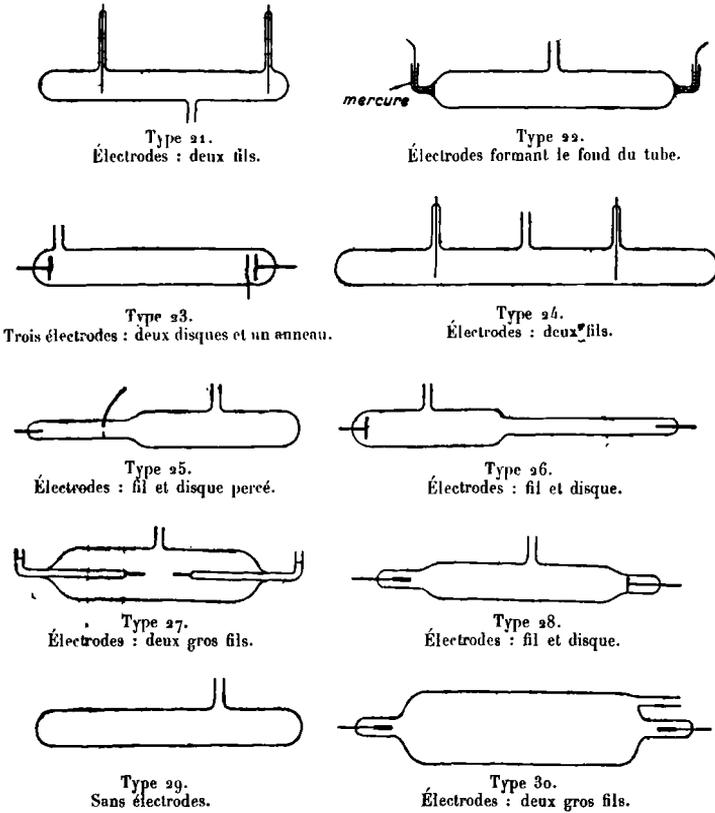


Fig. 9^e. — Tubes laboratoires pour l'appareil statique.
(Les tubes sont en verre et les électrodes en platine.)

Le flacon E (fig. 8) est identique au flacon W; le tube qui le surmonte porte une boule B de 125 centimètres cubes environ, et aboutit à une vanne à mercure D qui permet d'isoler le gaz contenu dans le tube laboratoire du reste de l'appareil. Le volume intérieur de la boule, entre les repères β et γ a été mesuré soigneusement avant montage.

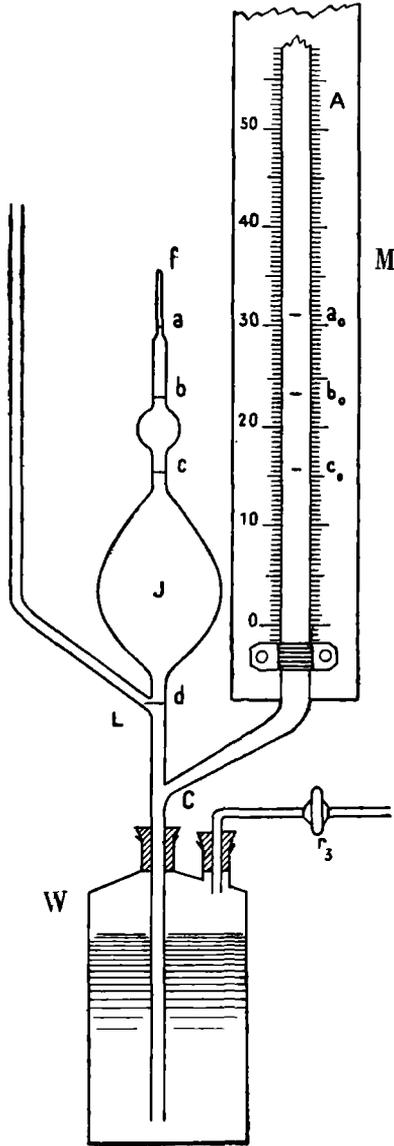


Fig. 10. — Jauge

Mesures préliminaires. — 1° Après avoir fait un vide aussi parfait que possible dans tout l'appareil, les vannes C, L et D étant ouvertes et le robinet *r* convenablement orienté (pression résiduelle de l'ordre de quelques baryes), on fait monter le mercure dans la jauge. On note les divisions c_0 , b_0 et a_0 de la règle M auxquelles affleure respectivement le mercure du tube A quand le mercure affleure dans la jauge aux repères *c*, *b* et *a*. On verra plus loin l'utilité de ces déterminations.

2° Il faut déterminer le volume total φ des gaz contenus dans l'appareil quand le mercure affleure aux repères *d* et β (fig. 8 et 10). La connaissance de φ nous sera en effet très utile un peu plus tard. A cet effet, on commence par remplir d'air sec sous faible pression tout l'appareil; on fait affleurer le mercure en *d* et β , et l'on détermine avec la jauge par une manœuvre que nous décrirons un peu plus loin la pression *p* du gaz qui occupe le volume φ . On ramène alors le mercure en *d*, et, par une manœuvre extrêmement facile des robinets r_1 et r_2 (fig. 8), on fait affleurer le mercure simultanément aux repères γ et *d*, en ayant bien soin de ne pas ouvrir la vanne C au cours des opérations. On mesure alors avec la jauge la nouvelle pression p' de l'air. La loi de Mariotte permet d'écrire l'équation suivante, où *v* désigne le volume de la boule B : $p \varphi = p' (\varphi + v)$ d'où $\varphi = \frac{p'v}{p-p}$. φ peut ainsi être déterminé avec une très bonne précision. Cette mesure effectuée, le flacon E ne servira plus qu'à commander la vanne D : jamais le mercure ne devra descendre au-dessous du repère β .

3° Enfin, il nous reste à faire une dernière mesure préliminaire, à renouveler, comme la précédente, à chaque fois que l'on change de tube laboratoire, et à cette occasion seulement. Elle a pour but de déterminer le rapport K des pressions d'une certaine masse de gaz carbonique quand, à la même température, on lui fait occuper le volume V du tube laboratoire, ou le volume φ défini précédemment. Remarquons que V pourrait être déterminé par jaugeage au mercure du tube laboratoire avant montage, et qu'on pourrait, par application de la loi de Mariotte, calculer K puisque

$K = \frac{\varphi}{V}$; mais nous préférons déterminer expérimentalement le rapport K des pressions par une manœuvre identique à celle que nous aurons à faire après chaque expérience. On remplit donc l'appareil de gaz carbonique sec sous une pression p que l'on mesure à la jauge. Puis on ferme la vanne D et, ayant ouvert la vanne C , on fait un vide excellent dans la section DNJA de l'appareil. On referme alors la vanne C , on ouvre la vanne D ; le gaz contenu dans le tube laboratoire se détend aussitôt dans le volume φ . Après avoir fait affleurer le mercure pendant un moment aux repères d et β , on mesure la pression p' du gaz dans l'appareil. On répète plusieurs fois cette expérience, et l'on détermine la valeur moyenne K du rapport $\frac{p'}{p}$ très utile à connaître exactement, ainsi qu'on le verra par la suite.

Détermination d'une pression gazeuse au moyen de la jauge. — Ouvrons les vannes C , L et D , faisons le vide dans tout l'appareil; par la manœuvre du robinet r , remplissons-le de gaz carbonique sous une pression de quelques millimètres de mercure. Pour emprisonner dans l'ensemble JLNDT une certaine quantité de gaz, il suffit de fermer la vanne C . Faisons affleurer le mercure au trait d , et proposons-nous de mesurer la pression p du gaz contenu dans l'appareil. Pour cela nous ferons monter le mercure dans la jauge jusqu'à ce qu'il affleure au trait c , b ou a , suivant que la pression initiale est plus ou moins forte. En même temps, nous ferons le vide au-dessus du mercure qui a monté dans le tube A , et nous noterons la division n de la règle à laquelle le mercure monte dans A . La pression du gaz alors enfermé dans la jauge est $n-c_0$, $n-b_0$ ou $n-a_0$ millimètres de mercure, suivant le cas. L'application de la loi de Mariotte permet d'en déduire la pression p cherchée : par exemple $p = (n-a_0) \times \frac{\text{vol. } fa}{\text{vol. } fd}$. Cette façon de procéder dispense de toute correction de capillarité. Une table dressée une fois pour toutes permet, pour chacune des trois sensibilités de la jauge, de trouver p sans aucun calcul quand on connaît n ; les rapports tels que $\frac{\text{vol. } fa}{\text{vol. } fd}$ se déduisent en effet de l'écart de la jauge faite avant montage. Dans notre appareil, les trois sensibilités de la jauge correspondaient à des rapports de compression égaux à 77,2, 330 et 2.133.

Remarquons enfin que si V est, en centimètres cubes, le volume du tube laboratoire, et p la pression, en microns de mercure, du gaz carbonique qu'il contient à la température t° C, la masse m grammes de ce gaz est : $m = 44 \times \frac{p}{760.000} \times \frac{V}{22.400} \times \frac{273}{273+t}$.

Marche d'une expérience. — Nous sommes maintenant en mesure de décrire en détail une expérience complète.

On commence par faire un vide excellent dans tout l'appareil. Puis par A on introduit le gaz à étudier; on ferme la vanne C, on fait le vide dans le tube A; on fait affleurer un instant le mercure aux repères d et β . Puis, fermant *simultanément* les vannes L et D, on enferme dans le tube laboratoire une certaine masse m grammes de gaz carbonique pur qu'il est facile de calculer après avoir déterminé sa pression p par une manœuvre de la jauge. Pendant que la décharge électrique jaillit, on ouvre les vannes L et C, et l'on fait dans la jauge un vide parfait, puis on ferme la vanne C. Quand la décharge a cessé, on ouvre la vanne D afin de laisser le gaz contenu dans le tube laboratoire se détendre dans tout l'appareil. Il occupe alors le volume φ défini précédemment. La jauge permet de déterminer sa pression p' . On en déduit la pression p'' sous laquelle se trouvait le gaz juste avant qu'il se détende; on a en effet $p'' = Kp'$. Or, puisque, ainsi que nous l'avons vérifié, la dissociation du gaz carbonique dans les conditions dans lesquelles nous la produisons est bien représentée par l'équation $2CO^2 = 2CO + O^2$, la comparaison de p avec p'' permet de calculer immédiatement le taux de dissociation α .

On a $\alpha = 2 \frac{p'' - p}{p}$. Comme on sait calculer la masse m de gaz carbonique enfermée initialement dans le tube laboratoire, on détermine facilement la masse de ce gaz qui a été dissociée.

Toutes ces mesures ne se font pas, nous le reconnaissons, avec une précision très considérable. En particulier, l'emploi de la jauge pour la mesure de la pression d'un mélange gazeux contenant du gaz carbonique n'est pas exempt de toute critique, surtout lorsqu'on opère sous des pressions très faibles nécessitant l'emploi de la plus grande sensibilité; mais notre méthode permet d'opérer très rapidement, ce qui, vu le nombre considérable d'expériences à faire, est une condition primordiale à la réussite de nos travaux; d'ailleurs, la précision de nos mesures est très suffisante pour pouvoir formuler des conclusions certaines, ce qui est l'essen-

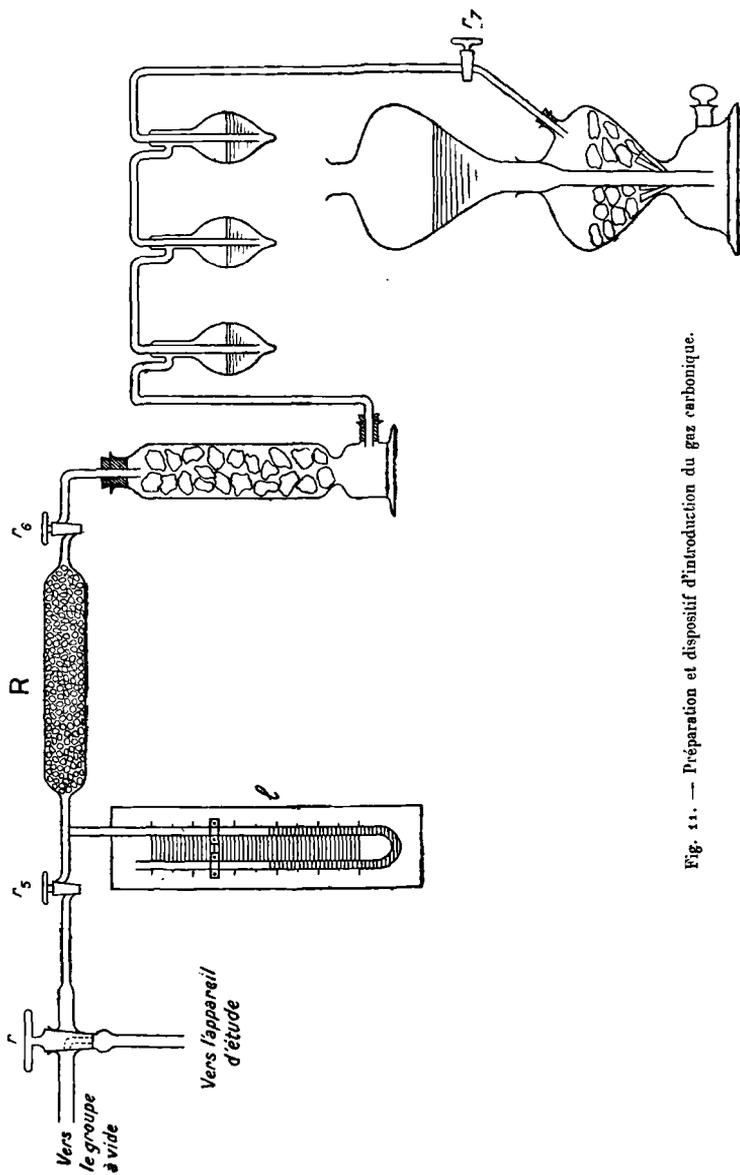


Fig. 41. — Préparation et dispositif d'introduction du gaz carbonique.

tiel, une haute précision dans la valeur numérique des résultats n'ayant, dans une étude comme celle-ci, qu'un intérêt assez restreint.

Avant de recommencer une nouvelle expérience, il faut ouvrir les vannes D, L et C et faire dans l'appareil un vide aussi parfait que possible, ce qui, grâce à l'excellent groupe à vide dont nous disposions, à la forme simple et ramassée de l'appareil, au grand diamètre et à la faible longueur des canalisations, ne demandait que très peu de temps.

Appareil producteur de gaz carbonique. — Nous produisions le gaz carbonique dont nous avons besoin par action de l'acide chlorhydrique sur du marbre très pur dans un appareil de Kipp (fig. 11). Le gaz carbonique était lavé par barbotage dans de l'eau contenue dans trois laveurs de Cloëz, puis desséché par du chlorure de calcium, et arrivait dans un tube R contenant des billes de verre et de l'anhydride phosphorique, assez grand pour que le gaz carbonique y séjourne longtemps avant d'être utilisé. L'installation était telle que le manomètre à mercure à air libre branché sur R indiquait une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique quand r_6 et r_7 étaient ouverts; tout risque de rentrée d'air dans cette région était ainsi écarté. Normalement, r_6 restait fermé afin de diminuer les risques d'arrivée de vapeur d'eau.

Pour remplir de gaz carbonique sous une pression de quelques millimètres de mercure l'appareil d'utilisation préalablement vidé de tout gaz, on commençait par maintenir fermés r et r_6 , et l'on ouvrait très doucement r_5 . On suivait la marche du manomètre l et l'on refermait r_5 quand la pression du gaz avait baissé dans R d'une certaine quantité qu'on déterminait empiriquement avec la plus grande facilité, et telle que si alors on ouvrait r , l'appareil d'utilisation se remplissait de gaz carbonique sous la pression p désirée. Ensuite, on refermait r et l'on ouvrait un instant r_6 pour remplir à nouveau le réservoir R. Il ne restait plus, pour connaître exactement p , qu'à se servir de la jauge, comme il a été indiqué plus haut.

La figure 12 représente l'ensemble de notre installation dans le cas où nous étudions l'action chimique de l'étincelle condensée sur le gaz carbonique, et où la charge des condensateurs se faisait avec un transformateur et un kénotron. C'est exactement cette

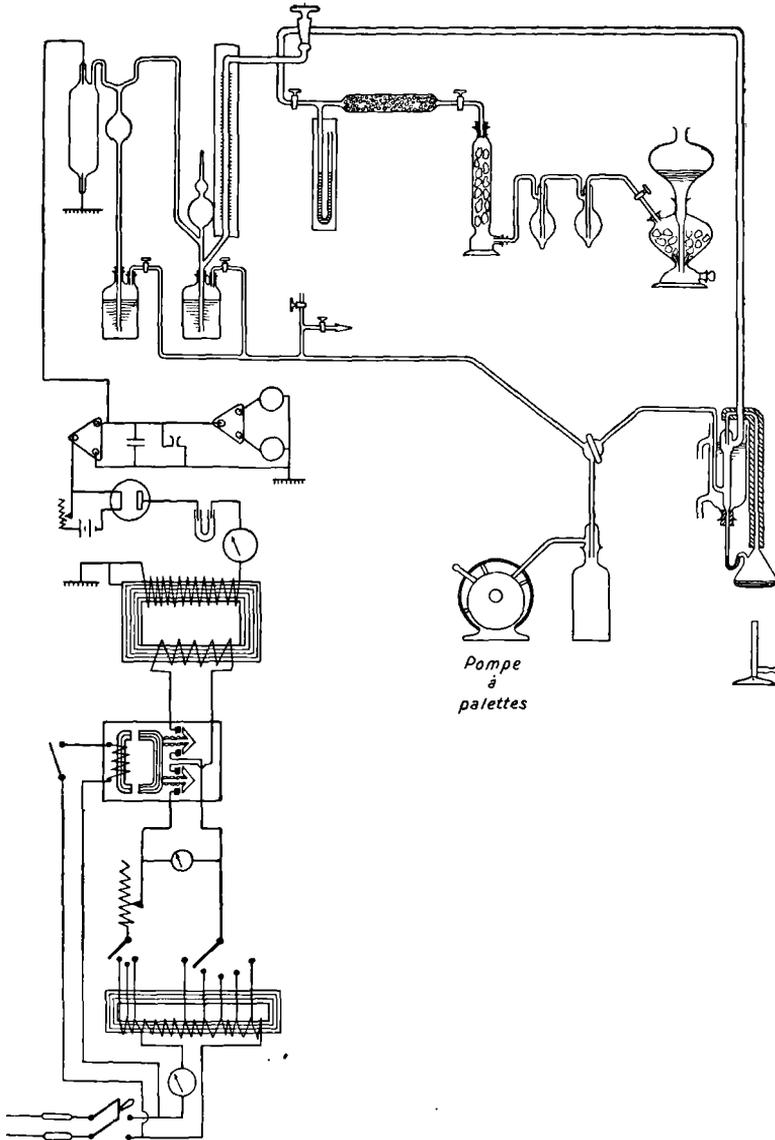


Fig. 19. — Ensemble des appareils utilisés pour l'étude de la dissociation du gaz carbonique par l'étincelle condensée.

disposition d'appareils que nous avons utilisée pour faire nos expériences définitives, dont nous allons exposer un peu plus loin les résultats quantitatifs.

**Troisième type d'appareil,
dit « appareil à courant gazeux à grand débit ».**

Pour quelques recherches qualitatives dont nous parlerons dans la suite de ce mémoire, nous avons construit un appareil tout différent de ceux que nous venons de décrire. Il est représenté par la figure 13, et comporte essentiellement un réservoir à gaz R à deux flacons communicants, un dispositif de purification et de dessiccation, un diffuseur D, un tube laboratoire T, un flacon de 5 litres F servant à régulariser la pression et sur lequel est branchée une jauge de MacLeod J, et enfin une pompe d'extraction, ici simple pompe à palettes.

Le gaz à étudier devant, pour certaines de nos expériences, être rigoureusement privé d'oxygène, nous disposions alors à l'intérieur du réservoir R des bâtons de phosphore blanc dont un bout était enfilé sur une baguette de verre. L'appareil de purification et de dessiccation se composait de deux laveurs de Cloëz à pyrogallate de potassium, d'un dessiccateur à chlorure de calcium suivi d'un autre à anhydride phosphorique, puis d'un tube large, horizontal, présentant à sa partie inférieure des renflements dans lesquels nous avons placé du phosphore que nous faisons bouillir doucement lors du passage du gaz, en promenant sous le tube un bec Bunsen. A l'extrémité du tube se trouvait du coton de verre destiné à arrêter les vapeurs de phosphore et l'anhydride phosphorique, puis un dessiccateur à billes de verre roulées dans de l'anhydride phosphorique. Le gaz, ainsi parfaitement sec et privé d'oxygène, se rendait au diffuseur.

Le diffuseur était constitué par un tuyau de pipe *d* fermé à son extrémité inférieure par du mastic de Golaz, et raccordé d'autre part à un tube de verre. Le tuyau de pipe était placé dans un tube de verre plus large fermé à sa partie supérieure et dont la partie inférieure, ouverte, plongeait dans un flacon contenant du mercure. Ce tube communiquait, par un tube soudé latéralement, avec le réservoir R. Quand on créait une dépression dans l'ensemble FJT, le gaz traversait le tuyau de pipe. Si, par l'envoi d'air comprimé dans le flacon W, on faisait varier la hauteur

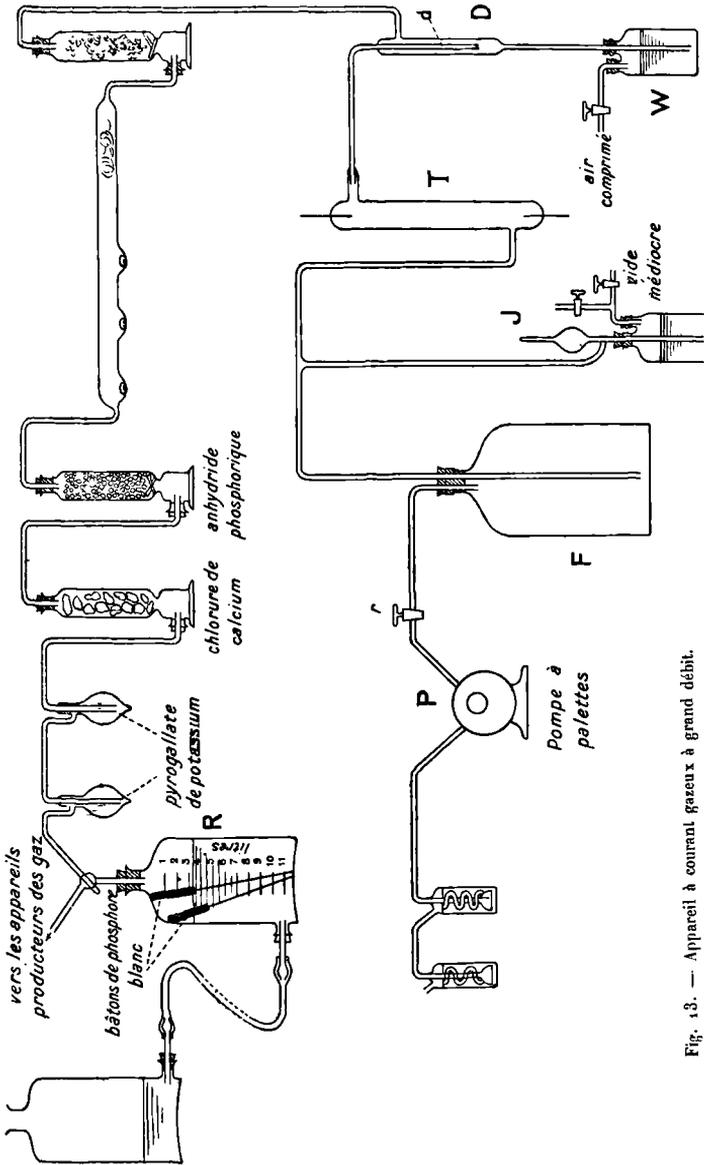


Fig. 13. — Appareil à courant gazeux à grand débit.

du mercure dans le diffuseur, on changeait du même coup le débit du diffuseur. Remarquons que ce réglage n'était possible que parce que la pression était plus forte à l'extérieur de d qu'à l'intérieur; sinon, le gaz eût toujours traversé le tuyau de terre sur toute sa hauteur, en faisant bouillonner le mercure qui l'entourait.

On comprend dès lors le fonctionnement de l'appareil; la pompe P tournant à vitesse constante et la pression du gaz dans R étant aussi constante, on pouvait, en manœuvrant r et en réglant convenablement la hauteur du mercure dans D, créer dans l'ensemble TF un courant continu de gaz dont la pression, facile à mesurer approximativement avec la jauge, était d'autant plus faible que le niveau du mercure était plus élevé dans le diffuseur. Au sortir de la pompe P, les gaz traversaient un analyseur, constitué par deux laveurs de Maquenne-Goutal. On aurait pu au besoin les recueillir sur une cuve à eau ou à mercure.

Dans le tube T, on pouvait soumettre les gaz à une action quelconque, par exemple à celle des décharges électriques. Nous avons utilisé un tel appareil pour provoquer l'activation de l'azote sous faible pression (quelques millimètres de mercure) par l'action de l'étincelle condensée, et pour étudier sommairement l'action de l'azote actif sur la formation de gaz carbonique dans un mélange d'azote et d'oxyde de carbone soumis à l'action de l'étincelle condensée. Le tube laboratoire dont nous nous servions alors était en pyrex. Son diamètre était voisin de 35 millimètres et ses électrodes constituées chacune par un fil de tungstène d'un millimètre de diamètre placé suivant l'axe du tube. La longueur de l'étincelle était de 17 centimètres.

Nous exposerons les résultats obtenus, que nous avons déjà publiés en partie (67), dans la suite de ce mémoire.

BIBLIOGRAPHIE.

(61) H. ABRAHAM, *Recueil d'expériences élémentaires de physique*. 2^e partie, p. 233 (Graduation d'un galvanomètre). Édition: Gauthier-Villars, Paris, 1904.

(62) P. VILLARD et H. ABRAHAM, *C. R.*, 152, 1134, 1911. — Sur un volt-mètre électrostatique à lecture directe pour très hautes tensions.

(63) F. KOHLRAUSCH, *Lehrbuch der praktischen Physik*, 14^e édition, p. 633, S 5. Édition: Teubner, Berlin, 1923.

(64) P. VILLAR, *J. de Phys. th. et appl. (4)*, 7, 325, 1908. — Sur la lumière positive et le passage de l'électricité dans les gaz.

(65) L. DUNOYER, *La technique du vide*, p. 149. — Conférences-rapports de documentation sur la physique. Édition : « Les Presses Universitaires de France », Paris, 1924.

(66) P. JOLIBOIS, *C. R.*, 181, 608, 1925. — Méthodes permettant d'étudier les effets chimiques de l'étincelle électrique sur les gaz à basse pression.

(67) P. JOLIBOIS et H. LEFEBVRE, *C. R.*, 185, 853, 1927. — Sur une réaction nouvelle de l'azote actif.

CHAPITRE IV.

DISSOCIATION DU GAZ CARBONIQUE PAR L'ÉTINCELLE CONDENSÉE. — LE RENDEMENT CHIMIQUE.

Notre but était, nous l'avons dit, d'étudier l'influence sur l'action chimique de la décharge des variations d'un certain nombre de facteurs tels que les caractéristiques du circuit électrique, la pression du gaz, etc. Il fallait pour cela faire un nombre considérable d'expériences afin de pouvoir démêler l'influence propre des variations de chacun d'eux indépendamment des variations concomitantes d'un certain nombre d'autres, car tous ne sont pas indépendants. Nous avons donc fait plusieurs groupes d'expériences en faisant varier autant que possible un seul facteur indépendant de l'un à l'autre. Il est bien évident qu'une telle recherche est avant tout d'un intérêt théorique, mais les conclusions auxquelles elle peut aboutir ne sont pas sans valeur pour le praticien. Aussi exposerons-nous les résultats auxquels nous sommes parvenu en nous plaçant de deux points de vue différents : nous étudierons d'abord le rendement énergétique de l'action chimique d'une étincelle condensée jaillissant dans du gaz carbonique pur, puis nous montrerons que l'action d'un grand nombre d'étincelles sur une masse déterminée de gaz enfermé dans le tube laboratoire conduit à un équilibre entre le gaz carbonique et ses produits de dissociation, et nous verrons comment varie cette limite suivant les conditions dans lesquelles on opère. Nous serons amené ainsi à décrire nos expériences dans un ordre très différent de l'ordre chronologique, mais l'exposé des résultats y gagnera en clarté.

Définition du rendement chimique.

Dans ce chapitre nous parlerons spécialement du rendement chimique de l'étincelle condensée, dont nous allons donner la définition.

Nous avons déjà dit que, dans nos expériences, une seule réaction devait être prise en considération : la dissociation du gaz carbonique en oxyde de carbone et oxygène. Pour nos calculs, nous avons adopté comme chaleur de combustion d'une molécule d'oxyde de carbone 68.200 petites calories : $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2 + 68.200$. La dissociation d'un gramme de gaz carbonique en oxyde de carbone et oxygène absorbe donc 1.550 petites calories. Or, notre appareil nous permet de déterminer la masse m grammes de gaz carbonique dissocié dans le tube laboratoire quand on y dépense sous forme d'énergie électrique W joules. D'après l'équation précédente, cette dissociation aurait pu se faire en dépensant seulement $m \times 1.550$ calories, équivalant à $m \times 1.550 \times 4,18 = W_1$ joules. Nous dirons donc que le rendement chimique ρ de la décharge est égal au quotient $\frac{W_1}{W}$.

La connaissance de ρ est essentielle du point de vue économique; nous avons donc étudié ses variations en fonction d'un certain nombre de facteurs.

Notations.

Pour éviter toute confusion, nous croyons utile de rappeler les notations définies précédemment pour la plupart, et que nous conserverons, sauf indications contraires, jusqu'à la fin de ce mémoire.

C , capacité d'un condensateur, en farads.

V_0 , différence de potentiel, en volts, aux bornes du condensateur au moment où l'étincelle jaillit : c'est la « tension initiale ».

V_1 , « tension résiduelle », en volts (voir définition détaillée p. 37).

W , énergie, en joules, dissipée dans le tube laboratoire (voir définition détaillée p. 36).

p , pression du gaz carbonique avant la décharge, en microns de mercure.

p'' , pression totale des gaz après la décharge, en microns de mercure. (Dans une même expérience, p et p'' correspondent toujours à la même masse de gaz, prise à la même température et à la même pression; seule la composition chimique est différente.)

α , taux de dissociation du gaz carbonique ($\alpha = 2 \frac{p'' - p}{p}$).

V , volume, en centimètres cubes, du tube laboratoire.

ρ , rendement chimique.

En principe, l'indice m ajouté à un symbole quelconque indique qu'il s'agit de la moyenne arithmétique des n valeurs trouvées pour tout un ensemble de mesures. Pourtant, dans le cas des étincelles condensées, W_m désigne souvent la quantité $\frac{1}{2} C (V_{0m}^2 - V_{1m}^2)$, V_{0m} et V_{1m} étant les moyennes arithmétiques des valeurs de la tension initiale et de la tension résiduelle pour les étincelles ayant jailli au cours d'une expérience. A proprement parler, l'énergie moyenne d'une étincelle est $\frac{1}{n} \times \frac{1}{2} C (\Sigma V_0^2 - \Sigma V_1^2)$. Mais l'ensemble des valeurs de V_0 d'une part, et l'ensemble des valeurs de V_1 d'autre part sont assez peu différents de V_{0m} et V_{1m} respectivement pour qu'on puisse confondre sans erreur sensible, ainsi que nous l'avons vérifié dans quelques cas où nous avons effectué les calculs complets, $(V_{0m}^2 - V_{1m}^2)$ et $\frac{1}{n} \times (\Sigma V_0^2 - \Sigma V_1^2)$.

Etant donné notre façon d'opérer, décrite à la fin du chapitre III, et compte tenu de ce que nous faisons toutes nos mesures de pression à une température toujours très voisine de 17° , attendu que nous opérons dans un laboratoire à température très sensiblement constante, il est très facile de voir que le rendement chimique de la décharge correspondant à une dépense d'énergie électrique égale à W joules est donné par la formule :

$$\begin{aligned} \rho &= 4,18 \times 68.200 \times \frac{V}{22.400} \times \frac{273}{290} \times \frac{p}{760.000} \times \frac{2(p'' - p)}{p} \times \frac{1}{W} \\ &= 315,3 \times 10^{-7} \times V \times \frac{p'' - p}{W}. \end{aligned}$$

Lueurs et étincelle condensée.

Nous avons observé un phénomène déjà signalé par M. P. Villard (68) : pendant que l'on charge le condensateur, on voit fréquemment s'allumer dans le tube laboratoire des lueurs pâles provoquées par le passage d'un courant d'intensité toujours très faible, et qui, si l'on isole le condensateur du générateur, s'éteignent quand la différence de potentiel entre les armatures du condensateur tombe en dessous d'une certaine valeur de l'ordre d'un millier de volts. La véritable étincelle condensée qui décharge presque instantanément le condensateur n'éclate donc pas à coup sûr si le générateur électrique ne débite pas un courant d'une intensité suffisante, car le condensateur, shunté par ces lueurs, n'arrive pas à se charger suffisamment; mais elle se produit toujours si l'on charge le condensateur assez vite pour que la tension entre ses bornes puisse atteindre le potentiel disruptif proprement dit. Nous avons constaté que la quantité de gaz carbonique dissocié pendant que se produisent les lueurs pâles, que nous parvenions à entretenir systématiquement pendant une heure et plus en réglant convenablement le débit de notre générateur, est très minime. Quoiqu'il en soit, les phénomènes parasites de la décharge par étincelle condensée contribuent forcément à accroître la dispersion que nous avons constatée dans les résultats numériques de nos expériences.

La dispersion.

Nous allons voir, dans les tableaux qui vont suivre, que les nombres obtenus ne sont pas rigoureusement les mêmes quand on recommence plusieurs fois une même expérience dans des conditions qu'on pourrait croire *a priori* identiques. En particulier, la différence de potentiel au moment où jaillit l'étincelle n'est pas très constante. La cause de ces irrégularités, qui ont toujours été observées par les physiciens qui ont étudié la décharge dans les gaz sous faible pression, n'est pas connue bien exactement. Il est possible que la présence d'une quantité de vapeur d'eau variable, bien que toujours très faible, influe considérablement sur le potentiel explosif (69).

Le tableau III donne les résultats d'expériences portant chacune sur l'action d'une seule étincelle condensée; il met en relief l'importance de la dispersion.

TABLEAU III.

Étude de la dispersion.

V.	G.	V ₀	V ₁	W.	p.	p ² .	α.	ρ
111,4	10,78 × 10 ⁻⁴	2040	400	21,6	3330	3840	0,306	8,3 × 10 ⁻³
—	—	1940	380	19,5	3380	3905	0,310	9,5 —
—	—	2400	450	30,0	3330	4075	0,448	8,7 —
—	—	2430	600	29,9	3350	4030	0,406	8,0 —
—	—	2150	420	23,9	3475	4190	0,411	10,5 —
—	—	2650	500	36,4	3360	4240	0,524	8,5 —
—	—	2450	425	31,2	3360	4285	0,551	10,4 —
—	—	1860	360	17,8	3410	3860	0,264	8,9 —
—	—	2700	475	38,1	3470	4375	0,522	8,3 —
—	—	2740	610	38,4	3450	4450	0,580	9,2 —

Le rendement moyen pour ces dix expériences ressort à $9,03 \times 10^{-2}$, mais les valeurs extrêmes données par l'expérience sont $8,0 \times 10^{-2}$ et $10,5 \times 10^{-2}$, qui diffèrent de la précédente de 11,5 et

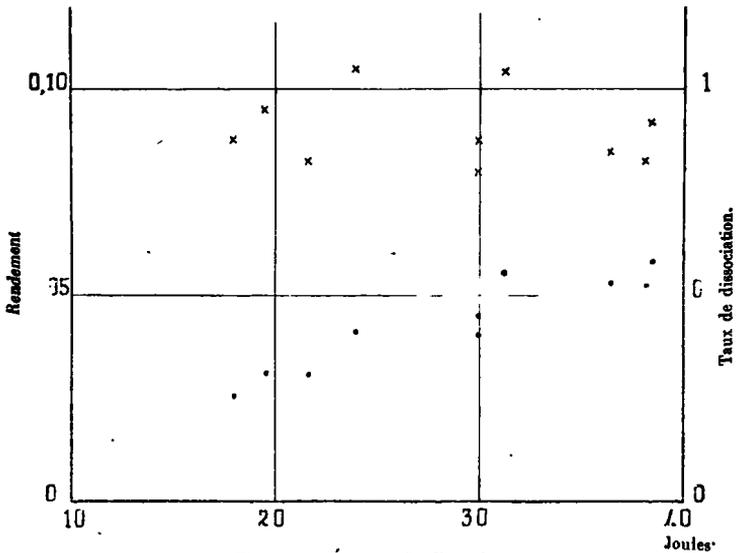


Fig. 14. — Étude de la dispersion.

16,5 p. 100. Il suffit de placer sur un graphique (fig. 14) des petites croix dont les coordonnées sont ρ et W , ou des points ronds dont les coordonnées sont α et W pour se faire une idée de l'importance de la dispersion.

La figure 15, relative à des expériences faites avec un tube type 24 (fig. 9, p. 54), est aussi très suggestive. La pression initiale du gaz carbonique était alors comprise entre 3385 et 3420 microns de mercure, et la capacité du condensateur 2,29 microfarads; on faisait jaillir une seule étincelle à chaque expérience.

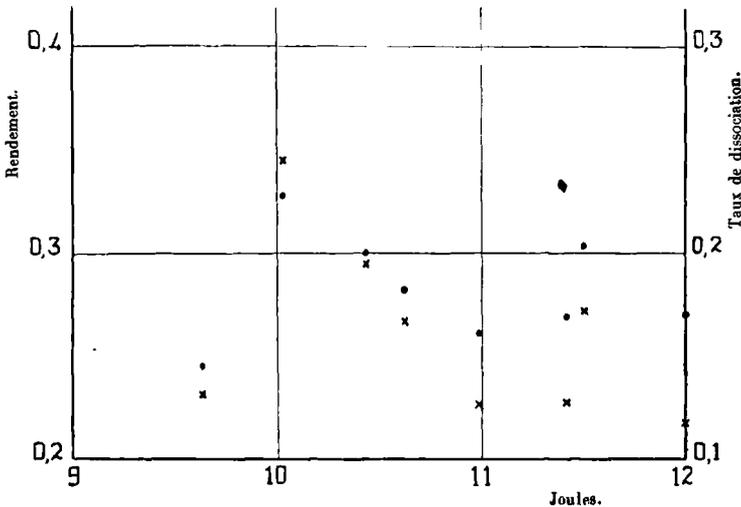


Fig. 15. — Étude de la dispersion.

Les cas que nous venons de choisir ne sont pas exceptionnels. Nous avons même dû, au cours de nos recherches, laisser complètement de côté certaines séries d'expériences qui, sans que nous ayons pu en trouver la cause, présentaient des irrégularités par trop importantes. Nous n'avons jamais formulé de conclusions qu'en nous basant sur des expériences que nous pouvions reproduire à volonté avec une régularité suffisante. Presque toujours, avant de démonter un tube laboratoire, nous recommencions les premiers essais faits avec lui, afin de nous assurer qu'un « vieillissement » du tube n'était pas intervenu au cours de nos travaux, empêchant de comparer les expériences faites à des époques différentes, et risquant de fausser complètement nos conclusions.

· Nous avons déjà dit l'importance considérable que nous attachions à l'étude de la première étincelle qui jaillit dans du gaz carbonique pur, puis à celle de chacune des suivantes considérées isolément. Les résultats que nous allons exposer maintenant, dont beaucoup portent précisément sur la première étincelle, vont montrer l'intérêt qu'a présenté cette façon de conduire nos recherches.

Influence de la tension initiale sur l'action chimique de la première étincelle.

Nous avons déjà fait remarquer (70) que la tension initiale V_0 mesurée aux bornes du condensateur au moment où éclate une étincelle varie dans de larges limites alors même que l'on s'efforce de répéter une expérience dans des conditions aussi identiques que possible (même tube, mêmes valeurs de p et C , même vitesse de charge des condensateurs, etc.). Le tableau IV, où ne sont relatées que quelques-unes de nos expériences qui, toutes, ont conduit aux mêmes conclusions, et les courbes correspondantes (fig. 16 à 19), forcément un peu arbitraires à cause de la dispersion, permettent de se rendre compte de l'influence des variations de la tension initiale sur l'énergie dissipée dans l'étincelle, le taux de dissociation et le rendement, et de formuler les conclusions suivantes relativement à l'action d'une étincelle condensée jaillissant dans du gaz carbonique pur (première étincelle). Naturellement, ces conclusions ne s'appliquent que si l'on considère une série d'expériences faites avec un même tube laboratoire, renfermant du gaz carbonique sous une pression toujours la même et en employant un condensateur de capacité constante.

1° L'énergie dissipée par une étincelle croît généralement avec la tension initiale, malgré les variations irrégulières de la tension résiduelle.

2° Le taux de dissociation croît avec la tension initiale.

3° Le rendement croît avec la tension initiale tant que le taux de dissociation reste faible; quand celui-ci atteint une valeur élevée, le rendement varie en sens inverse de la tension initiale.

Contentons-nous pour l'instant de ces simples constatations; nous serons un peu plus tard en mesure d'en donner une explication ayant un caractère très général.

TABLEAU IV.

Influence de la tension initiale sur le rendement de la première étincelle.

TYPE du TUBE LABORA- TOIRE.	C.	V ₀ .	V ₁ .	W.	p.	α.	ρ.	OBSERVA- TIONS.
Type 11. V = 111,4	0,52 × 10 ⁶	2730	200	1,93	3350	0,058	0,176	1 ^{re} série, courbe A, fig. 16.
		2750	275	1,95	3450	0,046	0,144	
		2800	250	2,05	3390	0,062	0,180	
		2900	450	2,13	33 0	0,077	0,215	
Type 11. V = 115	2,26 × 10 ⁶	1150	240	1,42	1610	0,072	0,148	2 ^e série, fig. 17.
		1160	240	1,45	1650	0,078	0,161	
		1205	250	1,56	1630	0,082	0,155	
		1210	240	1,58	1640	0,088	0,166	
		1560	490	2,47	1640	0,172	0,205	
Type 11. V = 136.	2,385 × 10 ⁶	2145	430	5,27	3400	0,107	0,148	3 ^e série, courbe B, fig. 16.
		2260	450	5,84	3410	0,100	0,126	
		2670	550	8,14	3400	0,225	0,201	
		3100	700	10,88	3390	0,364	0,243	
Type 11. V = 115.	2,35 × 10 ⁶	1220	415	1,54	111	0,23	0,030	4 ^e série, fig. 18.
		1350	400	1,95	108	0,47	0,047	
		1390	300	2,17	105	0,45	0,040	
		1420	270	2,28	104	0,51	0,042	
		1480	300	2,47	107	0,495	0,039	
		1800	400	3,62	104	0,59	0,031	
Type 22. V = 112,4.	2,385 × 10 ⁶	2985	725	10,0	3395	0,404	0,263	5 ^e série, fig. 19.
		4025	1050	18,0	3410	0,482	0,162	
		5110	1545	28,3	3430	0,590	0,130	
		5540	1210	34,8	3390	0,664	0,115	

**Influence de la forme du tube sur le rendement
de la première étincelle (71).**

Les expériences faites en vue d'étudier l'influence de la forme du tube laboratoire sur le rendement de la première étincelle ont toutes été réalisées avec un condensateur d'une capacité de 2,4 microfarads environ, et avec du gaz carbonique sous une pression initiale très voisine de 3,4 mm. de mercure.

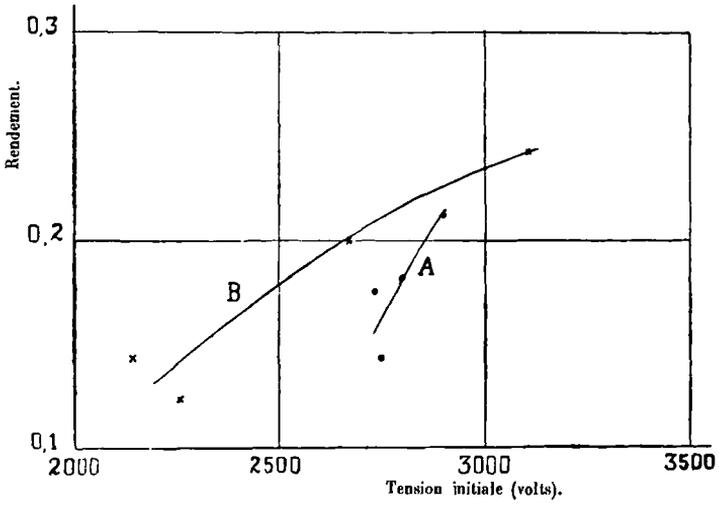


Fig. 16. — Influence de la tension initiale sur le rendement.

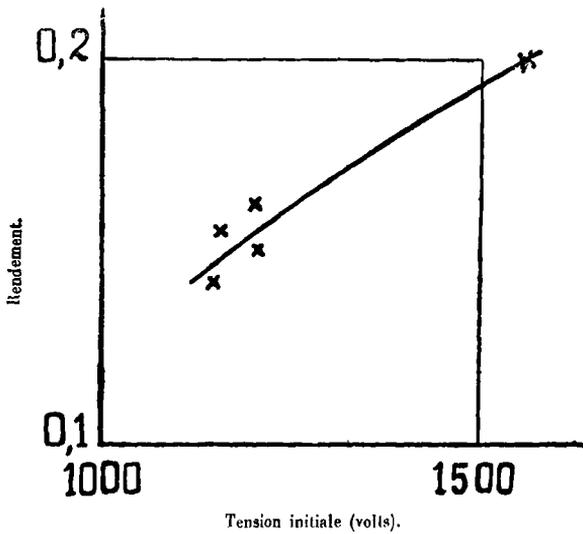


Fig. 17. — Influence de la tension initiale sur le rendement.

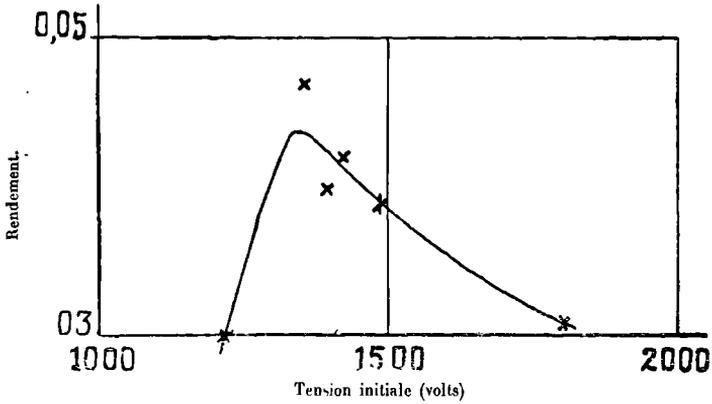


Fig. 18. — Influence de la tension initiale sur le rendement.

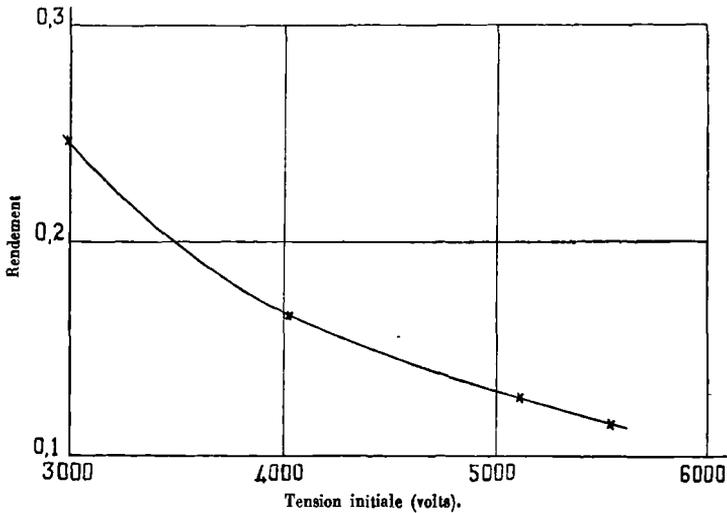


Fig. 19. — Influence de la tension initiale sur le rendement.

On peut s'attendre *a priori* à ce que le volume de l'étincelle exerce une grande influence sur son rendement chimique; or, ce volume dépend non seulement de certains facteurs comme la capacité du condensateur, la pression du gaz, etc., mais encore d'un autre sur lequel nous pouvons agir facilement : la forme

même du tube laboratoire. Si l'on utilise un tube cylindrique d'assez grand diamètre et à électrodes centrées, l'étincelle condensée ne s'approche pas très près des parois, et celles-ci ne doivent exercer sur le rendement chimique qu'une influence vraisemblablement peu importante. Si, au contraire, le tube est très étroit, l'étincelle en lèche les parois qui s'échauffent con idérablement

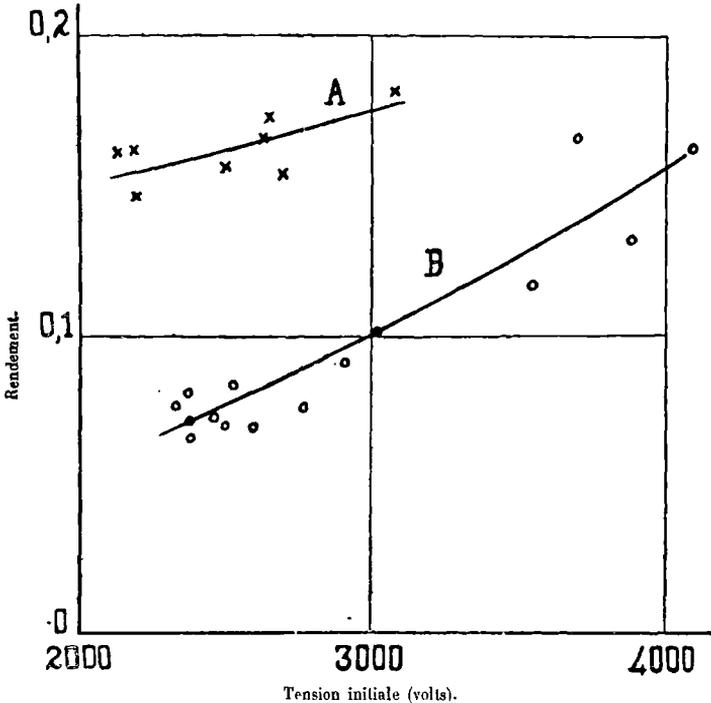


Fig. 20. — Influence de la forme du tube sur le rendement.

et peuvent même être détériorées; le volume de gaz soumis à l'action de l'étincelle devient moins considérable et le gaz est vraisemblablement porté à une température extrêmement élevée sans qu'il en résulte un gain notable sur l'avancement des réactions chimiques, ainsi que nous le montrerons plus loin : le gaz est, si l'on veut, inutilement surchauffé. Un tube laboratoire très étroit ou, du moins, dans lequel l'étincelle doit parcourir un tube étroit, doit donc conduire à de mauvais rendements. C'est ce que l'expérience a confirmé, ainsi que le montrent les figures 20 et 21.

Figure 20. — Capacité du condensateur : 2,385 microfarads. Pression initiale du gaz carbonique : 3.390 à 3.420 microns de mercure. En abscisses, tension initiale; en ordonnées, rendement chimique de la première étincelle. Courbe A et petites croix relatives à un tube type 11 (fig. 9, p. 53) : électrodes en platine, l'une filiforme, l'autre en forme de disque. Distance des électrodes : 25 centimètres. Diamètre de la partie large du tube : 28 millimètres. L'étranglement est peu accentué, et le verre n'est pas détérioré par le passage de plusieurs centaines d'étincelles. Capacité du tube : 135 centimètres cubes.

Courbe B et petits cercles relatifs à un tube type 12 (fig. 9, p. 53), qui n'est autre que le précédent que l'on a coupé en avant de l'électrode filiforme pour placer sur le trajet de l'étincelle un tube capillaire de 5 centimètres de long et 1,5 mm. de diamètre qui s'est d'ailleurs détérioré extrêmement rapidement : des morceaux de verre étaient arrachés au passage de chaque étincelle. Longueur de l'étincelle : 30 centimètres. Volume du tube : 135 centimètres cubes.

Remarquons que dans ces expériences, le taux de dissociation ne dépassait jamais 0,3 pour la courbe A, et 0,1 pour la courbe B, et que la limite de ce taux sous l'action d'un grand nombre d'étincelles dépassait dans les deux cas 0,9.

Figure 21. — Capacité du condensateur : 2,385 microfarads. Pression initiale 3.380 à 3.430 microns de mercure. En abscisses, tension initiale; en ordonnées, rendement chimique de la première étincelle.

Petites croix (groupe A) : tube type 13 (fig. 9, p. 53). Diamètre de la partie large : 25 millimètres; diamètre de la partie plus étroite : 16 millimètres. Longueur d'étincelle : 22,3 cm. Volume du tube : 101,5 cm³.

Courbe B et petits cercles relatifs à un tube type 14 (fig. 9, p. 53). Diamètre du tube : 25 millimètres. Longueur d'étincelle : 27 centimètres. Volume du tube : 136 centimètres cubes.

Points ronds (groupe C) relatifs à un tube type 15 (fig. 9, p. 53). Diamètre du tube extérieur : 25 millimètres. Longueur d'étincelle : 24,3 cm. Longueur de la partie utile du tube intérieur : 21 centimètres; diamètre intérieur de ce tube : 8 millimètres. Volume du gaz contenu dans le tube : 99,2 cm³. Volume de l'étincelle inférieur à 15 centimètres cubes. Les résul-

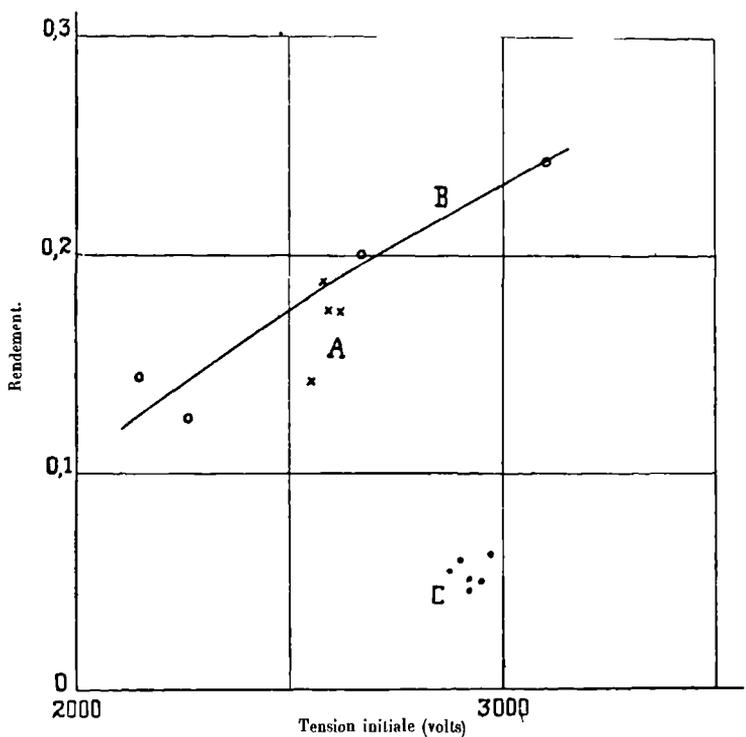


Fig. 21. — Influence de la forme du tube sur le rendement.

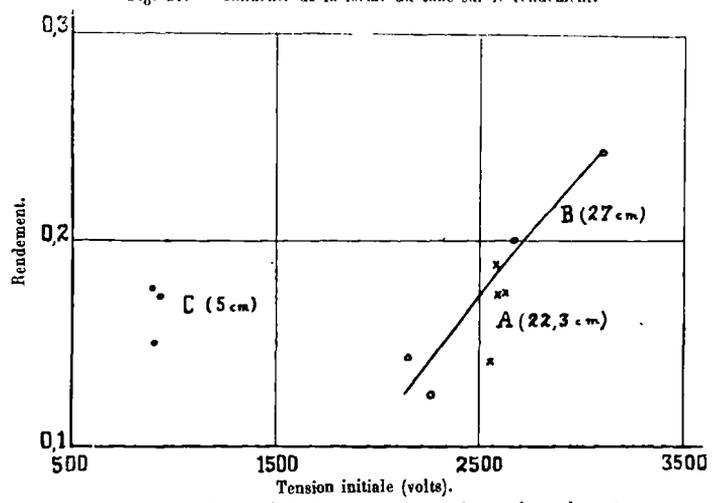


Fig. 22. — Influence de la distance des électrodes sur le rendement.

tats ne varient pas quand on inverse les polarités des deux électrodes.

Dans toutes ces expériences, le taux de dissociation ne dépassait pas 0,35 pour le groupe A et la courbe B, et 0,12 pour le groupe C.

Influence de la distance des électrodes sur le rendement de la première étincelle.

Dans toutes les expériences dont il va être question, la capacité du condensateur était voisine de 2,3 microfarads, et la pression initiale du gaz carbonique était sensiblement 3,4 mm. de mercure. Les figures 22, 23 et 24 représentent les résultats obtenus; en abscisses nous avons porté la tension initiale et en ordonnées le rendement de la première étincelle.

Figure 22. — Tube à électrodes filiformes en platine. Le taux de dissociation après la première étincelle ne dépasse jamais 0,35.

Petites croix (groupe A). Tube type 13 (fig. 9, p. 53). Diamètre du tube : 16 ou 25 millimètres. Distance des électrodes : 22,3 cm. Diamètre du fil de platine constituant les électrodes : 0,9 mm.

Courbe B et petits cercles : tube type 14 (fig. 9, p. 53). Diamètre du tube : 25 millimètres. Distance des électrodes : 27 centimètres. Diamètre du fil de platine constituant les électrodes : 0,2 mm.

Points ronds (groupe C) : tube type 27 (fig. 9, p. 54). Diamètre du tube : 28 millimètres. Distance des électrodes : 5 centimètres. Diamètre du fil de platine constituant les électrodes : 1,3 mm.

Figure 23. — Tubes possédant deux électrodes en platine, l'une filiforme (diamètre : 1,2 mm.), l'autre en forme de disque (diamètre : 19 mm.) dont la face arrière est tapissée de cristal.

Courbe A et petites croix : tube type 28 (fig. 9, p. 54). Diamètre du tube : 15 à 28 millimètres. Distance des électrodes : 80 centimètres. Taux de dissociation après la première étincelle inférieur à 0,15.

Petits cercles (groupe B) : tube type 26 (fig. 9, p. 54). Diamètre du tube : 15 ou 25 millimètres. Distance des électrodes : 60 centimètres. Taux de dissociation après la première étincelle : 0,65.

Courbe C et points ronds : tube type 11 (fig. 9, p. 53). Diamètre du tube au delà de l'étranglement : 28 millimètres. Distance des

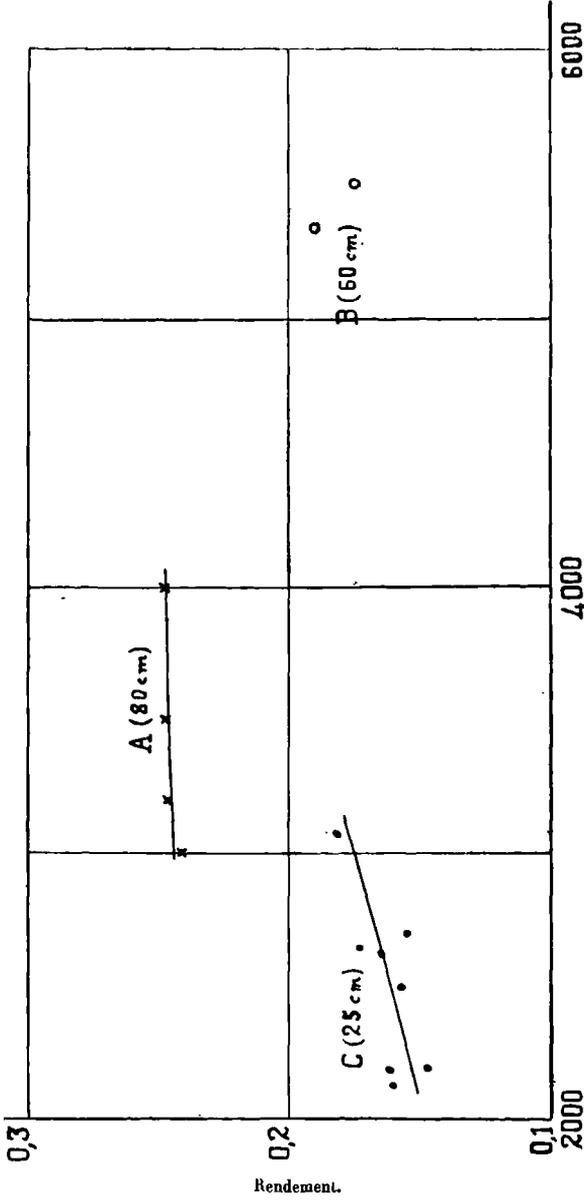


Fig. 93. — Influence de la distance des électrodes sur le rendement.

électrodes : 25 centimètres. Taux de dissociation après la première étincelle inférieur à 0,30.

Figure 24. — Tubes possédant deux électrodes en platine en forme de disque; la face arrière est recouverte de cristal quand l'électrode se trouve à l'intérieur du tube.

Deux petites croix (groupe A); tube type 16 (fig. 9, p. 53). Diamètre du tube : 25 millimètres. Diamètre des électrodes : 19 millimètres. Distance des électrodes : 20,7 cm. Taux de dissociation après la première étincelle : 0,15 à 0,30.

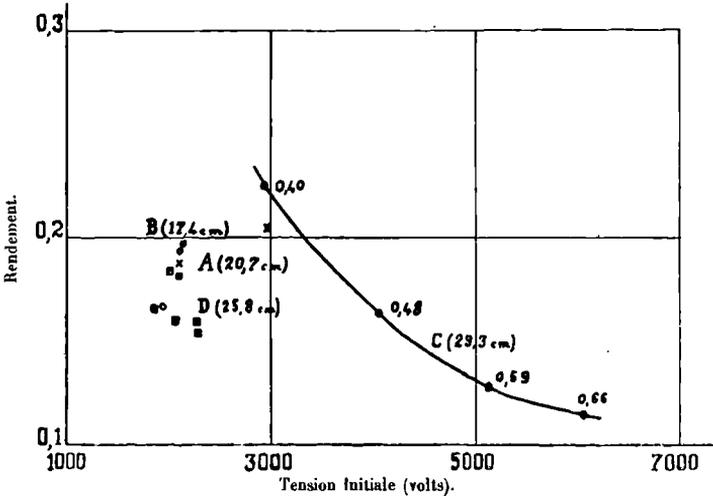


Fig. 24. — Influence de la distance des électrodes sur le rendement.

Trois petits cercles (groupe B); tube type 18 (fig. 9, p. 53). Diamètre du tube : 28 millimètres. Diamètre des électrodes : 19 millimètres. Distance des électrodes : 17,4 cm. Taux de dissociation après la première étincelle : 0,10 à 0,14.

Courbe C : tube type 22 (fig. 9, p. 54). Diamètre des électrodes : 7 millimètres; les électrodes forment à elles seules les fonds du tube, qui a sur presque toute sa longueur un diamètre de 28 millimètres, mais est rétréci à chaque extrémité. Distance des électrodes : 29,3 cm. Taux de dissociation après la première étincelle inscrit à côté de chaque point.

Petits carrés avec une diagonale (groupe D); tube type 23 (fig. 9, p. 54). Diamètre du tube : 28 millimètres. Diamètre des élec-

trodes : 19 millimètres; autour d'une des électrodes s'en trouve une troisième, annulaire, en fil de platine, destinée à modifier le champ électrostatique, mais ne pouvant débiter qu'un courant tout à fait négligeable; nous reviendrons sur ce montage un peu plus loin. Distance des électrodes : 25,8 cm. Taux de dissociation après la première étincelle : 0,08 à 0,13.

De l'examen de toutes ces courbes, on peut conclure que la distance des électrodes n'a pas d'influence sensible sur le rendement de la première étincelle. Les variations du rendement, pour un tube donné, dues aux variations du potentiel explosif et à la valeur du taux de dissociation sont bien plus importantes que celles que l'on observe en comparant entre eux deux tubes ayant des électrodes analogues, mais situées à des distances différentes.

Influence de la forme et de la disposition des électrodes sur le rendement de la première étincelle.

Électrodes en forme de disque et électrodes filiformes centrées sur l'axe du tube laboratoire. — Il suffit de comparer sur les figures 22, 23 et 24 les courbes ou les groupes de points se rapportant à des tubes dont les électrodes sont distantes d'environ 25 centimètres pour se rendre compte que le fait d'employer comme électrodes centrées des disques de platine, des fils assez gros, ou des fils fins, ne change guère le rendement. Ce n'est d'ailleurs pas très étonnant si l'on remarque que, dans le cas de l'étincelle condensée, la décharge part toujours d'un point de l'électrode, variable d'ailleurs d'une étincelle à la suivante si l'électrode a la forme d'un disque, et qui n'est pas entouré, contrairement à ce qui se passe dans un tube de Geissler par exemple, d'une gaine dont l'importance et la forme varient beaucoup, toutes choses égales d'ailleurs, avec les dimensions de l'électrode.

Nous avons fait fonctionner les tubes dont une électrode était filiforme et l'autre en forme de disque (types 11 et 28) en prenant pour cathode tantôt l'une des électrodes, tantôt l'autre; nous avons observé pour chaque tube que, souvent — les exceptions sont pourtant nombreuses — la tension initiale est un peu plus faible quand c'est la pointe qui est cathode. Ce fait confirme d'ailleurs les résultats établis par différents expérimentateurs (72 et 73). Il

en résulte que, lorsque la pointe est cathode, le rendement de la première étincelle est un peu plus faible, du moins si le taux de dissociation correspondant n'est pas trop élevé.

Reportons-nous à la figure 23, courbe C; les trois points de gauche correspondent au cas où la pointe est cathode, et les cinq autres à celui où elle est anode. Les trois points de gauche du groupe A ont été obtenus également en utilisant la pointe comme cathode, et le point d'abscisse 4.000 en l'utilisant comme anode.

Electrodes amalgamées. — Nous avons pourtant pu construire un tube qui se comporta assez différemment : nous avons séparé

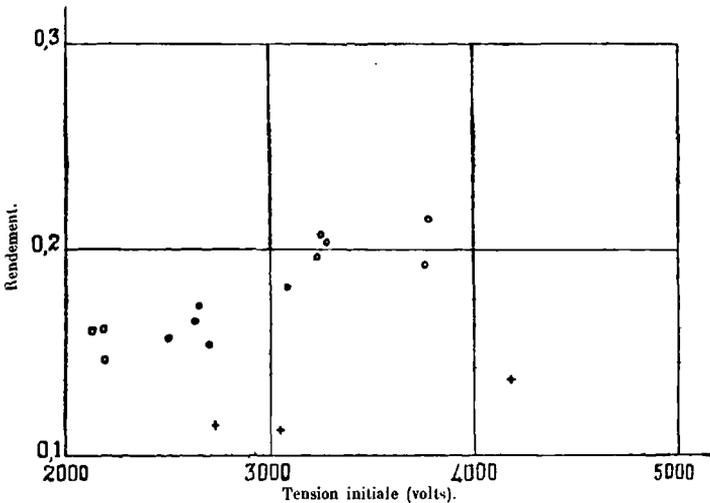


Fig. 25. Influence de la forme et de la disposition des électrodes sur le rendement.

du reste de l'appareil le tube type 11 qui nous a servi à faire les expériences reportées sur la figure 20 où elles forment le groupe et la courbe A. Nous l'avons rempli d'une solution de chlorure mercurique dont nous avons fait l'électrolyse en utilisant successivement comme cathode chacune des deux électrodes qui se sont ainsi amalgamées. Le tube a été soigneusement rincé et séché. La figure 25 donne les résultats des expériences faites avec ce tube avec un condensateur d'une capacité de 2,385 microfarads et une pression initiale de gaz carbonique de 3.390 à 3.440 microns de mercure. En abscisses, nous avons porté la tension initiale, et en ordonnées le rendement de la première étincelle. Les croix correspondent au

cas où l'électrode filiforme est cathode; le rendement moyen est alors 0,122, la tension initiale moyenne 3.320 volts, et le taux de dissociation moyen 0,223. Les petits cercles correspondent au cas où la plaque est cathode; le rendement moyen est alors 0,203, la tension initiale moyenne 3.460 volts et le taux de dissociation moyen 0,381. Les petits points ronds et les carrés correspondent au fonctionnement du tube avant amalgamation des électrodes, les points au cas où la pointe est anode, et les carrés au cas où la pointe est cathode. On peut conclure de là que l'amalgamation ne change rien au rendement quand la plaque est cathode, l'élévation du rendement après amalgamation étant attribuable à l'élévation de la tension initiale; par contre, elle abaisse très fortement le rendement quand c'est la pointe qui est cathode.

Nous n'approfondirons pas davantage ce phénomène.

Electrodes en platine partiellement recouvertes de sodium. — Nous avons démonté le tube type 22 (fig. 9, p. 54) qui a servi à faire les expériences reportées sur la figure 24, courbe C, et nous avons déposé sur une des électrodes et sur la paroi interne du tube des petits morceaux de sodium que nous avons ensuite partiellement volatilisés dans le vide. Les points figuratifs des quelques expériences faites avec ce tube ainsi tapissé de sodium se placent assez exactement sur la courbe C, figure 24, entre les points obtenus précédemment. Il faut remarquer que pour les tubes type 22 la tension initiale est toujours très grande. Nous avons dit à propos de la fig. 19 (identique à la courbe C de la fig. 24) ce qu'on doit penser dans ce cas des variations du rendement.

Production des rayons canaux. — Notre but, en construisant le tube type 22, était :

1° D'empêcher la formation des rayons canaux.

2° D'avoir des électrodes ne présentant aucun point à faible rayon de courbure.

Nous avons, au contraire, construit un autre type de tube (type 25, fig. 9, p. 54) favorable à la formation des rayons canaux et à leur action sur le gaz carbonique (73). Il se compose de deux cylindres soudés bout à bout; le premier a un diamètre de 16 millimètres et une longueur de 30 centimètres; l'autre un diamètre de 28 millimètres et une longueur de 20 centimètres. L'une des élec-

trodes, formée par une boucle de fil de platine de 0,2 mm., de diamètre, est disposée au fond et suivant l'axe du tube étroit; l'autre est un disque de platine percé en son centre d'un trou de 2 millimètres de diamètre; le bord extérieur de ce disque, auquel est soudé le fil d'amenée du courant, est noyé dans le verre. Nous avons utilisé ce tube avec un condensateur d'une capacité de 2,29 microfarads et du gaz carbonique sous une pression toujours voi-

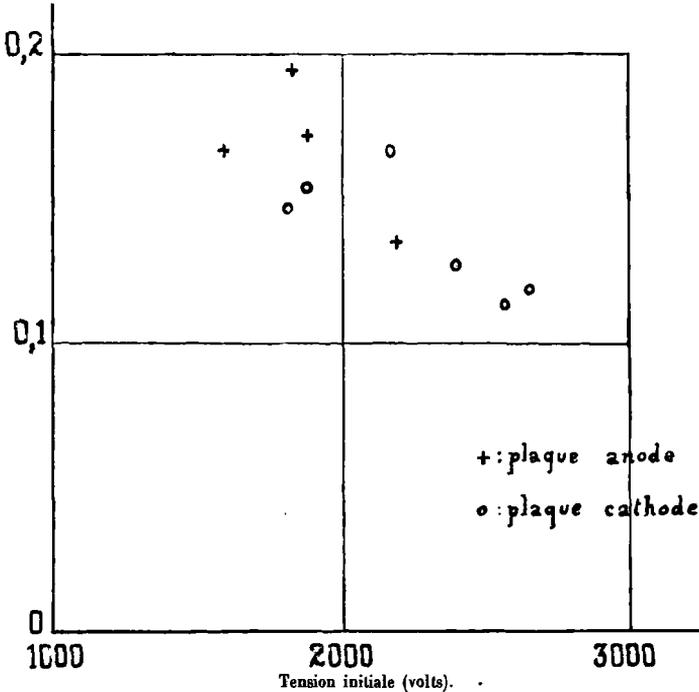


Fig. 26. — Influence de la forme des électrodes sur le rendement.

sine de 3,4 mm. de mercure. L'étincelle jaillit entre les deux électrodes sous forme d'un large trait de feu bleu clair, aux contours peu nets; en même temps, quand l'électrode en forme de disque sert de cathode, apparaît du côté opposé à l'étincelle une forte lueur orange, longue de trois ou quatre centimètres, et qui semble toucher l'électrode.

La figure 26 représente les résultats obtenus avec ce tube dans les conditions indiquées quelques lignes plus haut; en abscisses la tension initiale; en ordonnées, le rendement de la première

étincelle; les croix sont relatives au cas où la plaque est anode, les petits cercles au cas où elle est cathode. Il semble bien que l'inversion des polarités ne change à peu près rien, ce qui montre que les rayons canaux ne se forment pas ou n'ont ici qu'une influence secondaire. La tension initiale moyenne est un peu plus faible quand la plaque est anode que lorsqu'elle est cathode, mais la différence est peu considérable; nous avons déjà fait une observation analogue pour d'autres tubes.

Le taux de dissociation du gaz carbonique varie ici de 0,058 à 0,11, valeurs faibles, et pourtant le rendement décroît quand la tension initiale croît, fait que nous n'avons rencontré jusqu'ici que dans le cas d'une dissociation importante. Mais il faut remarquer que ce que nous avons calculé ici, c'est le taux de dissociation moyen de tout le gaz introduit dans le tube, dont le volume total est 151,4 cm³. Or, le volume de l'étincelle est faible (25 centimètres cubes environ); le taux réel de dissociation du gaz soumis à son action ou à celle des rayons canaux n'est donc certainement pas inférieur à 0,4, et dépasse peut-être parfois beaucoup cette valeur. Dans ces conditions, il n'est pas étonnant que le rendement baisse quand la tension initiale croît, conformément à la règle établie précédemment.

Tube à trois électrodes. — Nous avons parlé un peu plus haut (fig. 24, groupe D, p. 81) d'un tube à trois électrodes, type 23 (fig. 9, p. 54). L'électrode en forme de disque près de laquelle se trouve l'électrode supplémentaire de forme annulaire, est toujours reliée à la terre, ainsi qu'un des pôles du condensateur relié d'autre part à la seconde électrode en forme de disque. L'électrode annulaire est connectée, à travers une résistance de plusieurs mégohms, au pôle positif d'une dynamo à haute tension dont le pôle négatif est à la terre. Un voltmètre électrostatique relié à l'électrode annulaire et à la terre permet de connaître à chaque instant la différence de potentiel (1.000 volts environ dans nos expériences) entre l'électrode supplémentaire et l'électrode principale voisine. On voit que le rôle de l'électrode annulaire est simplement de modifier le champ électrostatique, car elle ne peut débiter pratiquement aucun courant. Nous avons d'ailleurs remarqué que son rôle, quant à la tension et à la valeur du rendement, paraît de bien faible importance; aussi n'en dirons-nous rien de plus.

Électrodes non centrées sur l'axe du tube laboratoire. — Jusqu'ici, toutes les électrodes étudiées étaient de révolution autour de l'axe du tube laboratoire; nous allons maintenant étudier des tubes dont les électrodes sont des fils de platine perpendiculaires à l'axe du tube : ce sont les tubes types 17, 19, 20, 21 et 24 (fig. 9, p. 53 et 54); ils ont un diamètre de 25 millimètres environ.

Le tableau V donne les valeurs moyennes des résultats des expériences auxquelles ils ont servi.

TABLEAU V.

Étude de quelques types de tubes laboratoires.

TYPE DU TUBE. (Fig. 9, p. 54.)	DIST. DES ÉLEC- TRODES en cm.	LONG. TOTALE du tube en cm.	C.	p_m	V_{0m} .	α_m .	ρ_m (pour la première étincelle).
24	16	33	$2,385 \times 10^{-6}$	3390	2220	0,098	0,146
21	16,8	27	$2,385 \times 10^{-6}$	3405	2420	0,131	0,134
24	24	54	$2,29 \times 10^{-6}$	3390	2820	0,129	0,213

Nous n'ajouterons rien ici sur les résultats obtenus avec cette disposition des électrodes, qui nous semble peu favorable à cause de la dispersion considérable qu'elle provoque, dispersion due sans doute à ce que l'étincelle ne part pas toujours de l'extrémité de l'électrode; il s'ensuit qu'elle vient souvent, sur une certaine longueur, lécher la paroi du tube, ce qui provoque une forte diminution du rendement. La figure 27 est relative aux expériences dont les résultats moyens figurent à la troisième ligne du tableau V. En abscisses on a porté la tension initiale, et en ordonnées le rendement de la première étincelle. M est le point moyen.

Conclusions. — De toute cette étude sur l'influence de la forme et de la disposition des électrodes sur le rendement chimique de la première étincelle nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° La forme des électrodes n'a qu'une faible influence sur les valeurs du rendement chimique tant qu'elle n'amène pas l'étincelle à jaillir contre la paroi du tube.

2° Quand dans un tube les électrodes sont centrées sur l'axe et constituées l'une par un fil, l'autre par une plaque, la tension

initiale est généralement plus faible quand la pointe est cathode; les différences dans les valeurs du rendement s'expliquent par la simple considération de la tension initiale et du taux de dissociation.

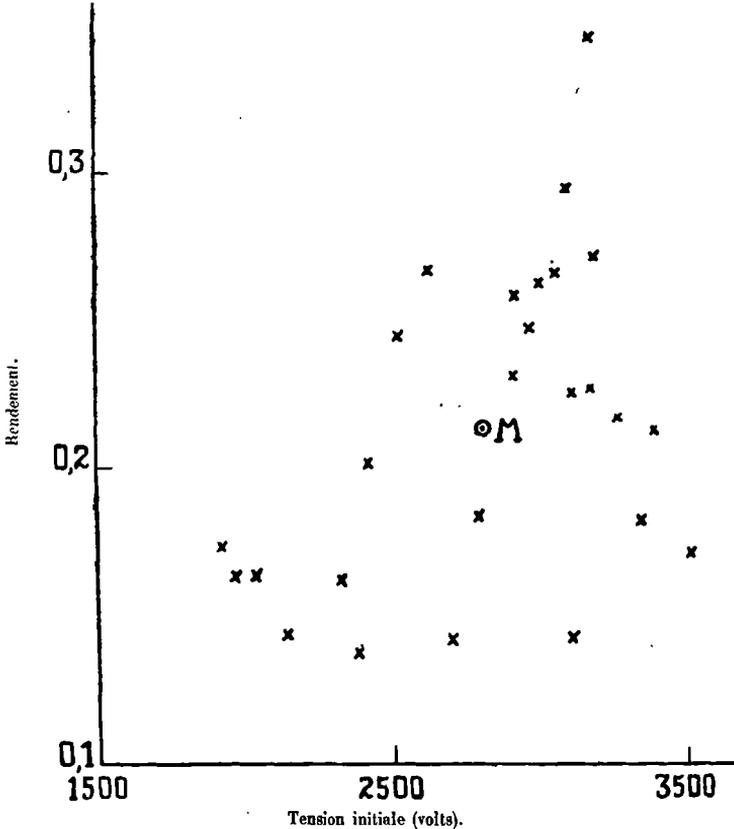


Fig. 27. — Fonctionnement défectueux d'un tube laboratoire type 24.

Influence de la disposition des connexions au voisinage du tube sur le rendement de la première étincelle.

Dans ce paragraphe, il ne sera question que d'expériences faites avec un condensateur d'une capacité de 2,3 microfarads environ et avec du gaz carbonique sous une pression initiale voisine de 3,4 mm. de mercure. La cathode a toujours la forme d'un disque.

Voici comment les choses se sont présentées : nous avons voulu faire un jour quelques expériences en portant le tube laboratoire à une température nettement différente de celle du laboratoire; pour cela il fallait l'engager dans un vase de Dewar contenant un mélange réfrigérant, ou l'entourer d'un petit four électrique tubulaire à résistance en fil RNC 1. Afin d'éviter la rupture trop fréquente du tube au passage des électrodes, nous avons adopté un nouveau type, dit type 17 (fig. 9, p. 53). Le rendement de la première étincelle, le tube étant à la température ambiante, n'avait jamais qu'une valeur extrêmement faible, jamais rencontrée jusqu'alors. Nous avons donc remplacé l'électrode filiforme par une électrode centrée, en forme de disque, retombant ainsi sur le type 18 (fig. 9, p. 53). Le rendement a repris aussitôt une valeur voisine de 0,2, que nous étions habitué à rencontrer dans l'emploi des tubes analogues, pour une pression initiale voisine de 3,4 mm. de mercure et une capacité d'environ 2,3 microfarads.

Nous avons alors construit un tube type 19 (fig. 9, p. 53), ce qui nous a fait retrouver un mauvais rendement, voisin de 0,11. Enfin, un tube type 20 (fig. 9, p. 53), qui n'était autre que le précédent dont nous avons modifié l'électrode filiforme pour la maintenir sur toute sa longueur dans une direction perpendiculaire à l'axe du tube, a donné un rendement élevé (0,24), pour une tension initiale un peu plus forte que pour les expériences précédentes. Nul doute que la faiblesse du rendement observé avec les tubes types 17 et 19 était due à la disposition particulière de l'électrode filiforme, parallèle à l'axe du tube sur presque toute sa longueur, et distante de cet axe d'environ 40 millimètres: des photographies de l'étincelle nous ont montré que celle-ci était alors fortement déviée et venait en contact avec la paroi interne du tube dont le diamètre intérieur, égal à 25 millimètres, était bien plus grand que celui de l'étincelle. L'électrode filiforme semblait repousser le trait de feu, ce qui n'est pas surprenant car l'intensité instantanée du courant de décharge, ce qui ne dure qu'un instant, est certainement considérable, et c'est le champ électromagnétique, créé par le courant lui-même, beaucoup plus que le champ électrostatique, qui agit sur la forme de l'étincelle (68). C'est au fait que le trait de feu venait sur une grande longueur en contact direct avec le tube que l'on devait l'abaissement considérable de la valeur du rendement. Le tableau VI résume nos expériences.

TABLEAU VI.

Influence du champ électromagnétique sur le rendement de la première étincelle.

TYPE DU TUBE. (Fig. 9 p. 53.)	LONG. D'ÉTINCELLE en cm.	C.	V _{0m.}	V _{1m.}	W _{m.}	p _{m.}	α _{m.}	ρ _{m.}	V.
17	17,5	2,385 × 10 ⁻⁶	1595	380	2,86	3400	0.011	0.035	167
17	14,4	2,385 × 10 ⁻⁶	2700	640	8,2	3363	0.060	0.061	157
18	17,5	2,385 × 10 ⁻⁶	2070	430	4,9	3389	0.122	0.186	139,5
19	19,6	2,385 × 10 ⁻⁶	2200	390	5,6	3422	0.097	0.112	120,5
20	19,5	2,385 × 10 ⁻⁶	2540	570	7,3	3407	0.309	0.250	110

Une autre série d'expériences a été faite pour contrôler les résultats précédents, en employant le tube type 24 (fig. 9, p. 54) dont nous avons déjà parlé à propos de la figure 27 et du tableau V (3^e ligne). Au lieu de réunir, comme d'ordinaire, les électrodes au condensateur par des fils aussi courts que possible et s'éloignant rapidement du tube (fig. 28 a), nous avons disposé l'un d'eux le long du tube, comme l'indique la figure 28 b. La tension initiale a légèrement baissé, le rendement est tombé aux deux tiers de sa valeur primitive, et la forme de l'étincelle s'est trouvée profondément modifiée, ainsi qu'on le voit en comparant les figures 29 a et 29 b (planche hors texte) correspondant respectivement aux figures 28 a et 28 b. Le tableau VII donne la valeur numérique moyenne des résultats.

TABLEAU VII.

Influence de la disposition aux environs du tube laboratoire des fils d'aménée du courant sur le rendement de la première étincelle.

MONTAGE.	C.	p _{m.}	V _{0m.}	V _{1m.}	α _{m.}	ρ _{m.}
Étincelle ... { Fig. 28 a. Fig. 29 a.	2,29 × 10 ⁻⁶	3390	2820	400 env.	0,129	0,213
Étincelle ... { Fig. 28 b. Fig. 29 b.	2,29 × 10 ⁻⁶	3410	2620	450 env.	0,0706	0,140

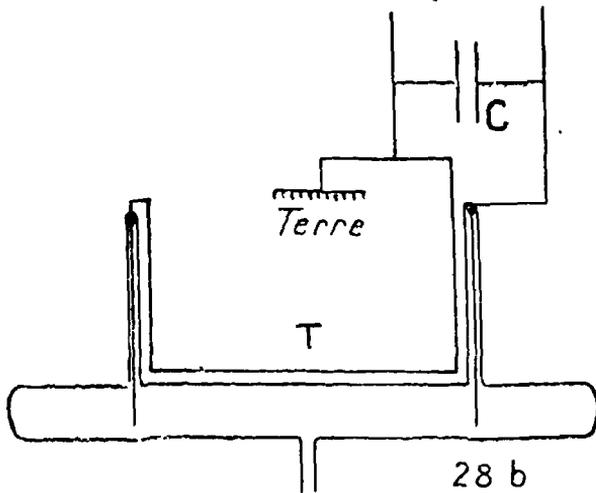
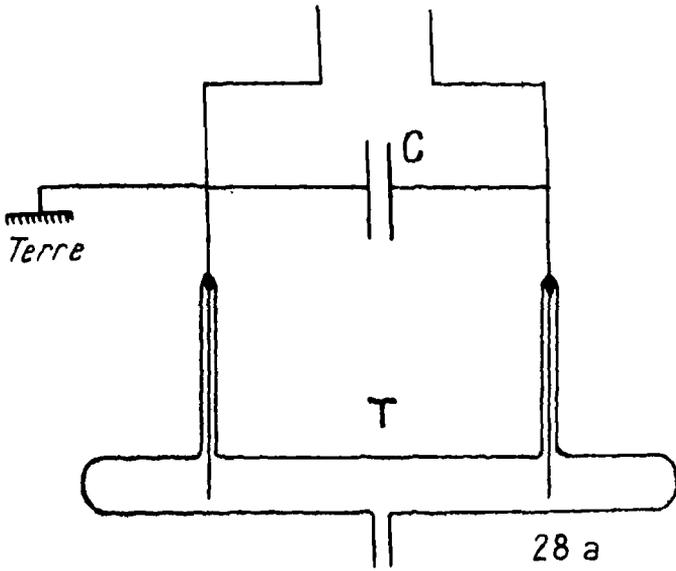


Fig. 28. — Deux dispositions des fils d'aménée de courant.

Nous pouvons donc conclure avec certitude que lorsqu'un champ électromagnétique intense agit sur l'étincelle en l'obligeant à suivre de près la paroi interne du tube laboratoire, le rendement est très notablement diminué par rapport à ce qu'il est en l'absence d'un champ notable, toutes autres conditions égales par ailleurs.

Influence de la self et de la résistance ohmique du circuit de décharge sur le rendement de la première étincelle.

En augmentant la résistance ohmique ou la résistance apparente du circuit de décharge du condensateur par l'introduction, en série avec le tube laboratoire, d'une résistance morte ou d'une self, on modifie la loi de variation de l'intensité en fonction du temps. Si la résistance ou la self n'est pas trop grande, l'aspect de l'étincelle ne change guère; mais si, à cause d'une valeur élevée de la résistance ou de la self, le courant de décharge du condensateur ne peut atteindre rapidement une grande intensité, on n'observe plus le régime du trait de feu : la durée de décharge, qui présente alors l'aspect dissymétrique des tubes de Geissler, peut être d'une ou plusieurs secondes. Pour une valeur suffisante de la résistance ohmique et du débit de la source d'énergie électrique, on obtient même une décharge continue; si la source débite du courant redressé, mais non continu, comme c'est le cas pour un kénotron branché sur le secondaire d'un transformateur à haute tension, le condensateur fonctionne simplement en tampon.

En somme, on peut dire que l'introduction d'une self ou d'une résistance ohmique importante dans le circuit de décharge amortit les variations de l'intensité qui se produisent dans le circuit de décharge, variations sans cela considérables, surtout dans le cas d'un condensateur de forte capacité et d'une tension initiale élevée. La décharge se rapproche alors à tous points de vue de ce qu'elle est quand le tube est alimenté par une source de courant continu. Le rendement baisse du même coup considérablement; ce n'est pas surprenant car, ainsi que nous le verrons plus loin, le rendement chimique de la décharge dans un tube alimenté en courant continu est toujours faible.

† Nous ne publierons aucun résultat numérique sur les essais que nous avons faits en plaçant en série avec le tube laboratoire des selfs ou des résistances de différentes valeurs; ils sont d'ailleurs peu nombreux, et les caractéristiques électriques du circuit n'ont pas

été déterminées avec une exactitude suffisante. Nous nous contenterons des indications qualitatives données plus haut.

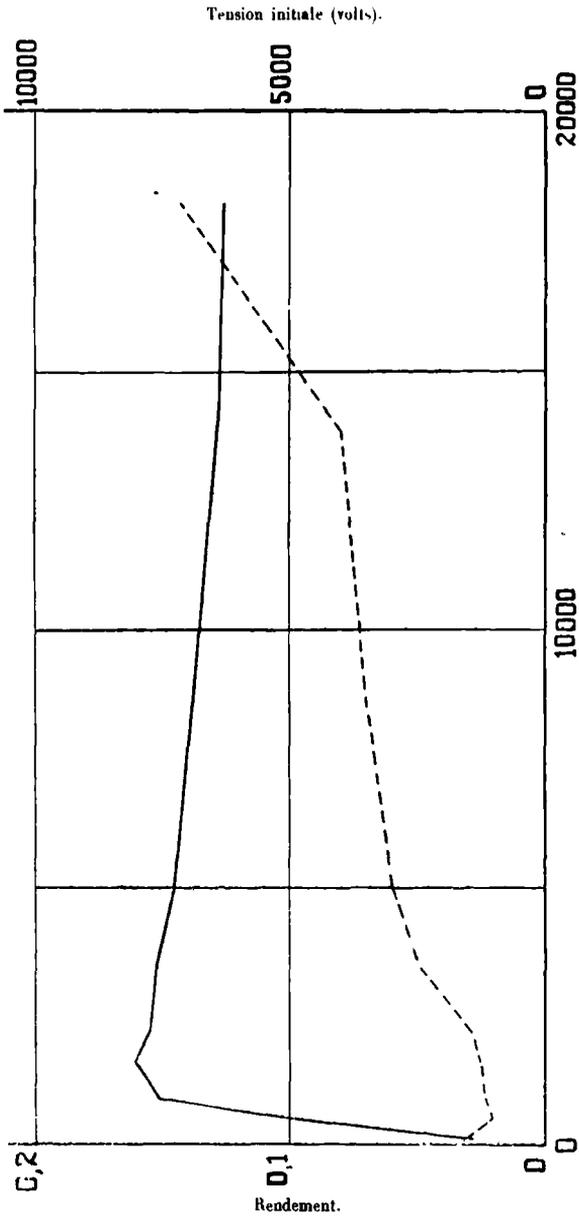
Les observations que nous avons faites sur l'aspect extérieur de l'étincelle (régime à trait de feu et régime dissymétrique), l'action d'un champ électromagnétique intense, l'action d'une self ou d'une résistance placée en série avec le tube, sont en parfait accord avec les résultats d'un travail publié par M. P. Villard en 1908 (68) mais qui nous avait échappé dans notre premier travail de bibliographie, et dont nous n'avons pris connaissance que quand toutes nos expériences étaient terminées.

Influence de la pression du gaz carbonique sur le rendement de la première étincelle.

Cette étude a été faite presque entièrement en employant des tubes laboratoires dont les électrodes étaient distantes d'une vingtaine de centimètres. La pression critique, telle que la définit J.-J. Thomson (74), était de l'ordre d'une centaine de microns de mercure. Nous n'avons travaillé que tout à fait exceptionnellement à des pressions aussi basses.

En règle générale, et pour un tube laboratoire donné et des pressions supérieures à la pression critique, la tension initiale doit varier dans le même sens que la pression; c'est bien ce que nous avons observé, du moins en gros, car la dispersion signalée plus haut est venue parfois déjouer un peu nos prévisions. Mais le rendement n'est pas du tout une fonction croissante de la pression : celle-ci, en effet, influe beaucoup sur le mécanisme de la décharge, le volume de l'étincelle, l'élévation de température du gaz, etc.

Le tableau VIII et la figure 30 sont relatifs à des expériences faites avec un tube du type 11 (fig. 9, p. 53) [distance des électrodes 17 cm. environ], et avec un condensateur d'une capacité de 2,26 ou 2,35 microfarads. Pour chaque pression, nous avons fait de six à onze expériences pour déterminer le rendement de la première étincelle; nous ne donnons dans le tableau que deux d'entre elles, choisies parmi celles qui donnent des résultats voisins de la moyenne. Sur la figure 30, nous avons porté en abscisses la valeur de p (en microns de mercure), et en ordonnées les valeurs moyennes du rendement et de la tension initiale calculées à l'aide de toutes nos expériences. Nous avons joint par une ligne brisée en trait plein les points ρ_m relatifs au rendement moyen, et par une



Pression initiale (microns de mercure).

Fig. 30. --- Influence de la pression initiale sur le rendement.

ligne brisée en trait pointillé les points V_{0m} relatifs à la tension initiale moyenne.

TABLEAU VIII.

Variation du rendement de la première étincelle en fonction de la pression initiale.

Tube laboratoire type 11 (fig. 9, p. 53). $V = 115 \text{ cm}^3$.

$C \times 10^4$.	p .	V_0 .	V_1 .	W .	α .	ρ .
2,35	111	1220	415	1,55	0,232	0,030
2,35	110	1470	380	2,37	0,370	0,031
2,35	540	1125	110	1,47	0,137	0,091
2,35	500	1140	130	1,51	0,175	0,105
2,35	860	1150	200	1,51	0,126	0,130
2,35	840	1160	180	1,54	0,162	0,160
2,35	1640	1210	240	1,65	0,088	0,158
2,26	1525	1230	100	1,70	0,110	0,179
2,35	2145	1350	370	1,98	0,087	0,170
2,26	2180	1490	150	2,48	0,098	0,158
2,35	3445	2430	640	6,45	0,156	0,150
2,35	3400	2550	660	7,14	0,176	0,152
2,35	5150	3200	600	11,60	0,172	0,139
2,26	5115	2865	220	9,24	0,144	0,145
2,26	8460	3100	275	10,78	0,091	0,129
2,26	8610	3100	220	10,80	0,105	0,137
2,35	13760	4250	1160	19,6	0,0996	0,126
2,35	14060	4400	1000	21,6	0,1045	0,123
2,35	18240	6800	1440	51,90	0,192	0,122
2,35	18220	6900	1430	53,60	0,201	0,124

Nous pouvons formuler cette conclusion : une augmentation de la pression du gaz carbonique à partir d'une pression voisine de la pression critique jusqu'à une valeur de l'ordre de quelques millimètres de mercure fait croître très rapidement le rendement de la première étincelle; quand la pression croît davantage, le rendement décroît extrêmement lentement.

Influence de la capacité du condensateur sur l'aspect et le rendement de la première étincelle.

Toutes les expériences dont il sera question dans cette étude ont été faites sur du gaz carbonique pris sous une pression initiale voisine de 3,4 mm. de mercure.

Les deux aspects de l'étincelle condensée. Avant d'exposer les résultats de nos travaux, il convient de décrire les divers aspects que prend l'étincelle quand on fait varier la capacité du condensateur entre certaines valeurs. Nos observations sont en parfait accord avec celles que M. P. Villard fit sur le même sujet il y a quelques années, et qui le conduisirent à distinguer deux formes de décharge d'un condensateur (68).

Quand la capacité du condensateur est suffisamment faible, l'aspect de l'étincelle est celui de la décharge dans un tube de Geissler; elle possède les gaines lumineuses et les espaces obscurs habituels, et dure un temps appréciable; la tension résiduelle est relativement élevée. Si, au contraire, la capacité du condensateur est grande, l'étincelle condensée affecte la forme d'un trait de feu d'une durée extrêmement courte, éclatant bruyamment entre les deux électrodes dont l'aspect est alors identique. Les figures 31 a et 31 b représentent les deux formes de la décharge; ces photographies ont été prises au cours du fonctionnement d'un tube type 24 (fig. 9, p. 54) dans des conditions précisées par le tableau IX.

TABLEAU IX.

Renseignements sur les figures 31 a et 31 b.

	DISTANCE des ÉLECTRODES.	p .	NOMBRE D'ÉTI- CELLES.	V_0 .	V_1 .	C.
Fig. 31 a..	24 cm.	3.400	2	2430 et 2500	1235 et 1250	$1,26 \times 10^{-6}$
Fig. 31 b..			1	2870	460	$2,29 \times 10^{-6}$

Nos expériences nous ont conduit aux conclusions suivantes :

1° Quand la capacité est inférieure à une certaine valeur C_0 , la décharge a toujours l'aspect dissymétrique. La tension résiduelle est de l'ordre de la moitié de la tension initiale.

2° Quand la capacité est supérieure à une certaine valeur C_1 , la décharge a toujours l'aspect du trait de feu (symétrique). La tension résiduelle est alors faible.

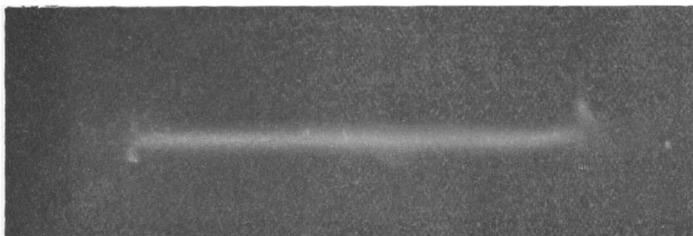


Fig. 29 a.

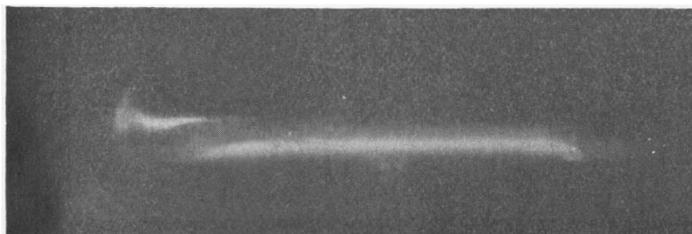


Fig. 29 b.

Fig. 29. — Action d'un champ électromagnétique sur la décharge par trait de feu.

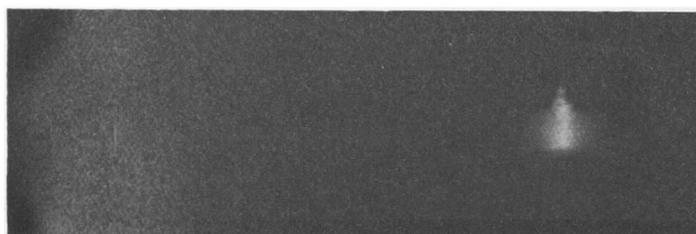


Fig. 31 a. — Régime dissymétrique.

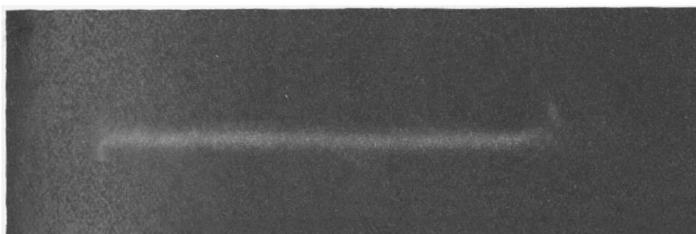


Fig. 31 b. — Trait de feu.

Fig. 31. — Les deux aspects de l'étincelle condensée.

3° C_0 est toujours inférieur à C_1 . Quand la capacité a une valeur comprise entre ces deux limites, la décharge revêt tantôt une forme, tantôt l'autre. Le régime à trait de feu est d'autant plus fréquent que la capacité est plus voisine de C_1 , et la vitesse de charge du condensateur plus grande. On facilite son établissement en agissant convenablement sur le champ électrostatique régnant dans le tube, par exemple en touchant celui-ci avec la main.

La décharge dissymétrique durant assez longtemps et correspondant à un courant de faible intensité, il arrive souvent que, si la vitesse de charge du condensateur est suffisante pour que la différence de potentiel aux bornes du condensateur croisse constamment et vite, la décharge, après s'être amorcée comme dans un tube de Geissler, prenne la forme du trait de feu. Elle s'arrête alors instantanément, le condensateur étant trop fortement déchargé d'un seul coup.

4° Nous avons constaté que les valeurs de C_0 et C_1 dépendent du type de tube employé, de la pression du gaz, du débit de la source alimentant les condensateurs. C_0 et C_1 sont plus grands quand la pression du gaz n'est qu'une fraction de millimètre de mercure que lorsqu'elle atteint quelques millimètres, et d'autant plus faibles que la vitesse de charge du condensateur est plus grande.

5° Pour une même valeur de la capacité, la tension initiale est toujours plus faible dans le cas de la décharge dissymétrique que dans celui du trait de feu.

Pour un certain tube type 26 (fig. 9, p. 54) dont les électrodes étaient distantes de 22 centimètres, C_0 et C_1 avaient pour valeur 10^{-7} et 10^{-8} farads; pour un autre type 24 (fig. 9, p. 54) dont les électrodes étaient distantes de 24 centimètres, C_0 et C_1 avaient pour valeur 1,3 et 2,3 microfarads

L'action chimique de l'étincelle. — Le rendement chimique est, lui aussi, fortement influencé par la capacité du condensateur. Le tableau X indique les valeurs moyennes des résultats obtenus avec deux tubes, l'un du type 11, l'autre du type 26 (fig. 9, p. 53 et 54), le volume de chacun d'eux étant 111,4 centimètres cubes, et la distance des électrodes voisine de 22 centimètres.

TABLEAU X.

Influence de la capacité du condensateur sur le rendement de la première étincelle.

TYPE DU TUBE (Fig. 9, p. 53.)	$C \times 10^6$.	p_m .	V_{0m} .	V_{1m} .	α_m .	ρ_m de la pre- mière étincelle.	W_m .
11.....	13,44	3370	1700	400	0,287	0,093	18,3
	10,78	3550	2200	460	0,367	0,091	25,0
	2,35	3410	2520	680	0,187	0,162	6,92
	2,25	3430	2320	560	0,135	0,143	5,70
26.....	10,78	3420	2425	465	0,462	0,091	30,5
	2,26	3410	2500	390	0,230	0,200	6,90
	0,52	3390	2795	290	0,061	0,181	2,00
	0,092	3350	2400	500	0,00272	0,064 ⁽¹⁾	0,25

(1) Pour l'étude de l'étincelle de décharge d'un condensateur d'une capacité de 0,092 microfarad, nous faisons éclater 50 étincelles successives pour chaque expérience, afin que le taux de dissociation soit assez élevé pour que les mesures de pression soient possibles avec la jauge. La valeur m qui figure dans ce tableau est le cinquantième de la moyenne du taux de dissociation ainsi trouvé, et ρ_m le rendement correspondant. Cette façon d'opérer et de présenter les résultats est légitime car la limite du taux de dissociation sous l'influence de plusieurs centaines d'étincelles est de l'ordre de 0,9, ainsi que nous le verrons au chapitre suivant.

On voit d'après ce tableau que lorsque la capacité croît d'une valeur très faible jusqu'à une dizaine de microfarads, le rendement moyen commence par croître, atteint une valeur voisine de 0,2, puis décroît.

Les variations de la tension initiale suivent une loi analogue.

Une capacité de 0,092 microfarads donne un rendement extrêmement faible; il est important de remarquer que la décharge revêt alors tantôt l'aspect d'un trait de feu, tantôt l'aspect dissymétrique, car, ainsi que nous le verrons plus loin, le passage du courant continu, qui donne lieu au phénomène, lumineux dissymétrique, donne aussi un mauvais rendement. La tension initiale et surtout la tension finale varient souvent beaucoup d'une expérience à la suivante. Il ne nous a malheureusement pas été possible d'étudier chaque régime séparément car dans une série d'une cinquantaine d'étincelles consécutives, il s'en trouve toujours des deux espèces.

La décharge dans le même tube d'un condensateur d'une capacité égale ou supérieure à 0,52 microfarad revêt toujours la forme du trait de feu.

Sauf indications contraires, toutes les expériences sur l'étincelle condensée dont il est question dans ce mémoire se rapportent au régime à trait de feu. Quand, dans nos essais relatifs à des faibles pressions ou à des faibles capacités, la décharge revêtait une autre forme, nous recommencions entièrement l'expérience.

Étude de l'action chimique de la seconde, de la troisième, de la quatrième étincelle.

Nous n'avons jusqu'ici parlé que de la première étincelle, la seule qui jaillit dans une atmosphère de gaz carbonique pur. Nous allons maintenant étudier rapidement l'action de la seconde, de la troisième, etc.

Méthode d'investigation. — Nous avons fait remarquer au chapitre précédent qu'une des principales caractéristiques de notre appareil est de ne présenter aucun espace mort : pendant qu'éclatent les étincelles, le tube laboratoire est isolé de tout le reste. Pour mesurer la pression du gaz contenu dans le tube laboratoire après le passage des étincelles, on le détend en mettant la jauge, préalablement vidée, en communication avec le tube laboratoire, par l'ouverture de la vanne D (fig. 8, p. 51). La mesure effectuée, on fait le vide dans tout l'appareil, on réintroduit du gaz carbonique pur et l'on recommence. Une telle façon d'opérer a le gros avantage de permettre de déterminer la composition moyenne du gaz du tube après le passage de la dernière étincelle, ce qui serait impossible s'il y avait des espaces morts importants, des tuyauteries longues et étroites, etc. Par contre, elle ne permet pas d'étudier directement l'action de chacune des étincelles qui suivent la première, puisque chaque mesure de pression, indispensable à la détermination du taux de dissociation du gaz carbonique, exige qu'on détende le gaz. On tourne cette difficulté en faisant une série d'expériences comportant chacune une seule étincelle, puis une autre série d'essais où l'on fait éclater chaque fois deux étincelles, puis une autre encore pour étudier l'action de trois étincelles, et ainsi de suite. On peut alors, en dressant un tableau tel que le tableau XI, et en traçant quelques courbes,

avoir des indications suffisantes sur l'avancement de la dissociation du gaz carbonique, le rendement, etc., quand on fait éclater dans le tube laboratoire un nombre quelconque d'étincelles.

A moins qu'elle ne soit extrêmement rapide, la cadence à laquelle se succèdent les décharges n'a que peu d'importance : le gaz contenu dans le tube prend très rapidement une composition homogène, et sa température, de même que celle des parois du tube laboratoire, ne s'élève guère. Mais il ne faudrait cependant pas adopter une cadence trop vive, surtout si la capa-

TABLEAU XI.

Variations du rendement en fonction du nombre d'étincelles.

C (1)	p (en nom- bres ronds). (2)	n (3)	(V _{0m})p pour la pre- mière étincelle (4)	(V _{0m})d pour la der- nière étincelle (5)	(W _t) _m (6)	α _m (7)	ρ ^m × 100 (8)	(V _{0m})e pour l'en- semble. (9)
2,35 × 10 ⁻⁶ .	100	1	1290	"	1,78	0,184	2,11	1290
		2	1470	1490	4,71	0,578	2,52	1480
		3	1510	1425	7,10	0,666	1,86	1480
2,35 × 10 ⁻⁶ .	500	1	1050	"	1,30	0,144	10,18	1050
		2	1190	1070	3,01	0,253	7,92	1130
		4	1090	1145	5,89	0,557	8,77	1150
2,26 × 10 ⁻⁶ .	2.150	1	1600	"	2,87	0,103	14,66	1600
		2	1700	1620	6,00	0,269	17,8	1660
		4	1780	1910	13,5	0,475	13,76	1795
2,26 × 10 ⁻⁶ .	3.400	1	2100	"	4,78	0,098	12,65	2100
		2	2050	2290	10,32	0,233	14,00	2170
		3	2300	2100	15,9	0,317	12,38	2210
2,26 × 10 ⁻⁶ .	8.700	1	3125	"	10,70	0,097	14,23	3125
		2	3100	3660	26,07	0,216	13,33	3380
		3	3100	3400	37,00	0,301	13,05	3350
		5	3250	4000	72,00	0,493	11,23	3670
		20	3050	4175	337,00	0,841	4,56	4000
2,35 × 10 ⁻⁶ .	13.800	1	3920	"	17,14	0,095	14,24	3920
		2	3850	4610	38,2	0,215	14,34	4230
		3	4500	3400	74,00	0,392	13,5	4900
2,35 × 10 ⁻⁶ .	18.000	1	6615	"	58,1	0,217	12,57	6615
		2	7370	8250	125	0,373	9,94	7810
		3	7950	9250	248	0,433	6,08	8595

cité du condensateur est grande et le nombre de décharges supérieur à quelques unités. La nécessité, pour faire correctement les mesures de tension initiale et résiduelle, d'avoir une charge très lente du condensateur oblige d'ailleurs à laisser s'écouler

plusieurs secondes entre deux décharges successives, du moins pour les essais dont il est question ici.

Résultats des mesures. — Dans le tableau XI, nous avons indiqué la moyenne des résultats que nous ont fournis de nombreuses expériences faites avec un même tube laboratoire (type 11, longueur d'étincelle : 22 centimètres), et formant un certain nombre de séries dont chacune comprend tous les essais pour lesquels la pression initiale et le nombre d'étincelles sont les mêmes. Dans la colonne 4 est inscrite, pour l'ensemble des expériences d'une même série, la tension initiale moyenne pour la première étincelle; dans la colonne 5 figure la tension initiale moyenne de la dernière étincelle; dans la colonne 6, on trouve la valeur moyenne de l'énergie totale dissipée dans le tube laboratoire au cours d'une expérience complète comportant n étincelles successives; α_m est la moyenne du taux final de dissociation pour toutes les expériences d'une même série, et ρ_m est le rendement moyen correspondant.

On remarque l'importance de la dispersion des valeurs moyennes de la tension initiale pour la première étincelle (col. 4). On aurait pu penser que, pour toutes les séries correspondant à une même capacité et une même pression initiale, elles seraient voisines; il n'en est malheureusement rien, et ceci rend un peu plus difficile la comparaison des valeurs de ρ_m en fonction de n .

Tant que la dissociation progresse, la pression du gaz dans le tube laboratoire après chaque étincelle se trouve plus grande qu'avant, et la nature chimique du gaz change. On doit donc s'attendre à ce qu'au cours d'une même expérience, la tension initiale change systématiquement de la première étincelle à la dernière. La dispersion, considérable surtout aux basses pressions — on a vu que le régime à trait de feu s'établit moins franchement dans ce cas — masque parfois ces variations systématiques : pour les pressions inférieures ou égales à 3.400μ , la comparaison des nombres figurant sur une même ligne dans les colonnes 4 et 5 ne fait apparaître aucune loi simple. Pour les pressions supérieures, la tension initiale de la dernière étincelle est toujours bien plus élevée que celle de la première.

Dans la colonne 9, nous avons inscrit la valeur moyenne $(V_{0m})_c$ de la tension initiale pour toutes les étincelles de l'ensemble des expériences d'une même série. On remarque alors que $(V_{0m})_c$

est, pour une pression initiale déterminée, une fonction croissante du nombre d'étincelles, donc aussi de la pression finale du gaz. Il est très curieux qu'il en soit ainsi même pour une pression initiale de 100μ environ, à laquelle correspond une pression finale comprise entre 100 et 150μ , puisque la pression critique pour le gaz carbonique pur et le tube laboratoire considéré, paraît être voisine de 500μ : la tension initiale de la première étincelle est en effet plus faible quand on opère sur du gaz carbonique sous une pression de 500μ que lorsqu'on opère sur du gaz carbonique sous une pression de 100μ . Nous nous garderons bien d'en tirer des conclusions précises, car tout cela n'est peut-être que l'effet des variations accidentelles de la tension initiale, très considérables aux basses pressions.

Conclusions relatives au rendement. Il est très remarquable que le rendement ne soit pas toujours une fonction décroissante du nombre d'étincelles : pour $n=2$, le rendement est parfois notablement supérieur à ce qu'il est pour $n=1$, c'est-à-dire que le rendement de la seconde étincelle est supérieur à celui de la première. On pourrait s'en étonner puisque la seconde étincelle éclate dans du gaz carbonique déjà partiellement dissocié, mais elle jaillit alors dans une atmosphère dont la pression est notablement plus forte. Or, la figure 30 (page 94), nous montre que si la pression initiale ne dépasse pas $1,6$ mm. de mercure (pour le tube employé, et avec une capacité d'environ 2 microfarads), le rendement de la première étincelle est une fonction croissante de la pression.

Il se peut très bien que, sous l'influence de ces deux causes agissant en sens opposé tant qu'on opère sous des pressions initiales faibles — variation de la composition chimique du gaz et augmentation de la pression — le rendement soit plus grand pour la seconde étincelle que pour la première. Le même fait semble plus difficile à expliquer dans le cas où la pression initiale du gaz carbonique pur introduit dans le tube laboratoire est relativement élevée. La dispersion dans les valeurs de la tension initiale et dans celles du rendement pour une tension initiale donnée est malheureusement si important qu'aucune loi ne peut être établie d'une façon certaine : il suffit, pour s'en rendre compte, d'examiner les résultats consignés dans le tableau XI; au fond, si pour des expériences correspondant à une pression

initiale de 100μ environ, le rendement est meilleur pour $n=2$ que pour $n=1$, n'est-ce pas simplement parce que, sans que nous sachions pourquoi, la tension initiale moyenne de la première étincelle est plus élevée pour $n=2$ (1.470 volts) que pour $n=1$ (1.290 volts)? On sait, en effet, que le rendement de la première étincelle est fonction croissante de la tension initiale, tant que le taux de dissociation reste peu élevé.

Nous devons donc nous contenter de conclure que, pour un tube, une capacité et une pression initiale donnés, le rendement maximum n'est pas toujours atteint dès la première étincelle. Cet énoncé est moins absolu que celui que nous nous étions cru autorisé à publier à la suite de nos premiers travaux (70), et qui s'est trouvé parfois mis en défaut.

Ainsi qu'on pouvait le prévoir, le rendement est toujours une fonction décroissante de n dès que n atteint une valeur suffisante pour que le taux de dissociation soit élevé. Si la pression initiale du gaz carbonique n'est pas trop faible, et si la capacité est suffisante, le rendement décroît forcément dès la seconde étincelle. Dans tous les cas, le rendement tend asymptotiquement vers 0 quand n croît au-delà d'une certaine valeur.

Conclusions générales sur l'étude du rendement chimique de l'étincelle condensée.

L'ensemble des expériences que nous avons effectuées pour étudier les variations du rendement de la première étincelle en fonction d'un certain nombre de facteurs caractérisant la décharge n'a pu nous donner des résultats aussi précis que nous le souhaitions, et cela pour trois causes :

- 1° La tension initiale varie d'une façon un peu capricieuse.
- 2° Dans une série d'expériences faites avec le même tube, la même capacité du condensateur, la même pression initiale du gaz carbonique, et correspondant à une même dépense d'énergie, le rendement varie notablement d'un essai à l'autre.
- 3° Dans certaines conditions, l'aspect de la décharge varie d'une expérience à la suivante sans qu'on sache pourquoi : régime à trait de feu, régime dissymétrique, autres régimes encore peut-être.

Il est donc hors de doute que certains facteurs nous ont complètement échappé; les physiciens qui ont étudié l'étincelle ont rencontré les mêmes difficultés.

Nous avons donc été obligé, pour pouvoir formuler des conclusions indubitables, d'exécuter un nombre considérable d'expériences et de faire pour chacune d'elles un grand nombre de lectures, de mesures et de calculs. Nous n'avons énoncé que les lois qui se sont toujours vérifiées d'une façon systématique au cours de nos travaux, laissant par contre de côté celles que nous avons cru apercevoir à la suite de certaines expériences, mais qui ne se sont plus vérifiées par la suite, sans que nous sachions avec précision pour quelle raison. Il est possible que le «vieillessement» d'un tube modifie progressivement certains phénomènes dont il est le siège. Comme ce mot de «vieillessement» ne sert au fond qu'à masquer notre ignorance, nous n'avons énoncé que des conclusions indépendantes de l'âge du tube et de sa vie antérieure, et qui peuvent se résumer ainsi :

1° *Variations de la tension initiale seule.* — Tant que l'énergie dissipée par l'étincelle reste assez faible comparativement à son volume pour que le taux de dissociation du gaz traversé effectivement par la décharge ne soit pas trop élevé, le rendement de la première étincelle croît avec la tension initiale.

Le taux de dissociation croît, toutes choses égales d'ailleurs, avec la quantité d'énergie par unité de volume; quand cette densité dépasse une certaine valeur correspondant à un taux de dissociation élevé, le rendement décroît quand la tension initiale croît.

2° *Influence de la forme des électrodes pour une longueur constante d'étincelle.* — La forme des électrodes n'influe sur le rendement de la première étincelle que dans la mesure où elle fait varier la tension initiale.

3° *Influence de la distance des électrodes.* — La distance des électrodes n'influe que très peu sur le rendement de la première étincelle.

4° *Influence de la forme du tube et de celle de l'étincelle.* — Quand l'étincelle vient en contact avec les parois du tube, que cela soit dû à la petitesse de la section du tube, ou à l'action d'un champ électromagnétique par exemple, le rendement est fortement abaissé.

5° *Influence de la capacité du condensateur.* — Si la capacité du condensateur est assez faible pour que l'aspect de l'étincelle soit le même que dans un tube de Geissler, le rendement est toujours mauvais. Si la capacité croît à partir de la valeur pour laquelle le régime de décharge est toujours celui du trait de feu, le rendement commence par croître, puis décroît, la densité d'énergie devenant trop considérable.

6° *Influence de la pression initiale du gaz carbonique.* — Quand la pression initiale croît à partir d'une très faible valeur, le rendement de la première étincelle commence par croître, puis décroît.

7° *Rendement moyen des premières étincelles.* — Le rendement peut, ou bien décroître sans cesse d'une étincelle à la suivante ou bien croître d'abord légèrement et décroître ensuite régulièrement.

8° *Valeur du rendement de la première étincelle.* — Dans des conditions favorables, le rendement de la première étincelle peut dépasser légèrement 0,2; dans des conditions défavorables, il peut s'abaisser à moins de 0,1.

BIBLIOGRAPHIE.

(68) P. VILLARD, *loc. cit.* (64), *J. de Phys. th. et app.* (4), 7, 325, 1908. — Sur la lumière positive et le passage de l'électricité dans les gaz.

(69) J.-J. THOMSON, *loc. cit.* (23). — *Passage de l'électricité à travers les gaz*, p. 430.

(70) P. JOLIBOIS, H. LEFEBVRE et P. MONTAGNE, *C. R.*, 184, 522, 1927. — Sur le rendement chimique dans la décomposition du gaz carbonique sous faible pression par l'étincelle condensée.

(71) W. DE LA RUE et H. W. MÜLLER, *Philos. transactions of the Roy. Soc. of London*, 169, part. I, 55, 1878. — Experimental Researches on the Electric Discharge with chloride of Silver Battery.

(72) K. WESSENDONCK, *Wied. Ann.* (2), 38, 222, 1889. — Über die Artunterschiede der beiden Electricitäten.

(73) S. C. LIND et D. C. BARDWELL. — *J. of the amer. chem. Soc.*, 47, 2675, 1925. — The Chemical action of gaseous ions produced by alpha particles, — VI. Reactions of the oxides of carbon.

(74) J.-J. THOMSON, *loc. cit.* (23). — *Passage de l'électricité à travers les gaz*, p. 445.

CHAPITRE V.

LIMITE DU TAUX DE DISSOCIATION DU GAZ CARBONIQUE SOUS L'INFLUENCE D'UN GRAND NOMBRE D'ÉTINCELLES CONDENSÉES.

Si, du point de vue économique, le rendement d'une étincelle condensée éclatant dans un gaz susceptible de subir des modifications chimiques est un élément intéressant, l'étude de l'action d'un grand nombre d'étincelles sur une même masse de gaz est très importante si l'on veut essayer de pénétrer un peu le mécanisme de la transformation, d'ailleurs toujours partielle, de l'énergie électrique en énergie chimique. Aussi avons-nous exécuté des séries d'expériences au cours de chacune desquelles nous avons fait éclater un grand nombre d'étincelles — quelques dizaines ou quelques dizaines de mille, suivant les cas — dans le gaz carbonique contenu dans le tube laboratoire, et dont nous déterminions le taux final de dissociation.

Variation du taux de dissociation en fonction du nombre d'étincelles.

Nous avons constaté que, si l'on se met à l'abri de certains phénomènes secondaires, le taux de dissociation, d'abord fonction croissante du nombre d'étincelles, tend bientôt vers une limite atteignant parfois 0,9, mais dont la valeur exacte dépend d'un certain nombre de facteurs tels que la pression initiale du gaz, la capacité du condensateur, etc. Quand le taux de dissociation correspondant au passage de la première étincelle est élevé — ce qui se produit quand l'étincelle remplit à peu près complètement le tube laboratoire et quand l'énergie dissipée par elle est grande — la limite est vite atteinte; dans le cas contraire, le taux d'équilibre n'est obtenu qu'après le passage de plusieurs centaines, voire même de plusieurs milliers d'étincelles. Les expériences sont alors assez longues. On pourrait donc être tenté, pour gagner du temps, de faire éclater les étincelles à une cadence vive

(par exemple 10 par seconde). Nous avons constaté qu'une telle façon d'opérer conduit à des résultats erronés.

La cadence des étincelles et la température du tube laboratoire.

Si, dans une expérience d'assez longue durée, la puissance (nombre de joules par seconde) dissipée dans le tube laboratoire est importante — pour fixer les idées, disons supérieure à une dizaine de watts — les électrodes et le tube entier s'échauffent fortement et sont alors susceptibles de dégager une quantité importante de gaz, ce qui fausserait toutes les mesures. En outre, les électrodes se détériorent petit à petit et, après un certain temps de fonctionnement, la paroi interne du tube est tapissée d'une mince couche de platine dont l'activité catalytique vis-à-vis d'un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène est pratiquement nulle à la température ambiante, du moins pour les pressions de quelques millimètres de mercure, ainsi que nous l'avons vérifié bien souvent en faisant des mesures à plusieurs heures d'intervalle, mais importante dès que la température moyenne du gaz et celle du tube lui-même atteignent environ 80° C.

Activité catalytique du platine projeté.

Mise en évidence de la cause de la recombinaison. — Dans une expérience nous avons fait éclater quelques milliers de fortes étincelles à cadence très vive afin d'élever la température de tout le tube laboratoire à 100° environ; nous avons attendu, pour mettre le tube laboratoire en communication avec la jauge par l'ouverture de la vanne à mercure et faire une mesure de pression, que le tube ait repris la température ambiante. Soit α_0 le taux de dissociation du gaz carbonique au moment de la mesure. Nous avons ensuite effectué une expérience absolument analogue, mais aussitôt le passage des dernières étincelles, nous avons refroidi énergiquement le tube laboratoire en envoyant sur lui un violent courant d'air frais, et même en l'arrosant avec de l'acétone (plutôt qu'avec de l'eau, car les risques de rupture sont moindres). Le

refroidissement du tube à la température ambiante fut alors bien plus rapide que dans le cas précédent. Par la mesure de la pression, nous avons déterminé le taux de dissociation α_1 du gaz carbonique contenu dans le tube après refroidissement. Nous avons trouvé que α_1 est bien plus élevé que α_0 : 0,6 par exemple au lieu de 0,3 pour une de nos séries de mesures. Nul doute que cette différence provenait de l'action catalytique du platine projeté, importante seulement quand le tube et le gaz sont chauds. Ceci nous fournit l'explication des résultats consignés dans le tableau XII et visibles sur la fig. 32, obtenus avec un tube type 30 (fig. 9, p. 54), une capacité de 0,1 microfarad et une pression initiale du gaz carbonique voisine de 17 millimètres de mercure. Le taux de dissociation figurant dans le tableau XII est déduit des mesures de pression faites en laissant le tube reprendre de lui-même la température ambiante après le passage de la dernière étincelle, ce qui demande un quart d'heure environ dans le cas des expériences portant sur plusieurs milliers d'étincelles. Le taux de dissociation croit d'abord très vite avec le nombre d'étincelles; puis, le tube s'échauffant peu à peu, la recombinaison catalytique des produits de dissociation devient importante : le taux de dissociation baisse très lentement et se stabilise, ici à une valeur inférieure à la moitié de son maximum.

TABLEAU XII.

*Activité catalytique du platine projeté sur les parois
du tube laboratoire.*

NOMBRE D'ÉTINCELLES.	CADENCE.	TAUX DE DISSOCIATION.
40	Une étincelle toutes les trois secondes.	0,048
100	<i>Idem.</i>	0,124
150	Une étincelle par seconde.	0,204
200	<i>Idem.</i>	0,276
400	<i>Idem.</i>	0,475
700	Cinq étincelles par seconde.	0,71
1.000	<i>Idem.</i>	0,75
1.500	<i>Idem.</i>	0,69
3.000	<i>Idem.</i>	0,57
6.000	<i>Idem.</i>	0,35
150.000	<i>Idem.</i>	0,31

Il faut remarquer que le taux de dissociation figurant dans le tableau précédent n'est pas celui que le gaz a effectivement atteint au moment où les étincelles ont cessé, car pendant le refroidissement du tube il y a eu recombinaison catalytique de l'oxyde de carbone avec l'oxygène; mais, vu notre façon d'opérer, les expériences sont très comparables entre elles; ce n'eût pas été le cas si nous avions refroidi le tube artificiellement, donc forcément dans des conditions très variables d'une expérience à une autre, à moins que nous n'ayons adopté un mode opératoire très soigneusement contrôlé.

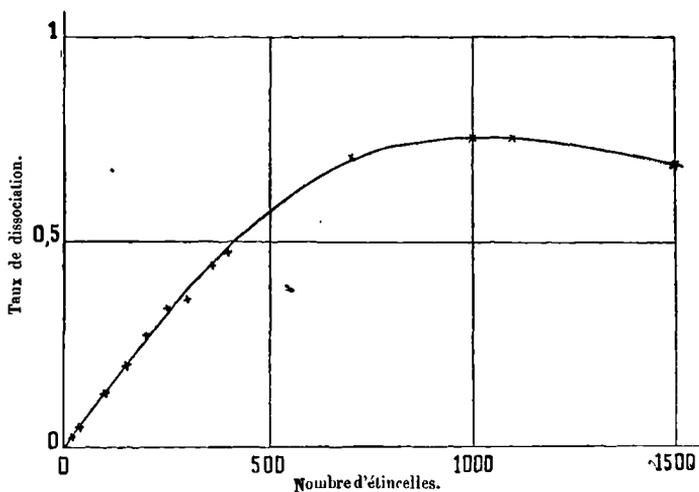


Fig. 39. — Variations du taux de dissociation en fonction du nombre d'étincelles.

Le tableau XIII est l'analogue du précédent, mais correspond à une série d'expériences où la cadence était de 45 étincelles par seconde. Le tube chauffant davantage, le taux maximum et le taux final de dissociation sont plus faibles que précédemment, et leur rapport est plus grand. Tube type 30; pression initiale : 16 millimètres; capacité : 0,1 microfarad.

Enfin, des expériences analogues ont été faites avec le même tube, pour la même capacité et la même pression initiale que précédemment, mais en disposant autour du tube laboratoire avant et pendant le passage des décharges un four électrique dont la température de régime était 180°; aussitôt après le passage des étincelles, le four était enlevé et nous laissons le refroidis-

sement se faire de lui-même, à l'air libre, avant de faire la mesure de pression d'où nous déduisons le taux de dissociation. La cadence des étincelles était encore égale à 45 (par seconde); le taux de dissociation maximum a été trouvé égal à 0,53; le taux final limite n'a pas été déterminé.

TABLEAU XIII.

Activité catalytique du platine projeté sur les parois du tube laboratoire.

NOMBRE D'ÉTINCELLES.	TAUX DE DISSOCIATION.
225	0,67
450	0,71
675	0,73
1.250	0,63
2.000	0,55
32.000	0,12
55.000	0,13

En utilisant un autre four dont la température de régime était 300°, le maximum a été 0,26; on l'a porté à 0,76 en plongeant le tube laboratoire dans un vase de Dewar contenant un mélange réfrigérant neige carbonique-acétone avant et pendant le passage des décharges. En réduisant de plus la cadence à 2 étincelles par seconde, nous avons obtenu un maximum de 0,86.

Vérifications. — Bien que tous ces résultats soient très faciles à interpréter, nous avons voulu faire une vérification que nous considérons comme importante. Au cours d'une même expérience comportant un très grand nombre d'étincelles éclatant à vive cadence, le taux de dissociation du gaz atteint deux fois chaque valeur comprise entre sa valeur maximum et sa valeur finale; mais le gaz se retrouve-t-il bien les deux fois dans le même état, et n'a-t-il pas subi une sorte de vieillissement qui modifierait sa façon de se comporter sous l'influence de l'étincelle? Nous avons constaté que non, de la façon suivante : soient n_1 et n_2 les nombres d'étincelles ($n_1 < n_2$) déduits de tableaux tels que les deux derniers, pour lesquels, dans des conditions déterminées, le taux de dissociation mesuré à la fin de l'expérience est le même et a pour valeur α ; soit N le nombre d'étincelles pour lequel le taux de dissociation est maximum. Faisons, dans les

conditions envisagées précédemment, une expérience comportant n_2 étincelles; laissons le tube refroidir comme si nous voulions faire une mesure du taux de dissociation, qu'on trouverait alors égal à α . Le gaz doit, s'il n'a subi aucun vieillissement et si son taux de dissociation α suffit à le caractériser sans ambiguïté, se trouver alors dans un état identique à celui dans lequel il se trouvait juste après le passage de la n_1 ^{ème} étincelle, en négligeant la faible élévation de température provoquée par les n_1 premières étincelles, ce qui est légitime car n_1 est toujours petit. Si donc nous faisons maintenant passer dans ce même gaz, et à la cadence convenable, $N-n_1$ étincelles, nous devons retrouver le taux maximum de dissociation. C'est bien ce que nous avons constaté. Remarquons que pratiquement, ce nombre $N-n_1$ est mal déterminé car la courbe représentant les variations du taux de dissociation en fonction du nombre d'étincelles a une courbure très faible au delà de son maximum; on pourrait tout aussi bien faire passer la seconde fois N étincelles, afin de se retrouver dans des conditions de température plus voisines pour la détermination du taux maximum de dissociation.

Cette vérification présente en outre un intérêt qui n'est pas négligeable : elle montre que l'augmentation de la pression du gaz (mesures faites à une même température, naturellement) à la suite du passage de milliers d'étincelles a bien pour cause la dissociation du gaz carbonique suivant un processus unique : elle montre qu'il n'y a pas de dégagement gazeux dû à l'échauffement des parois du tube laboratoire, et qu'il ne s'est pas produit une quantité notable d'ozone qui aurait été absorbé au moins partiellement par le mercure. En un mot, elle montre qu'il est légitime de déduire la composition du mélange gazeux contenu dans le tube laboratoire de la comparaison des valeurs de ce que nous avons appelé p et p'' (voir définitions p. 67), et de poser que la quantité $\frac{2(p''-p)}{p}$ est bien le taux de dissociation α du gaz carbonique. Le gaz du tube laboratoire est bien un mélange de gaz carbonique, d'oxyde de carbone et d'oxygène, dont les pressions partielles sont faciles à calculer dès que l'on connaît p et p'' .

De toutes ces expériences, nous devons retenir cette chose fondamentale : on ne peut déterminer correctement la limite véritable du taux de dissociation qu'en faisant jaillir les étincelles

à cadence lente, surtout quand l'énergie dissipée par chacune est grande : il faut à tout prix opérer dans des conditions telles que le tube laboratoire ne s'échauffe pas notablement. C'est donc ainsi que nous avons effectué les mesures dont il va maintenant être question.

Influence de la forme du tube, de la forme et de la distance des électrodes, d'un champ électromagnétique, etc., sur la limite du taux de dissociation.

Cette influence n'a été étudiée que dans le cas d'une pression initiale du gaz carbonique voisine de 3,4 mm. de mercure, et pour un condensateur d'une capacité voisine de 2,4 microfarads. L'ensemble de nos expériences, résumé dans le tableau XIV, conduit à une série de conclusions remarquablement simples :

TABLEAU XIV.

Étude de la limite du taux de dissociation.

TYPE DU TUBE. (Fig. 9, page 53.)	LONGUEUR D'ÉTINCELLE (environ, en cm.).	CAPACITÉ.	VALEUR LIMITE de α .	LIMITE SUPÉRIEURE du nombre d'étincelles nécessaires pour atteindre ce taux.
11.....	25,0	$2,385 \times 10^{-6}$	0,90	20
Le même (avec électrodes amalgamées).....	25,0	$2,385 \times 10^{-6}$	0,88	20
13.....	22,5	$2,385 \times 10^{-6}$	0,86	50
15.....	24,5	$2,385 \times 10^{-6}$	0,91	50
16.....	20,5	$2,385 \times 10^{-6}$	0,84	20
20.....	19,5	$2,385 \times 10^{-6}$	0,90	10
22.....	29,0	$2,385 \times 10^{-6}$	0,86	6
23.....	26,0	$2,29 \times 10^{-6}$	0,88	20
26.....	60,0	$2,22 \times 10^{-6}$	0,93	3
28.....	79,0	$2,20 \times 10^{-6}$	0,84	100
27.....	5,0	$2,29 \times 10^{-6}$	0,72	600
25.....	13,5	$2,29 \times 10^{-6}$	0,81	25
17 { étincelle déformée par ch. électromagnét. ...	14,5	$2,385 \times 10^{-6}$	0,60	50
	17,5	$2,385 \times 10^{-6}$	0,75	100
			0,46	forte self en série avec le tube ; décharge dissymétrique.
		$0,52 \times 10^{-6}$	0,90	sans self.
13.....	22,0		0,32	forte self en série avec le tube ; décharge dissymétrique.
		$0,0115 \times 10^{-6}$	0,52	sans self.

Pour une pression initiale voisine de 3,4 mm. de mercure, une capacité voisine de 2,4 microfarads, et une longueur d'étincelle de l'ordre de 20 centimètres au minimum :

1° Le taux de dissociation tend asymptotiquement vers une limite comprise entre 0,84 et 0,93 quand le nombre de décharges croît; il se rapproche beaucoup de cette valeur dès que le nombre d'étincelles dépasse un certain minimum d'autant plus élevé que le taux de dissociation dû à la première étincelle est plus faible, mais toujours inférieur à 100. Les petites variations de la limite du taux de dissociation ne paraissent obéir à aucune loi bien définie.

2° La forme des électrodes n'a pas d'influence marquée sur la limite du taux de dissociation.

3° L'action du champ électromagnétique auquel l'étincelle se trouve soumise par une disposition convenable des fils de connexion se traduit par une faible diminution de la limite du taux de dissociation.

4° L'introduction d'une forte self dans le circuit de décharge d'un condensateur de capacité moyenne fait diminuer de moitié environ la limite du taux de dissociation; en même temps le régime de décharge dyssymétrique se substitue au régime à trait de feu.

5° Quand, pour la pression initiale et la capacité considérées ici, la distance des électrodes s'abaisse à quelques centimètres, la limite du taux de dissociation diminue considérablement.

Influence de la pression sur la limite du taux de dissociation.

L'influence de la pression sur la limite du taux de dissociation a été étudiée avec un tube type 13 (fig. 9, p. 53); la longueur d'étincelle était de l'ordre de 20 centimètres. Les résultats obtenus présentent une petite dispersion; les valeurs de la limite du taux de dissociation déduites de nos mesures diffèrent parfois de leur moyenne arithmétique de 2 à 3 p. 100 en plus ou en moins. Aussi ne faut-il pas s'attacher de trop près au tracé des courbes qui résument le nombre considérable d'expériences que nous avons faites. Pourtant, la déformation progressive des courbes d'une même famille représentant, par exemple, les variations

de la limite du taux de dissociation en fonction de la pression pour différentes valeurs de la capacité, est une garantie de leur exactitude au moins approximative.

La dispersion observée est due sans doute à deux causes principales : d'abord, la tension initiale est assez capricieuse, aussi bien quand il s'agit de la première étincelle que quand on est près de l'équilibre; il arrive même assez souvent qu'au cours d'une expérience comportant un grand nombre d'étincelles, la tension initiale commence dans son ensemble par croître, ce qui est très naturel puisque la pression croît, puis oscille un moment autour d'une certaine valeur, et se mette enfin à décroître lentement, bien que la pression reste stationnaire ou même croisse si l'équilibre n'est pas encore atteint. Il n'est pas impossible que cela soit dû à l'échauffement des électrodes, mais pourtant nous n'en sommes pas sûr.

La seconde cause de la dispersion est sans doute un léger échauffement accidentel du tube, provoquant la recombinaison catalytique d'une petite quantité d'oxyde de carbone et d'oxygène. Nous avons pris grand soin de limiter le plus possible cette cause d'erreur en faisant toujours éclater les étincelles à une cadence lente, d'autant plus lente d'ailleurs que la pression initiale du gaz carbonique, la capacité et, par suite, l'énergie dissipée par chaque étincelle, étaient plus grandes. Nous avons systématiquement écarté les quelques expériences faites au début de nos recherches, à une époque où nous ne prenions pas assez garde à l'échauffement du tube laboratoire.

Les expériences faites avec des capacités inférieures à 0,01 microfarad et dont les résultats sont inscrits sur la figure 33, présentaient une particularité : la décharge revêtait tantôt la forme du trait de feu, tantôt l'aspect dyssymétrique dont nous avons déjà parlé; la dispersion dans les résultats est plus importante que pour les fortes capacités, qui ne donnaient jamais que le régime du trait de feu symétrique.

La figure 33 montre comment le taux limite de dissociation varie en fonction de la pression, pour différentes valeurs de la capacité, exprimées en microfarads, et inscrites près de chaque courbe. Il faut remarquer que, pour obtenir des étincelles de décharge bien distinctes dans le cas des faibles capacités ou de ce que nous appelons la capacité nulle (cas où l'on a supprimé complètement la batterie de condensateurs, et où la capacité se

trouve donc réduite à la capacité propre du circuit comprenant le secondaire d'un transformateur de faible puissance, le tube laboratoire, les appareils de mesure et les fils de connexion), il était nécessaire de limiter l'intensité dans le primaire du transformateur à une très faible valeur par la mise en série avec lui d'une très forte résistance. Néanmoins, pour une capacité addition-

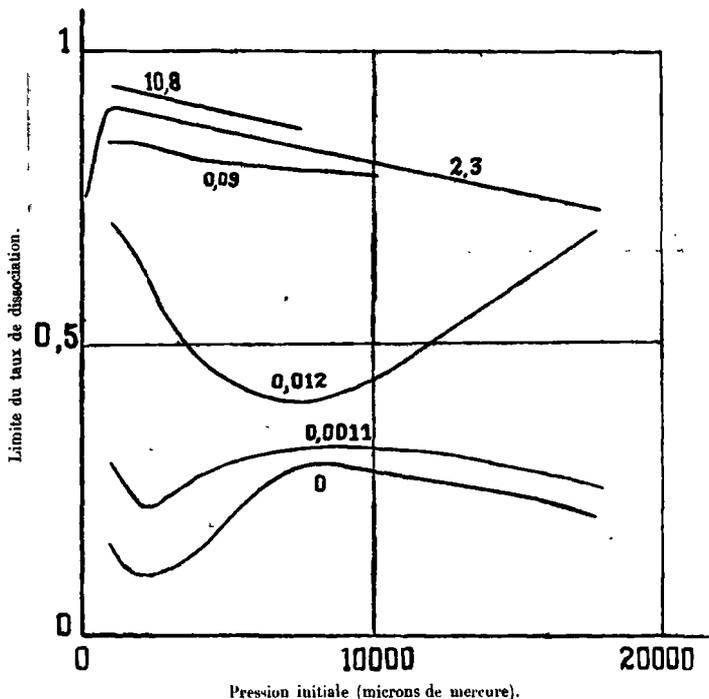


Fig. 33. — Influence de la pression sur la limite du taux de dissociation.

nelle nulle, la cadence des décharges était extrêmement rapide; l'intensité efficace du courant redressé parcourant le tube laboratoire dans le cas d'une capacité additionnelle nulle était, lors de l'établissement de la courbe de la figure 33, de l'ordre de 350 microampères.

A l'examen du diagramme représenté par la fig. 33, nous pouvons formuler ces conclusions :

1° Lorsque la capacité est suffisante pour que l'on ait toujours la décharge par trait de feu (ici, $C > 0,05 \times 10^{-6}$ environ), la limite

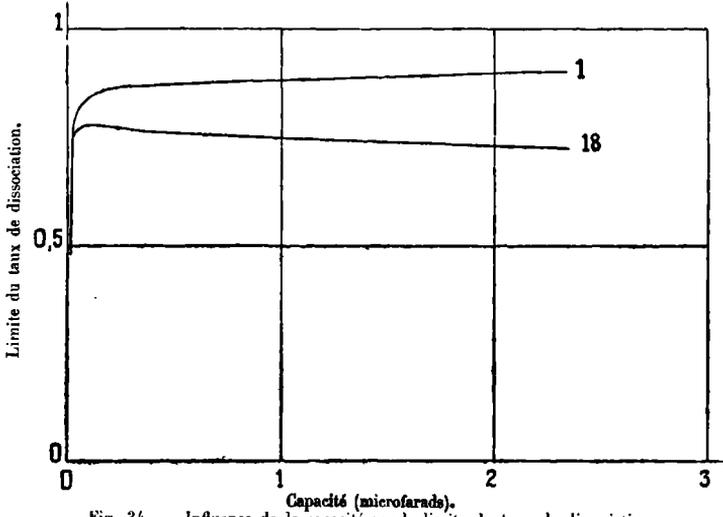


Fig. 34. — Influence de la capacité sur la limite du taux de dissociation.

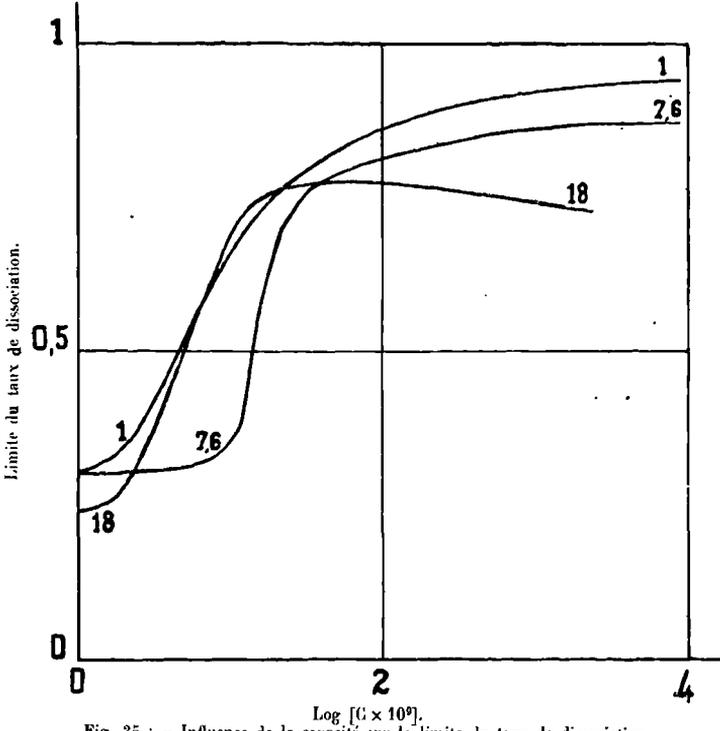


Fig. 35. — Influence de la capacité sur la limite du taux de dissociation.

du taux de dissociation dépasse toujours 0,7; quand la pression croît de 0,1 à 20 millimètres de mercure, cette limite croît d'abord, passe par un maximum d'autant plus élevé que la capacité est plus grande, et diminue ensuite suivant une loi qui n'est pas simple.

2° Lorsque la capacité est assez faible pour que l'on ait toujours la décharge à aspect dyssymétrique, la limite du taux de dissociation est toujours inférieure à 0,4, et d'autant plus faible que la capacité est elle-même plus faible. Ses variations en fonction de la pression ne sont pas simples.

3° Pour des capacités intermédiaires, la décharge se produit tantôt sous une forme, tantôt sous l'autre; la limite du taux de dissociation varie entre de larges limites quand la pression et la capacité changent.

Influence de la capacité du condensateur sur la limite du taux de dissociation.

Cette question ayant été presque complètement traitée en même temps que l'étude de l'influence de la pression, il nous suffira de présenter les résultats exposés précédemment d'une façon un peu différente pour bien mettre en relief les variations de la limite du taux de dissociation avec la capacité, pour différentes valeurs de la pression. Rappelons que le tube laboratoire était pour ces expériences du type 13 (fig. 9, p. 53); la longueur d'étincelle était de l'ordre de 20 centimètres.

La figure 34 représente les variations de la limite du taux de dissociation en fonction de la capacité pour des pressions initiales de 1 à 18 millimètres de mercure, inscrites sur les courbes. Pour des valeurs intermédiaires de la pression, les courbes se placent entre les deux précédentes, du moins dans leur partie sensiblement horizontale. Pour les faibles capacités, les courbes sont, avec l'échelle adoptée, sensiblement confondues avec l'axe des ordonnées sur une très grande longueur. Aussi avons-nous, sur la figure 35, tracé ces courbes en portant en abscisses non pas la valeur réelle de la capacité, mais le logarithme de la valeur de la capacité exprimée en millièmes de microfarads. On voit ainsi que pour les capacités inférieures à 0,1 microfarad (le régime

de décharge est alors tantôt celui du trait de feu, tantôt l'autre), les courbes se rapportant à différentes pressions, inscrites près de chacune d'elles, ont une disposition relative qui n'est pas simple. Étant donné l'importance de la dispersion dans ce cas, on ne saurait assurer qu'il y a là quelque chose de systématique.

La seule conclusion générale qu'on puisse formuler est que pour des capacités inférieures à 10 microfarads et des pressions variant de 1 à 20 millimètres de mercure, à toute pression, la limite du taux de dissociation est faible ou élevée en même temps que la capacité.

Le tableau XV est le résumé des résultats des principales expériences faites pour étudier l'influence de la capacité et de la pression sur la limite du taux de dissociation. Sur une même ligne horizontale figurent les résultats des essais faits à capacité constante, et

TABLEAU XV.

Étude de la limite du taux de dissociation pour différentes valeurs de la pression initiale et de la capacité du condensateur.

CAPACITÉ en MICROFARADS.	PRESSION INITIALE.									
	100	500	800	1000	2150	3400	7600	8700	14000	18000
13,44.....	"	"	"	"	"	89	"	"	"	"
10,8.....	"	"	"	94	92	92	87	"	"	"
2,3.....	76	83	90	90	91	88	87	83	77	73
0,5.....	"	"	"	89	89	90	86	"	"	75
0,09.....	"	"	"	85	85	81	81	"	"	78
0,05.....	"	"	"	83	74	82	78	"	"	77
0,03.....	"	"	"	"	"	68	76	"	"	"
0,015.....	"	"	"	"	"	56	56	"	"	75
0,012.....	"	"	"	71	63	52	40	"	"	72
0,0057.....	"	"	"	"	"	"	31	"	"	67
0,0025.....	"	"	"	"	"	"	"	"	"	32
0,0017.....	"	"	"	"	"	"	"	"	"	26
0,0011.....	"	"	"	29	22	26	32	"	"	25
0.....	"	"	"	14	"	"	30	"	"	20

dans une même colonne ceux des expériences sous pression constante. Les nombres inscrits sur la première ligne sont les pressions initiales en microns de mercure, et ceux de la colonne de gauche, les capacités en microfarads. A l'intersection d'une ligne et d'une colonne figure la moyenne arithmétique, multi-

pliée par 100, des limites du taux de dissociation résultant d'un certain nombre d'expériences faites à la pression initiale et avec la capacité considérées.

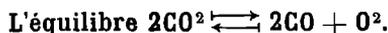
**Conclusions générales de l'étude de la limite
du taux de dissociation.**

En résumé, on peut dire que la limite du taux de dissociation est beaucoup moins sensible que le rendement de la première étincelle aux variations de la forme et des dimensions du tube laboratoire ou de ses électrodes, à la disposition des fils de connexion aux environs du tube, et même, sous certaines réserves, aux valeurs de la pression initiale et de la capacité du condensateur; par contre, cette limite dépend étroitement du régime de la décharge; elle est élevée (de l'ordre de 0,8) dans le cas du régime à trait de feu, et faible (0,25 à 0,4) dans le cas du régime dyssymétrique. Nous verrons que cette particularité rapproche, du point de vue de l'activité chimique, l'étincelle condensée dyssymétrique de la décharge en courant continu, qui, par son aspect, en est si voisine.

CHAPITRE VI.

ACTION DE L'ÉTINCELLE CONDENSÉE SUR LES MÉLANGES
D'OXYDE DE CARBONE (2 VOLUMES) ET D'OXYGÈNE (1 VO-
LUME), OU D'OXYDE DE CARBONE ET D'AZOTE.

I. — MÉLANGE D'OXYDE DE CARBONE (2 volumes) ET D'OXYGÈNE (1 volume). [75]



Nous avons montré dans le chapitre précédent que l'action d'un nombre suffisant d'étincelles condensées provoque une décomposition limitée du gaz carbonique introduit initialement dans le tube laboratoire sous une pression comprise entre quelques centaines de microns et une vingtaine de millimètres de mercure. On ne peut s'empêcher de faire un rapprochement entre ces expériences et la possibilité de réaliser la dissociation partielle du gaz carbonique en oxyde de carbone et oxygène par simple élévation de température. Si l'on chauffe une certaine masse de gaz carbonique enfermée dans un récipient clos, la dissociation donne lieu à un équilibre auquel sont applicables les lois de la thermodynamique chimique. Que l'on remplisse initialement le récipient de gaz carbonique pur sous une pression p et à une température t , ou d'un mélange d'oxyde de carbone (2 volumes) et d'oxygène (1 volume) sous une pression totale initiale $\frac{3}{2}p$ à la même température t , la composition du système gazeux après chauffage et une fois l'équilibre chimique atteint, sera la même pourvu que la température finale T soit identique dans les deux cas : c'est là un caractère essentiel d'un tel équilibre chimique.

Il importe donc, pour savoir jusqu'à quel point il est légitime d'assimiler l'action d'un grand nombre d'étincelles condensées éclatant dans une atmosphère de gaz carbonique à une simple

élévation de température, d'étudier l'action de l'étincelle sur un mélange d'oxyde de carbone (2 vol.) et d'oxygène (1 vol.) que nous désignerons désormais sous le nom de mélange M. Naturellement, puisque la formation de gaz carbonique à partir du mélange M est exothermique, il ne peut être question du rendement de l'étincelle, qui apporte elle-même une certaine énergie; mais il est très intéressant de savoir si la formation de gaz carbonique par combustion de l'oxyde de carbone sous l'influence de l'étincelle se fait brusquement. l'étincelle ne servant qu'à provoquer l'allumage et la réaction se continuant d'elle-même, ou bien si cette combustion ne se fait que très progressivement, la quantité de gaz carbonique formé croissant en même temps que le nombre des décharges, jusqu'à une certaine limite atteinte asymptotiquement. Enfin il faut voir si, quand on a fait choix d'un certain tube laboratoire, d'un certain type de décharge, et des caractéristiques électriques du circuit d'utilisation, on obtient bien deux mélanges gazeux rigoureusement identiques quand on remplit initialement le tube de gaz carbonique sous une pression p , ou du mélange M sous une pression $\frac{3p}{2}$.

Dispositif expérimental.

L'oxyde de carbone était préparé par action de l'acide sulfurique sur l'acide formique, passait dans trois laveurs de Cloëz contenant de l'eau, et se rendait dans un réservoir jaugé à deux flacons communicants et contenant de l'eau, disposés comme dans un générateur Sainte-Claire-Deville.

L'oxygène était préparé par action de l'eau sur l'oxylithe, lavé à l'eau, et envoyé dans le réservoir à oxyde de carbone en quantité convenable pour réaliser exactement le mélange M.

Pour dessécher le mélange gazeux et l'introduire dans notre appareil d'étude, il a suffi de remplacer, dans le dispositif représenté par la figure 11 (p. 59) l'appareil de Kipp par le réservoir dont il vient d'être question.

Nous n'avons, pour cette série d'essais, utilisé qu'un seul tube laboratoire, type 30 (fig. 9, p. 54) construit en tenant compte des enseignements que nous ont donnés nos précédents travaux. Les électrodes se trouvent suivant l'axe du tube; elles sont constituées par des fils de platine d'un diamètre d'un millimètre, et distantes de 35,5 cm. Le diamètre du tube est de 16 millimètres à ses extrémités qui sont les plus sujettes à se recouvrir de platine pro-

jeté et doivent donc être fortement refroidies; il est de 80 millimètres dans la partie qui ne doit pas être en contact avec l'étincelle et qui doit permettre une diffusion facile du gaz. Son volume est de 1.280 centimètres cubes.

Il importe de remarquer, ici encore, qu'une mesure de la limite de combinaison du mélange M sous l'influence d'un grand nombre d'étincelles ne peut être faite correctement qu'en prenant toutes précautions utiles pour annuler l'action catalytique du platine projeté sur la paroi interne du tube laboratoire; il suffit pour cela de faire jaillir les étincelles à une cadence telle que le tube ne s'échauffe pas sensiblement. Bien que cela ne soit pas nécessaire si l'on observe scrupuleusement la précaution précédente, il est bon néanmoins de démonter et de nettoyer le tube à l'eau régale quand la quantité de platine projeté est trop grande.

Résultats des expériences.

Dans toutes nos recherches relatives à la dissociation du gaz carbonique, nous avons eu à considérer le taux de dissociation α , rapport du nombre des molécules de gaz carbonique dissocié au nombre total de molécules de ce gaz introduites dans le tube laboratoire avant l'expérience; α représente aussi le rapport du nombre de molécules d'oxyde de carbone à la somme des nombres de molécules de gaz carbonique et d'oxyde de carbone. Avec les notations habituelles

$$\alpha = \frac{2(p'' - p)}{p} = \frac{\text{n. de mol. d'oxyde de carbone}}{\text{n. de mol. d'ox. de carb.} + \text{n. de mol. de gaz carbonique}}.$$

Dans les expériences relatives à la combustion du mélange M, nous considérerons de même la quantité β ainsi définie :

$$\beta = \frac{\text{nombre de molécules d'oxyde de carbone}}{\text{n. de mol. d'oxyde de carbone} + \text{n. de mol. de gaz carbonique}}$$

β est, si l'on veut, la différence à 1 du taux de combinaison γ du mélange M soumis à l'action des étincelles. En effet, il est logique de poser

$$\gamma = \frac{\text{n. de mol. de gaz carbonique formé}}{\text{n. maximum de mol. de gaz carb. possible}} \\ = \frac{\text{nombre de molécules de gaz carbonique formé}}{\text{n. de mol. d'ox. de carbone} + \text{n. de mol. de gaz carbonique formé}}.$$

En désignant, dans le cas qui nous occupe maintenant, par π et π'' les pressions initiale et finale du gaz contenu dans le tube laboratoire, quantités déduites des mesures faites à la jauge, on a évidemment $\beta = 1 - \frac{\pi - \pi''}{\pi} = 3 \frac{\pi''}{\pi} - 2 = 1 - \gamma$. Remarquons bien que si

nous faisons $\pi = \frac{3p}{2}$, α et β prendraient la même valeur en même temps que π'' et p'' et réciproquement. Autrement dit, le mélange de gaz carbonique, d'oxyde de carbone et d'oxygène contenu dans le tube laboratoire a exactement la même composition et la même pression (à la même température, évidemment) qu'il provienne de la dissociation à un taux α du gaz carbonique pris sous une pression initiale p , ou de la combinaison à un taux $\gamma = 1 - \beta$ tel que $\gamma = 1 - \alpha$ du mélange M pris à la pression initiale $\frac{3p}{2}$.

Le tableau XVI, qui complète le tableau XII (p. 108), donne les valeurs moyennes de α et de β résultant d'expériences faites respectivement sur du gaz carbonique sous une pression initiale p comprise entre 16.000 et 17.000 μ , et sur le mélange M pris sous une pression initiale comprise entre 24.000 et 25.000 μ de mercure. La condition $\pi = 3p$ se trouve ici très sensiblement réalisée. La capacité du condensateur était, dans ces essais, 0,1 microfarad; malgré cette faible valeur, la décharge revêtait toujours l'aspect du trait de feu, la pression étant relativement élevée.

TABLEAU XVI.

L'équilibre $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$ (décharge par étincelles condensées).

NOMBRE D'ÉTINGELLES.	α .	β .
20.....	0,025	0,92
40.....	0,048	"
50.....	0,065	0,87
100.....	0,124	0,82
200.....	0,276	0,76
500.....	0,57	0,74
800.....	0,72	"
1.000.....	0,75	"

La figure 36 est faite d'après ce tableau. Elle montre que α et β tendent vers une même limite, égale dans les conditions de l'expérience à 0,75, que l'on parte du gaz carbonique pur ou de ses produits de dissociation. L'équilibre obtenu par action de l'étincelle a donc bien le caractère essentiel de la réversibilité, qu'il partage avec l'équilibre provoqué par la dissociation purement thermique du gaz carbonique.

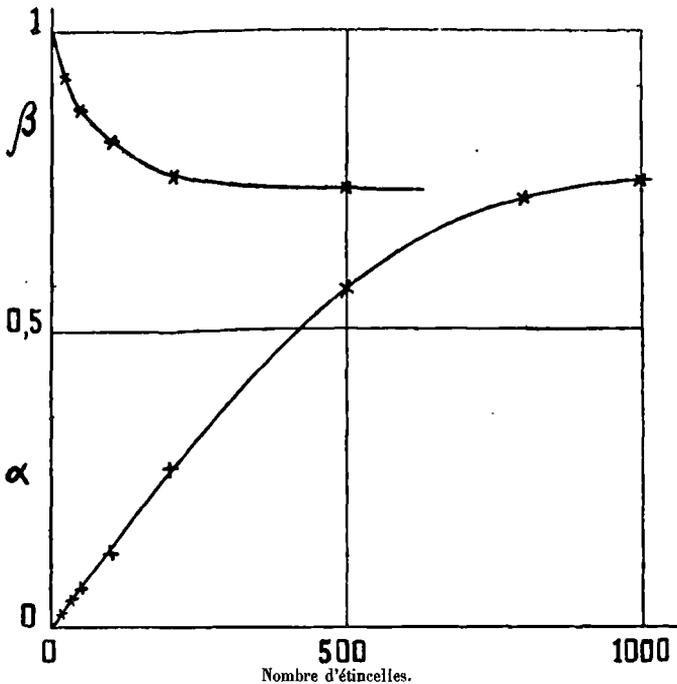


Fig. 36. — Dissociation ou formation du gaz carbonique sous l'action de l'étincelle condensée.

Dans le cas où l'on part du mélange M, l'équilibre ne s'établit pas dès la première étincelle : le mélange n'est pas inflammable; bien que le gaz traversé par le trait de feu soit porté à une haute température, l'action de l'étincelle est très progressive. Il en est ainsi même lorsque la capacité atteint 15 microfarads, comme nous l'avons vérifié en opérant sous une pression initiale de l'ordre de 3,3 mm. de mercure.

II. — MÉLANGE D'OXYDE DE CARBONE ET D'AZOTE.

L'étude de l'action des étincelles condensées sur un courant d'un mélange d'oxyde de carbone et d'azote sous faible pression peut sembler tout à fait étrangère aux recherches que nous avons entreprises sur le gaz carbonique et ses produits de dissociation. Au fond, elle s'y rattache suffisamment pour que nous puissions en parler ici : elle fait appel en effet à la même technique et nécessite des appareils analogues. Mais surtout, elle jette quelques lumières sur un mode indirect d'action chimique de l'étincelle condensée, dont nous avons déjà parlé dans une publication antérieure (76).

Dispositif expérimental.

Nous avons décrit entièrement au chapitre III l'appareil utilisé (fig 13, p. 63) dit du troisième type, ou « appareil à courant gazeux à grand débit ».

L'azote provenait d'une bouteille à gaz comprimé; il traversait à une vitesse extrêmement faible une série de dix laveurs de Cloëz contenant une solution de pyrogallate de potassium, puis un tube rempli de tournure de cuivre réduit porté au rouge sombre par un four électrique. L'oxyde de carbone était préparé et conservé comme il est dit un peu plus haut (p. 121). Pour libérer de tous gaz dissous l'eau des réservoirs Sainte-Claire-Deville destinés à recevoir l'un l'oxyde de carbone, l'autre le mélange d'oxyde de carbone et d'azote, on avait fait le vide au-dessus d'elle jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de bulles. Les bâtons de phosphore contenus dans le réservoir à gaz R (fig. 13, p. 63) permettaient une absorption complète de l'oxygène. De plus, entre le réservoir, où il était constamment à une pression supérieure à la pression atmosphérique, et l'appareil d'utilisation, le gaz à étudier passait sur du phosphore bouillant et était convenablement desséché, ainsi que nous l'avons indiqué (p. 62). L'appareil analyseur, placé après la pompe à palettes, se composait de deux laveurs Maquenne-Goutal contenant de l'eau de chaux additionnée de quelques gouttes de phtaléïne; le premier était là pour absorber l'anhydride carbonique contenu dans les gaz extraits de l'appareil; le second ne servait

que de façon de sûreté, pour empêcher l'action du gaz carbonique de l'air sur la liqueur contenue dans l'autre.

Dans une première série d'expériences, nous avons fait circuler dans l'appareil de l'azote pur, dans une autre de l'oxyde de carbone pur, et dans une troisième un mélange de ces deux gaz. Voici ce que nous avons observé :

Résultats des expériences portant sur l'azote pur.

Si l'on règle la hauteur du mercure dans le diffuseur de telle façon que, dans le tube laboratoire, l'azote soit à une pression de quelques millimètres de mercure, et si l'on fait éclater des étincelles de décharge d'un condensateur de 4 microfarads (la tension initiale est alors environ 2.500 volts), le gaz du tube laboratoire s'illumine en jaune, et comme il est constamment pompé vers le flacon F (fig. 13, p. 63), il parcourt une certaine longueur de tuyauterie avant d'avoir perdu sa luminescence; si les étincelles éclatent à cadence lente, le gaz du tube laboratoire est entièrement balayé entre deux décharges successives, et le tube allant de T à F s'illumine sur une certaine longueur; on voit la lumière s'y déplacer à la façon d'un train sur sa voie. Après quelques secondes, la luminescence cesse.

Si les étincelles se succèdent à une cadence vive, le tube laboratoire reste constamment lumineux à cause de la post-luminescence de l'azote, et si le courant gazeux est assez rapide, le flacon F s'emplit d'azote luminescent.

On sait, par les innombrables travaux qui ont paru sur ce sujet, et dont les principaux sont dus à R. J. Strutt (77 à 80), que toutes ces apparences sont dues à l'activation de l'azote sous l'influence de la décharge électrique. Nous avons à ce sujet fait quelques expériences déjà décrites par R. J. Strutt; en particulier nous avons constaté que si l'on chauffe sur une petite longueur le tube parcouru par un courant d'azote actif, la luminescence cesse à l'endroit chauffé mais peut réapparaître plus loin, dans les parties froides, si le gaz y arrive après un temps assez court. Nous n'insisterons pas davantage sur cette partie de notre travail, qui n'était en somme qu'une mise au point d'un appareil avec lequel nous voulions faire les expériences que nous allons maintenant décrire.

Résultats des expériences portant sur l'oxyde de carbone pur.

Nous avons vu plus haut comment nous opérions pour créer dans le tube laboratoire un courant d'oxyde de carbone complètement exempt d'oxygène, et le soumettre, sous une pression voisine de 4,5 mm. de mercure, aux décharges d'un condensateur d'une capacité égale à 4 microfarads. Voici ce que nous avons constaté :

1° Si, la pompe P étant en marche, on fait passer dans l'appareil un courant d'oxyde de carbone pur, l'eau de chaux extrêmement étendue et additionnée de phtaléine contenue dans le premier laveur ne se trouble pas et ne se décolore pas, quel que soit le volume de gaz qui y barbote.

2° Si l'on fait éclater dans le courant d'oxyde de carbone pur des étincelles condensées à la cadence de trois ou quatre à la seconde, le liquide du premier laveur de Maquenne-Goutal (1 centimètre cube d'eau saturée de chaux + 49 centimètres cubes d'eau distillée bouillie + une goutte d'une solution de phtaléine) est complètement décoloré quand il a été traversé par 5 litres (mesurés à la pression atmosphérique) de gaz extraits par la pompe, ce qui demande environ deux heures et demie. Or, la liqueur du premier laveur contient à très peu près 1,3 mg. d'hydrate de calcium (soit $1,75 \times 10^{-5}$ molécule) exigeant pour sa neutralisation 0,4 cm³ de gaz carbonique (conditions normales de température et de pression). A sa sortie du tube laboratoire, le mélange gazeux qui vient de subir l'action de l'étincelle contient donc 0,008 p. 100 de gaz carbonique. Ceci confirme ce que nous avons dit au début de notre mémoire, à savoir que l'étincelle condensée est pratiquement sans action sur l'oxyde de carbone, dans les conditions où nous opérons pour étudier la dissociation du gaz carbonique. Les expériences sur l'oxyde de carbone pur n'étaient d'ailleurs qu'une simple vérification destinée à permettre l'interprétation correcte des expériences suivantes.

**Résultat des expériences portant sur un mélange
d'oxyde de carbone et d'azote.**

Nous avons recommencé les expériences décrites au précédent paragraphe, mais en substituant à l'oxyde de carbone pur des mélanges d'oxyde de carbone et d'azote en proportions variables, et bien exempts d'oxygène; l'un d'eux était resté pendant six semaines dans un réservoir de Sainte-Claire-Deville toujours en légère surpression, et contenant de nombreux bâtons de phosphore blanc; l'eau du réservoir avait été additionnée de sulfate de cuivre. Dans tous les cas, au moment d'être utilisé, le gaz passait sur du phosphore bouillant et était soigneusement desséché, comme nous l'avons indiqué plus haut.

Nous avons constaté qu'en faisant agir l'étincelle condensée sur ces mélanges gazeux exactement dans les mêmes conditions que lorsqu'il s'agissait de l'oxyde de carbone pur (même vitesse des courants gazeux, même pression, même capacité du condensateur, même cadence des étincelles, même liqueur absorbante), la décoloration de la liqueur du premier absorbeur Maquenne-Goutal se produisait après le passage de 4,1 l. d'un mélange contenant 675 centimètres cubes d'oxyde de carbone et 3,425 l. d'azote. Une série d'expériences analogues faites avec des mélanges gazeux préparés et purifiés séparément, avec des liqueurs d'absorption du gaz carbonique plus ou moins riches en chaux (eau de chaux saturée à 15° étendue de 10 à 250 fois), et en faisant varier la cadence des étincelles (2 à 8 par seconde), nous a toujours montré que, toutes conditions égales par ailleurs, le volume d'oxyde de carbone à faire passer dans le tube laboratoire pour obtenir une même quantité de gaz carbonique est beaucoup plus grand quand l'oxyde de carbone est employé à l'état pur que lorsqu'il est mélangé à un volume d'azote plusieurs fois égal au sien. Dans toutes ces expériences, la présence d'azote actif était nettement visible dans le mélange grâce à la post-luminescence facile à constater dans tout l'appareil.

On ne saurait attribuer la formation du gaz carbonique à la présence d'oxygène dans le mélange gazeux initial, vu le soin apporté à l'absorption de cet élément, et la constance des résultats obtenus avec des mélanges gazeux préparés en plusieurs fois.

On ne peut pas non plus interpréter ce résultat comme un déplacement de l'équilibre de la réaction $2\text{CO}=\text{CO}^2+\text{C}$ dû à la variation de la concentration de l'oxyde de carbone, égale à 1 quand on emploie ce gaz pur. En effet, nous opérions sous une pression totale sensiblement constante; dans le cas où il était mélangé à de l'azote, l'oxyde de carbone avait donc une pression propre plus faible, ce qui tendait justement à diminuer la concentration en gaz carbonique à l'équilibre.

Conclusions.

C'est donc à la présence de l'azote actif qu'il est logique d'attribuer le fait que l'oxyde de carbone est transformé en gaz carbonique et carbone en proportion sept fois plus grande quand il est mélangé à une grande quantité d'azote que lorsqu'il est employé pur. L'azote actif, en voie d'évolution à la température ordinaire vers sa forme normale, agirait à la manière d'un catalyseur, transformant en gaz carbonique et carbone, système stable à la température ordinaire, l'oxyde de carbone, composé instable à froid.

Nous n'avons pas, faute de temps, approfondi cette question, ni entrepris des vérifications systématiques de cette hypothèse qui, croyons-nous, mériterait d'être examinée, car elle serait à rapprocher de celle qui attribue à l'activation des molécules d'azote et d'hydrogène ou d'oxygène un rôle essentiel dans la synthèse de l'ammoniac ou de l'oxyde azotique par l'étincelle électrique. Si la formation d'oxyde azotique peut s'expliquer, qualitativement du moins, par les lois de la thermodynamique chimique classique, il n'en est pas de même de celle de l'ammoniac, composé instable à température élevée et sous la pression atmosphérique; mais elle serait plus compréhensible si l'on pouvait attribuer à l'azote actif produit par l'étincelle une simple action catalytique.

C'est également en attribuant à l'azote actif un pouvoir catalytique qu'on pourrait expliquer la réaction de Lord Rayleigh, qui est la suivante (81) : un mélange de bioxyde d'azote et d'azote soumis aux décharges électriques dans des conditions convenables présente le phénomène de la post-luminescence, et donne une quantité notable de peroxyde d'azote. Ce fait, *a priori* assez étrange, et dont Lord Rayleigh ne donne aucune explication, pourrait s'interpréter par le pouvoir catalytique de l'azote actif qui provoque-

rait la décomposition du bioxyde, instable à froid, en azote et oxygène. Ce dernier, momentanément libéré, se fixerait sur le bioxyde non décomposé pour donner un peroxyde, suivant un processus aujourd'hui bien connu.

En résumé, il y aurait peut-être lieu d'admettre que lorsque l'azote évolue à la température ordinaire de sa forme active vers sa forme normale, il peut entraîner, comme le ferait un catalyseur, les réactions susceptibles d'évoluer spontanément sans apport d'énergie.

BIBLIOGRAPHIE.

(75) P. JOLIBOIS, H. LEFEBVRE et P. MONTAGNE, *C. R.*, 186, 948, 1928. — Sur la réversibilité d'une réaction provoquée par l'étincelle ou le courant électrique.

(76) P. JOLIBOIS et H. LEFEBVRE, *Loc. cit.* (67), *C. R.*, 185, 853, 1927. — Sur une réaction nouvelle de l'azote actif.

(77) R. J. STRUTT, *Proc. of the Roy. Soc. of London*, 85 A, 219, 1911; 86 A, 56 et 262, 1912; 87 A, 179, 1912; 88 A, 539, 1913; 91 A, 303, 1915. — A chemically active Modification of Nitrogen, produced by the electric Discharge.

Idem, 85 A, 533, 1911. — The Flame arising from the Nitrogen-burning Arc.

Idem, 92 A, 438, 1916. — An active Modification of Nitrogen.

Idem, 93 A, 254, 1917. — Spectroscopic Observations on the active Modification of Nitrogen. — V.

(78) A. FOWLER et R. J. STRUTT, *Proc. of the Roy. Soc. of London*, 85 A, 377, 1911. — Spectroscopic Investigations in connection with the active Modification of Nitrogen. — I. Spectrum of the Afterglow.

Idem, 86 A, 105, 1912. — Spectroscopic Investigations in connection with the active Modification of Nitrogen. — II. Spectra of Elements and Compounds excited by the Nitrogen.

(79) W. JEVONS, *Proc. of the Roy. Soc. of London*, 89 A, 187, 1913-1914. — Spectroscopic Investigations in connection with the active Modification of Nitrogen. — III. Spectra developed by the Tetrachlorides of Silicon and Titanium.

Idem, 91 A, 120, 1915. — Spectroscopic Investigations in connection with the active Modification of Nitrogen. — IV. A Band Spectrum of Boron Nitride.

(80) Lord RAYLEIGH, *Proc. of the Roy. Soc. of London*, 102 A, 453, 1923. — Spectrum of active Nitrogen as affected by Admixture of the inert Gases, with a Note on the Origin of the Cyanogen Spectrum.

(81) R. J. STRUTT, *Loc. cit.* (77). — *Proc. of the Roy. Soc. of London*, 86 A, 56, 1912.

CHAPITRE VII.

ACTION CHIMIQUE DE LA DÉCHARGE EN COURANT CONTINU OU ALTERNATIF SUR LE GAZ CARBONIQUE ET LE MÉLANGE M (OXYDE DE CARBONE [2 VOLUMES] ET OXYGÈNE [1 VOLUME]).

A. — COURANT CONTINU.

I. — DISSOCIATION DU GAZ CARBONIQUE.

Nous avons vu précédemment que, dans certaines conditions, l'étincelle condensée revêt l'aspect de la décharge telle qu'elle se produit dans les tubes de Geissler, où elle est caractérisée par une succession d'espaces obscurs et lumineux qui sont le siège de phénomènes électriques très différents et aujourd'hui assez bien connus. Nous avons vu également que l'activité chimique de l'étincelle condensée est très différente suivant qu'elle revêt la forme du trait de feu ou qu'elle a l'aspect dyssymétrique. On peut s'attendre, *a priori*, à ce que la décharge en courant continu se comporte comme l'étincelle condensée d'aspect dyssymétrique. C'est, en gros, ce que nos expériences ont confirmé : la décharge en courant continu provoque une dissociation dont la limite n'est jamais très élevée, fait confirmé par des travaux postérieurs aux nôtres (82), et son rendement, tel que nous l'avons défini plus haut, est toujours faible.

Nos expériences portant sur la décharge en courant continu ont été faites, sauf de rares exceptions, avec deux tubes laboratoires : l'un, du type 11 (fig. 9, p. 53), qui nous a déjà servi à étudier l'action de l'étincelle; ses électrodes étaient en platine pur. La décharge paraissait souvent partir d'un point de l'électrode en forme de disque, toujours utilisée comme cathode : la lueur négative avait alors sensiblement l'aspect d'une hémisphère dont le rayon n'était que de quelques millimètres. D'autre fois, toute la face avant du disque participait à la décharge, et était enveloppée

par la gaine négative. Nous n'avons pas observé de différence essentielle du point de vue de leur activité chimique, entre ces deux aspects de la décharge; rendement et limite du taux de dissociation étaient respectivement du même ordre. Fréquemment d'ailleurs, et sans que nous ayons rien changé à l'alimentation du tube, la gaine négative revêtait alternativement l'une et l'autre forme, ou bien le point d'impact de la décharge sur la cathode se déplaçait brusquement sur celle-ci, d'une manière apparemment très capricieuse. Malgré cela, les résultats que nous avons obtenus dans l'étude de l'action chimique ne présentent pas une dispersion considérable. Ils portent exclusivement sur les questions suivantes: étude du rendement et de la limite de dissociation du gaz carbonique pour différentes valeurs de l'intensité du courant électrique et de la pression; vérification de la réversibilité de l'équilibre obtenu entre le gaz carbonique et ses produits de dissociation sous l'action de la décharge en courant continu. Nous allons examiner successivement chacun de ces points et compléter les résultats que nous avons publiés antérieurement (83).

Expériences préliminaires.

Deux expériences, très démonstratives, dues à M. Jolibois, montrent avec une grande netteté que les réactions chimiques qui se produisent au voisinage des électrodes dans la décharge en courant continu traversant un gaz sous faible pression sont, du moins quant à leur intensité, différentes suivant qu'il s'agit de l'anode ou de la cathode.

Première expérience.

Un tube en U renversé a ses deux branches fermées à leur partie inférieure et traversées chacune par un fil de platine; chacune d'elles contient une certaine quantité de mercure. On remplit le tube d'oxygène sous une pression de quelques millimètres, et l'on fait passer à travers le gaz contenu dans le tube dont le mercure forme les électrodes, une décharge en courant continu. On voit alors le mercure s'oxyder très rapidement du côté de la cathode tandis qu'il reste à peu près intact du côté de l'anode. Cela prouve que la formation d'ozone est infiniment plus active au voisinage immédiat de la cathode que près de l'anode. On doit évidemment

rapprocher ce fait de la loi de répartition du gradient de potentiel le long de la décharge, qui nous apprend que la chute de potentiel est considérable auprès de la cathode, et très faible d'une extrémité à l'autre de la colonne positive et près de l'anode.

Rappelons ici que nous avons vérifié plusieurs fois que, lorsque nous faisons agir dans les conditions que l'on sait la décharge sur le gaz carbonique, dont l'oxygène était un des produits de dissociation, la formation d'ozone était toujours assez faible pour que nous puissions n'en pas tenir compte.

Deuxième expérience.

Dans une autre expérience, analogue à la précédente, on remplit le tube d'oxygène, et l'on fait passer la décharge en renversant le sens du courant afin d'oxyder à peu près également le mercure dans chaque branche du tube. Puis on remplace l'oxygène par de l'hydrogène sous une pression de quelques millimètres de mercure, et l'on fait de nouveau passer la décharge. On constate que la réduction de l'oxyde de mercure se fait beaucoup plus vite à la cathode qu'à l'anode. Il est possible que ce phénomène soit dû à la formation d'une quantité plus grande à la cathode qu'à l'anode d'hydrogène actif, capable de réduire à froid l'oxyde de mercure. Nous n'avons pourtant entrepris aucune vérification de cette hypothèse, et nous nous sommes contenté d'utiliser ce mode de réduction de l'oxyde de mercure pour nettoyer nos appareils quand, à la suite de certaines expériences, ils se trouvaient salis en certains endroits par de l'oxyde de mercure adhérent au verre; nous le remplissions alors d'hydrogène sous faible pression, nous reliions une électrode du tube laboratoire à l'un des pôles d'une petite bobine de Ruhmkorff, et nous promenions contre la paroi extérieure du tube à nettoyer un balai métallique relié à l'autre pôle; sous l'influence de la décharge qui se produisait ainsi à travers l'hydrogène, l'oxyde de mercure était réduit et le mercure se détachait facilement du verre.

Le rendement de la décharge en courant continu.

Mode opératoire.

Cette étude a été faite avec un tube type 11 (fig. 9, p. 53), la plaque étant cathode; la distance des électrodes était voisine de

20 centimètres. Nous utilisons le montage électrique et les appareils de mesure décrits au chapitre III (p. 30). Les expériences consistaient essentiellement à faire passer le courant continu pendant un temps assez court pour qu'à la fin de chacune d'elles, le taux de dissociation du gaz carbonique soit très éloigné de sa valeur limite, mais pourtant suffisant pour que sa mesure garde une bonne précision; dans ces conditions, le rendement moyen déduit des mesures électriques et des mesures de pression était voisin du rendement pendant les premiers instants du passage du courant. Au cours de ces expériences, dont la durée devait être d'autant plus courte que l'intensité était plus grande, aussi bien pour éviter d'atteindre un taux de dissociation trop élevé que pour éviter un échauffement notable et alors très nuisible du tube laboratoire, surtout aux environs de la cathode, l'intensité et la différence de potentiel aux bornes du tube avaient tendance à varier légèrement; mais on pouvait, par un réglage convenable du générateur, maintenir constant l'un ou l'autre de ces facteurs; dans les expériences de courte durée dont il est question ici, nous maintenions l'intensité très sensiblement constante.

Présentation des résultats.

Les figures 37 à 41, qui représentent les résultats d'un certain nombre d'expériences, se rapportent chacune à une valeur déterminée de la pression initiale du gaz carbonique. Il va sans dire que toutes les expériences portées sur chaque figure ne correspondent pas à une pression initiale et une intensité rigoureusement égales aux nombres indiqués, mais seulement à des valeurs très voisines. En abscisses nous avons porté l'énergie dépensée, et en ordonnées le taux de dissociation atteint. Dans ces conditions, le lieu des points correspondant, pour une pression initiale donnée, à un même rendement, est une droite passant par l'origine. Nous avons, sur chaque figure, tracé quelques-unes de ces droites, correspondant à des valeurs du rendement égales à 1, 2, 3, 4 et 5 p. 100. Leur pente, qui dépend des échelles choisies sur les axes de coordonnées, du volume du tube laboratoire et de la pression initiale, se déduit aisément de la formule établie plus haut (p. 68)

$$\rho = 315,3 \times 10^{-7} \times V \times \frac{p'' - p}{W},$$
 qui peut encore s'écrire, avec les notations habituelles,
$$\rho = 315,3 \times 10^{-7} \times V \times \frac{p}{2W},$$
 d'où l'on

tire $\frac{\alpha}{W} = \frac{3 \times 10^7}{315,3 \times V \times p} \times \rho$. Par exemple pour $V = 114$ centi-
mètres cubes et $p = 780$ microns de mercure, on a $\frac{\alpha}{W} = \frac{1}{140}$ pour
 $\rho = 0,01$, $\frac{\alpha}{W} = \frac{3}{140}$ pour $\rho = 0,02$, etc. (fig. 37).

Si l'on pouvait tracer pour chaque tube laboratoire, chaque
pression initiale et chaque intensité une courbe donnant la valeur

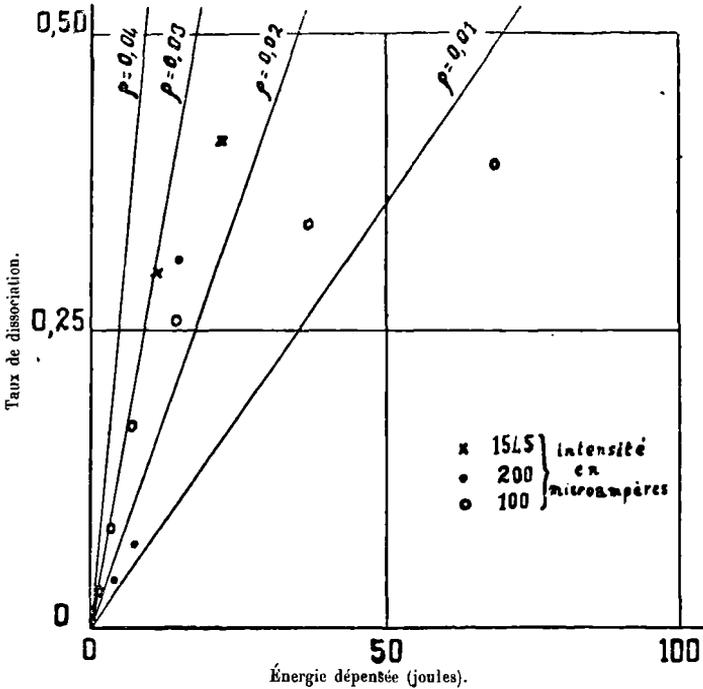


Fig. 37. — Dissociation du gaz carbonique sous l'influence du courant continu.
Pression initiale : 780 microns de mercure.

du taux de dissociation en fonction du nombre de joules, la pente de la tangente en un point serait proportionnelle au rendement instantané en ce point. Le facteur de proportionnalité serait d'ailleurs très facile à calculer dès qu'on connaîtrait le volume du tube laboratoire, la pression initiale et les échelles choisies sur les deux axes. En particulier, en traçant la tangente à l'origine, on aurait le rendement au début du passage du courant. Malheureusement

l'importance de la dispersion et la nécessité d'attendre, pour faire une mesure, que le taux de dissociation ait pris une valeur notable rendent complètement illusoires le tracé de telles courbes, en particulier près de l'origine. Tout ce qu'on peut calculer, c'est le rendement moyen au cours d'une expérience.

Conclusions.

Les figures 37 à 41 nous montrent :

1° Que le rendement chimique de la décharge en courant continu est toujours faible (quelques unités pour cent au maximum).

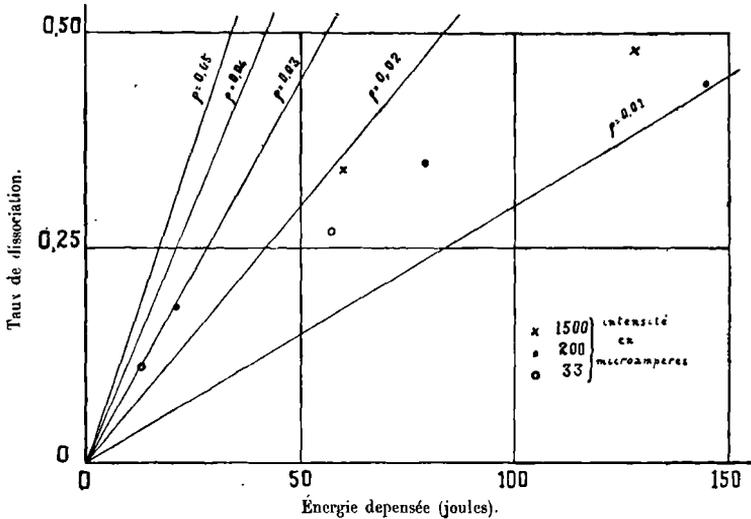


Fig. 38. — Dissociation du gaz carbonique sous l'influence du courant continu.
Pression initiale : 1.350 microns de mercure.

2° Que pour les pressions initiales comprises entre 800 à 8.000 microns de mercure, aucune loi simple ne semble exister entre les variations du rendement et celles de l'intensité moyenne du courant.

3° Dans l'ensemble, le rendement est d'autant plus faible que la pression initiale est plus forte; la dispersion empêche pourtant d'exprimer à ce sujet une loi précise; nous nous sommes rendu compte au cours de nos travaux qu'un tableau numérique que nous avons publié autrefois (83) [«Variation en fonction de la

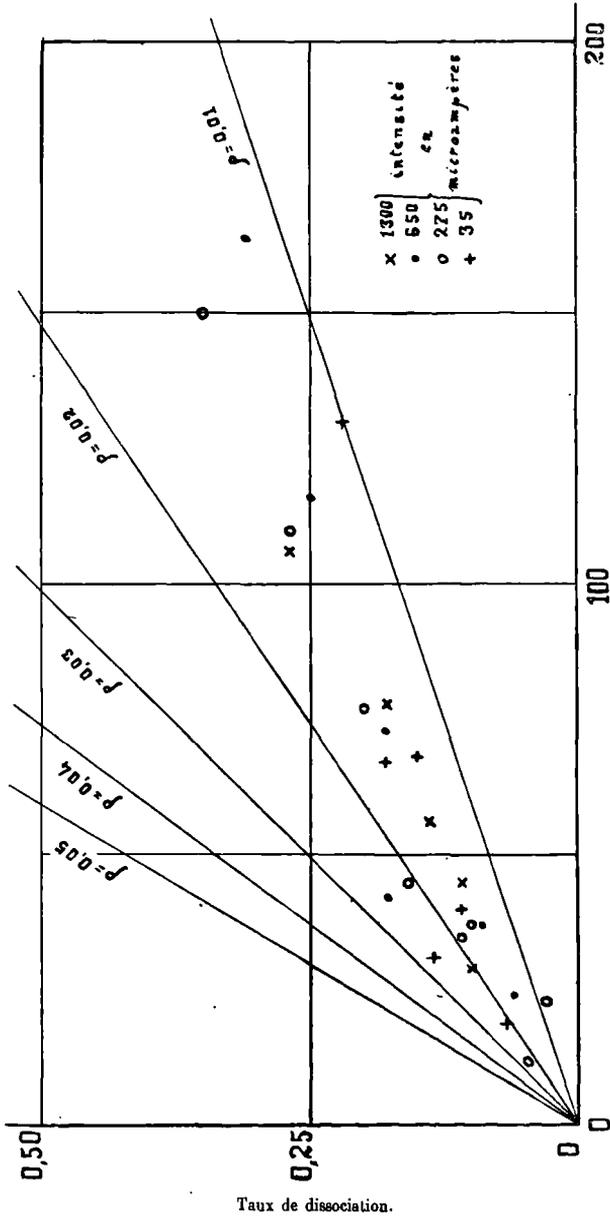


Fig. 39. — Dissociation du gaz carbonique sous l'influence du courant continu.
Pression initiale : 3.300 microns de mercure.

pression du rendement chimique du courant continu » ne doit pas être regardé comme représentant des résultats absolument intangibles : il exprime une loi qui, pour l'ensemble de nos expériences, est applicable qualitativement, mais qui se trouve parfois

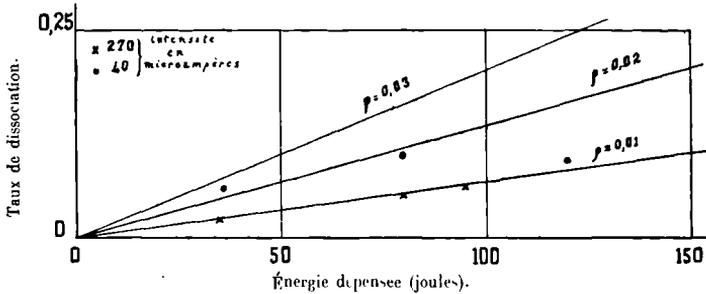


Fig. 40. Dissociation du gaz carbonique sous l'influence du courant continu.
Pression initiale : 5.050 microns de mercure.

en défaut, quand on considère un groupe de quelques expériences seulement; les nombres qui y figurent ne sont pas rigoureux, mais servent simplement à fixer les idées. Aussi ne les reproduirons nous pas ici, la comparaison des fig. 37 à 41 étant beaucoup plus instructive.

TABLEAU XVII.

*Caractéristiques électriques du tube laboratoire.
(Décharge en courant continu.)*

PRESSION INITIALE p .	INTENSITÉ. (En microam pères.)	TENSION APPROXIMATIVE au début de l'expérience.	PUISSANCE CORRESPONDANTE. (En watts.)
780 (fig. 37).....	100	1.150	0.115
	200	1.200	0.24
	1.545	960	1.48
1850 (fig. 38).....	33	1.310	0.043
	200	1.380	0.276
	1.500	1.240	1.86
3300 (fig. 39).....	35	1.700	0.0595
	275	1.800	0.495
	650	1.900	1.23
	1.300	1.700	2.21
5050 (fig. 40).....	40	1.925	0.077
	140	1.875	0.263
	400	2.320	0.928
8170 (fig. 41).....	40	4.000	0.16
	270	2.700	0.73

Le tableau XVII complète les figures 37 à 41 en donnant, pour les mêmes expériences, la différence de potentiel approximative entre les électrodes durant les premiers instants du passage du

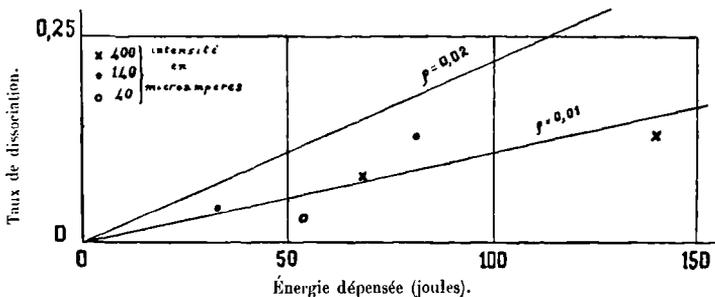


Fig. 41. — Dissociation du gaz carbonique sous l'influence du courant continu.
Pression initiale : 8.170 microns de mercure.

courant, et la puissance absorbée par le tube laboratoire. Les variations de la différence de potentiel en fonction de l'intensité pour chaque valeur de la pression initiale ne sont pas simples.

Limite du taux de dissociation du gaz carbonique sous l'influence du courant continu.

Conduite des expériences.

En principe, pour obtenir la limite du taux de dissociation, il suffit de faire des expériences suffisamment longues; en réalité, on se heurte à quelques difficultés. Dès que l'intensité moyenne atteint quelques centaines de microampères, le tube s'échauffe notablement, surtout du côté de la cathode; il en résulte un double inconvénient : il peut se produire un dégagement important de gaz absorbés par la paroi intérieure du tube ou occlus dans le platine des électrodes, ce qui, en augmentant la pression finale pourrait faire croire à un taux de dissociation trop élevé; par contre, si la pulvérisation des électrodes est notable, l'activité catalytique du platine projeté, pratiquement nulle à la température ambiante, mais grande dès qu'il s'agit de température dépassant quelques dizaines de degrés, provoque la combinaison d'une quantité importante d'oxyde de carbone et d'oxygène non seulement pen-

dant le passage du courant, mais aussi pendant le temps, impossible à rendre très court, qui s'écoule entre l'arrêt du passage du courant et la mesure de pression qui clôt chaque expérience; cette dernière cause d'erreur tendrait à faire adopter une limite trop faible du taux de dissociation.

Heureusement, bien que le rendement maximum de la décharge en courant continu soit toujours faible, la limite de dissociation est atteinte assez vite quand le courant est relativement intense; il suffit donc pour trouver cette limite, de faire des expériences durant parfois plus d'une demi-heure pour les intensités de l'ordre de quelques dizaines de microampères, mais seulement un ou deux minutes pour les courants de l'ordre du milliampère. On a d'ailleurs avantage, pour éviter l'échauffement du tube, à interrompre périodiquement le courant; on ne considère alors comme « durée » de l'expérience que les périodes pendant lesquelles le courant passe. La constance des résultats et, dans quelques cas, l'analyse chimique du gaz extrait du tube laboratoire suffisent à montrer que notre manière d'opérer était correcte.

Si, dans les expériences de courte durée, il nous était possible, en modifiant le réglage du générateur électrique, de maintenir l'intensité constante, laissant la tension aux bornes du tube prendre la valeur qu'elle voulait, nous ne pouvions pas toujours parvenir au même résultat dans des expériences longues : la latitude de réglage permise par nos appareils n'était pas suffisante; en fin d'expérience, nous devions nous résoudre à laisser l'intensité et la tension varier comme elles l'entendaient. Ceci n'avait pourtant pas grand inconvénient car, dans une très large mesure, ainsi qu'on va le voir, la limite du taux de dissociation est indépendante de l'intensité, dès que celle-ci n'est pas très petite.

Résultats expérimentaux.

Le tableau XVIII résume les principaux résultats obtenus.

On en conclut que pour toute pression initiale, la limite du taux de dissociation, voisine de 0,25 quand l'intensité n'est que de quelques dizaines de microampères (cette valeur limite varie un peu d'un tube laboratoire à un autre), atteint 0,45 quand l'intensité varie d'une centaine à quelques milliers de microampères.

Les figures 42 à 44 montrent comment varie le taux de dissociation en fonction du temps, pour différentes valeurs de la pression

initiale et de l'intensité; elles ont été obtenues en utilisant le tube type 11 (fig. 9, p. 53) dont il est question dans le tableau XVIII;

TABLEAU XVIII.

Étude de la limite du taux de dissociation sous l'influence de la décharge en courant continu.

TYPE DU TUBE. (Fig. 9, p. 53.)	DISTANCE des ÉLECTRODES.	PRESSIION INITIALE (microns de mercure).	INTENSITE DU COURANT. (micro- ampères.)	LIMITE DU TAUX de dissociation.	
11.....	20 cm. environ plaque cathode.	780	22	0,24	
			105	0,40	
			300	0,49	
			1.545	0,51	
			165	0,46	
		1.850	690	0,45	
			1.500	0,48	
			3.300	40	0,27
				275	0,43
				350	0,40
650	0,44				
1.000	0,45				
28.....	79 cm. environ plaque cathode.	3.400	1.300	0,45	
			1.700	0,44	
			150	0,27	
			4.500	0,42	

pour ne pas les surcharger, nous avons tracé uniquement les courbes (près de chacune desquelles est indiquée l'intensité en micro-

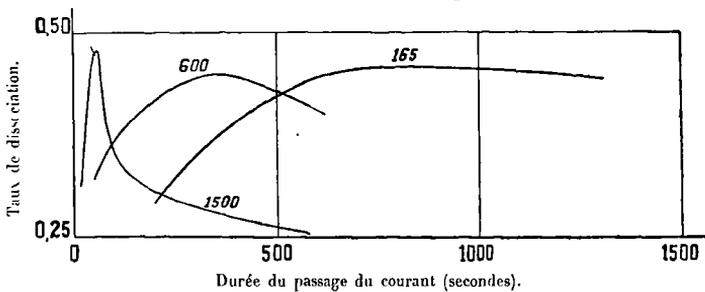


Fig. 42. — Décomposition du gaz carbonique sous l'influence du courant continu.
Pression initiale : 1.850 microns de mercure.

ampères) sans marquer les points déterminés expérimentalement; aussi tenons-nous à faire remarquer que le tracé des courbes n'est qu'approximatif, la dispersion dans les résultats d'expériences

analogues étant notable, surtout pour les portions qui sont à droite d'un maximum; de petites variations de température et la vie antérieure du tube laboratoire ont en effet une grande influence sur l'activité catalytique du platine projeté. Toutes ces courbes ont été tracées en ne tenant compte que des expériences au cours desquelles le courant électrique passait sans interruption : c'est ce qui explique la décroissance rapide du taux de dissociation pour des expériences un peu longues faites sous de fortes intensités,

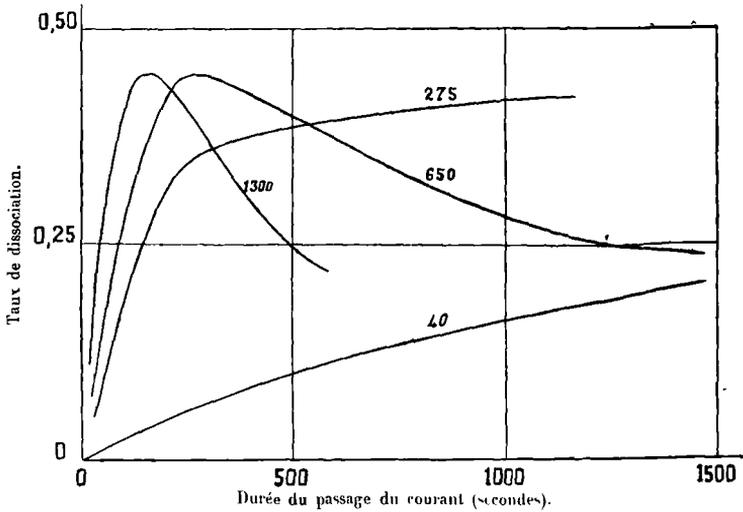


Fig. 43. — Décomposition du gaz carbonique sous l'influence du courant continu.
Pression initiale : 3.300 microns de mercure.

l'échauffement du tube étant alors notable. Mais nous avons vérifié à plusieurs reprises que le taux maximum de dissociation trouvé en faisant des expériences sans interrompre le courant est très peu différent de celui qu'on obtient en faisant alterner, au cours d'une même expérience, des périodes courtes de passage du courant avec des périodes longues de repos, afin d'éviter toute élévation de la température du tube laboratoire, ou de la température moyenne du gaz. C'est qu'en effet, si les fortes intensités provoquent un échauffement rapide du tube, elles permettent aussi d'atteindre très vite l'équilibre entre le gaz carbonique et ses produits de dissociation, abstraction faite de toute action catalytique. La seule différence entre les résultats fournis par ces deux modes opératoires est que la courbe représentant le taux de dissociation en fonction du

temps a un maximum qui est peu accusé dans le cas d'une faible intensité, mais devient d'autant plus pointu que celle-ci est plus forte, ou bien que cette courbe possède une asymptote parallèle à l'axe du temps, l'activité catalytique du platine étant pratiquement nulle si le tube ne peut jamais s'échauffer.

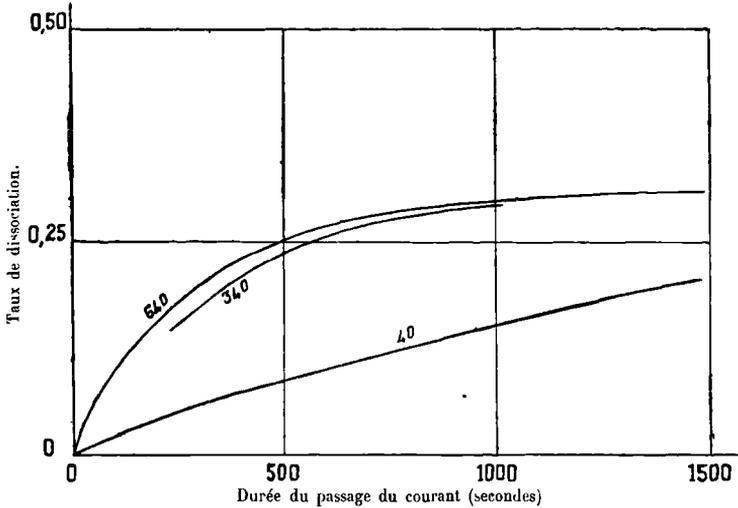


Fig. 44. — Décomposition du gaz carbonique sous l'influence du courant continu.
Pression initiale : 8.170 microns de mercure.

Le tableau XIX montre comment la limite du taux de dissociation variait en fonction de la pression initiale pour les expériences faites avec le tube type 11 (fig. 9, p. 53) dont il vient d'être question (la plaque étant toujours cathode), et sous une intensité de quelques centaines de microampères.

TABLEAU XIX.

*Variations du taux de dissociation en fonction de la pression initiale.
(Décharge en courant continu.)*

PRESSION INITIALE.	LIMITE DU TAUX DE DISSOCIATION.	VALEUR DE LA FONCTION $y = 2,8 \times 10^{-5} \times$ (19400 p).
780.....	0,51	0,52
1850.....	0,48	0,49
3300.....	0,45	0,45
5050.....	0,40	0,40
8170.....	0,31	0,315

On remarque que les valeurs trouvées expérimentalement pour la limite du taux de dissociation dans les conditions indiquées plus haut sont assez bien représentées par la fonction $y = 2,8 \times 10^{-5} (19,400 - p)$ (p = pression initiale en microns de mercure), du moins dans les limites de pression considérées ici.

II. — ACTION DU COURANT CONTINU SUR LE MÉLANGE $2 \text{ CO} + \text{O}_2$.

Conduite des expériences.

De même que nous avons jugé utile d'étudier l'action des étincelles condensées sur le mélange formé de deux volumes d'oxyde de carbone pour un volume d'oxygène (mélange M), nous avons voulu connaître la vitesse et la limite du taux de combinaison de ces deux gaz sous l'influence du passage du courant continu. Aussi avons-nous fait avec un même tube laboratoire type 30 (fig. 9, p. 54; $V = 1,280$ centimètres cubes; distance des électrodes : 36 centimètres; diamètre de la partie large du tube : 8 centimètres) et en utilisant toujours un courant d'une intensité égale à 350 microampères, deux séries d'expériences : l'une dans laquelle nous introduisions dans le tube laboratoire du gaz carbonique pur sous une pression moyenne de 9,480 microns de mercure, pour étudier la limite de son taux de dissociation α , en prenant toutes les précautions utiles pour éviter un échauffement notable du tube qui aurait pu introduire des erreurs dans les expériences de longue durée; l'autre dans laquelle nous introduisions dans le tube laboratoire le mélange M, préparé comme il a été dit plus haut (p. 121), sous une pression initiale moyenne de 14,700 microns de mercure, pour étudier la limite du taux de combinaison $\gamma = 1 - \beta$ des deux gaz.

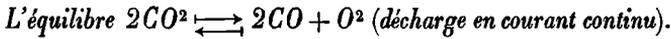
La pression initiale du mélange M avait été choisie égale sensiblement à une fois et demie celle du gaz carbonique. De la sorte, ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut à propos de l'action de l'étincelle condensée (p. 123), le mélange de gaz carbonique et de ses produits de dissociation contenu dans le tube après passage du courant continu avait rigoureusement même composition (même concentration et même pression partielle de cha-

cun de ses trois constituants), que l'on soit parti du gaz carbonique pur ou du mélange M, du moment que la pression finale était la même dans les deux cas.

Résultats expérimentaux.

Le tableau XX donne les variations, en fonction de la durée du passage du courant, des valeurs de α et β obtenues en remplissant initialement le tube laboratoire de gaz carbonique ou avec le mélange M. L'intensité du courant était 350 microampères. Selon l'habitude, p désigne la pression initiale du gaz carbonique (en microns de mercure), p'' la pression finale dans la première série d'expériences; π et π'' sont les pressions initiale et finale pour la seconde série d'expériences, faites à partir du mélange M.

TABLEAU XX.



t (en minutes).	p .	p'' .	α .	π .	π'' .	β .
10.....	"	"	"	14790	14200	0,88
19.....	"	"	"	15470	14240	0,76
23.....	"	"	"	14500	13390	0,77
30.....	9440	10700	0,134	"	"	"
42.....	9254	10110	0,185	"	"	"
45.....	9325	10200	0,188	"	"	"
60.....	"	"	"	15050	12590	0,51
85.....	9710	10950	0,256	"	"	"
100.....	9420	10720	0,275	14400	11470	0,39
150.....	9570	11050	0,31	"	"	"
220.....	"	"	"	13990	10910	0,33
300.....	9640	11015	0,285	"	"	"

La figure 45, qui représente les mêmes résultats que le tableau XX, montre mieux que lui combien l'action du courant électrique est progressive, qu'il s'agisse de la formation de gaz carbonique à partir du mélange M, ou de sa dissociation.

Enfin, que l'on parte de gaz carbonique pur sous la pression P ou du mélange M sous la pression $\frac{3}{2}$ P, on arrive, quand la durée de passage du courant est suffisante (3 heures dans le cas présent pour un courant de 350 microampères), à avoir dans le tube labo-

ratoire un mélange gazeux de composition absolument identique dans les deux cas, comme s'il s'agissait de l'établissement d'un

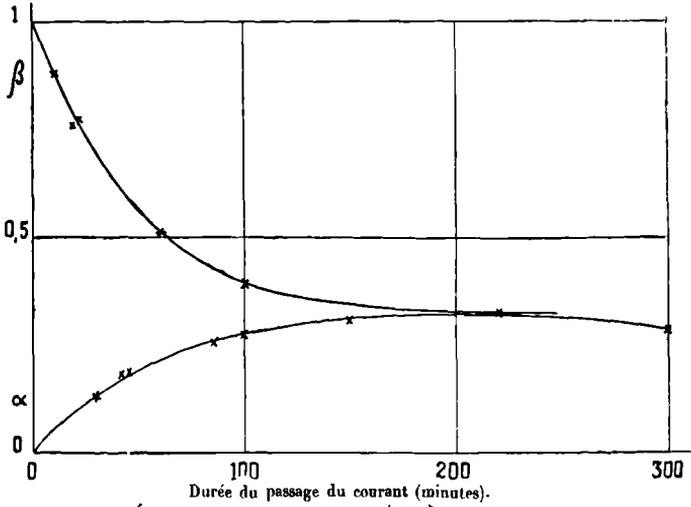


Fig. 45. — Établissement de l'équilibre $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$ sous l'influence du courant continu.

équilibre par voie purement thermique. Il ne faudrait pourtant pas conclure de là que l'action chimique de la décharge en courant continu est due simplement à une élévation de température du gaz.

TABLEAU XXI.

Influence de la pression initiale sur la vitesse de formation du gaz carbonique à partir du mélange M.

Tube : type 30 (fig. 9, p. 54). — Intensité du courant : 350 microampères.

TEMPS EN SECONDES.	PRESSION INITIALE	
	14920.	3480.
105.....	"	0,86
105.....	"	0,84
270.....	"	0,87
300.....	"	0,63
600.....	0,88	"
1140.....	0,76	"
1320.....	0,77	"

Enfin, nous avons constaté que la vitesse de formation du gaz carbonique par combinaison du mélange M sous l'influence du courant continu dépend, pour une intensité donnée, de la pression initiale du mélange gazeux, ainsi que le montre le tableau XXI.

Comparaison entre l'action de l'étincelle condensée et celle de la décharge en courant continu.

La dépense d'énergie nécessaire pour former la même quantité de gaz carbonique à partir du mélange M pris sous une même pression initiale et enfermé dans le même tube laboratoire est du même ordre, qu'on utilise l'étincelle condensée ou la décharge en courant continu. La fig. 46 est relative à des expériences faites

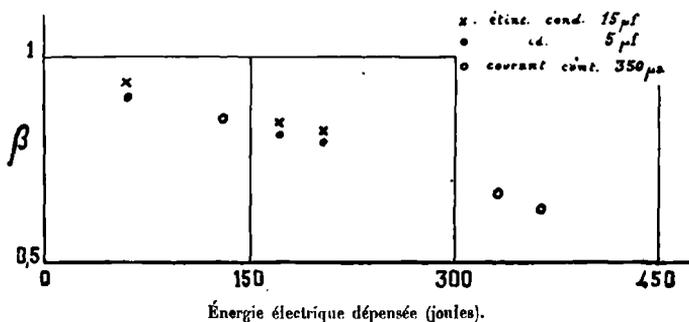


Fig. 46. — Comparaison entre l'action de l'étincelle et celle du courant continu.

avec un tube type 30 (fig. 9, p. 54), la pression initiale étant très voisine de 3,4 mm. de mercure. En abscisses, nous avons porté l'énergie dépensée, et en ordonnées les valeurs de β (1). La tension initiale était d'environ 3.000 volts dans le cas des étincelles condensées; la différence de potentiel entre les électrodes était 3.500 volts environ dans le cas du passage du courant continu.

(1) Dans une de nos publications antérieures (C. R., 186, 9/8, 1928), une erreur s'est glissée dans un tableau numérique (tableau III). Quand il y a contradiction entre ce tableau et la fig. 46, il faut considérer cette dernière comme seule exacte.

B. — COURANT ALTERNATIF.

Courant alternatif de haute fréquence.

Nous ne dirons que peu de choses des quelques expériences que nous avons faites avec un tube laboratoire sans électrodes, type 29 (fig. 9, p. 54), et constitué essentiellement par un cylindre fermé à ses deux extrémités, d'un diamètre de 27 millimètres et d'une longueur de 50 centimètres. Un petit tube piqué latéralement permet l'introduction ou l'expulsion des gaz.

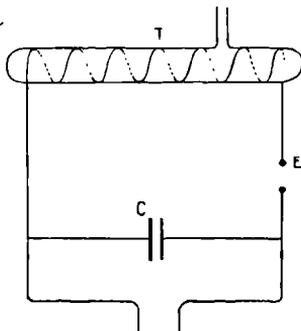


Fig. 47.

Emploi d'un tube laboratoire sans électrodes avec un courant alternatif de haute fréquence.

Pour une première série d'essais, nous avons enroulé sur le tube un solénoïde formé de 20 spires dont le pas était 1,5 cm. Le circuit électrique est représenté par la fig. 47 : la source électrique était composée d'un transformateur à haute tension alimentant un redresseur mécanique à moteur synchrone. On introduisait dans le tube du gaz carbonique sous une pression de 3,4 mm. de mercure, et l'on faisait passer le courant. Le circuit oscillant était parcouru par un courant de fréquence assez élevée,

et le gaz du tube s'illuminait fortement. Nous avons fait varier dans de larges limites la distance des boules de l'éclateur et la capacité du condensateur, mais nous avons toujours constaté que la pression du gaz contenu dans le tube restait rigoureusement constante quelle que fût la durée de l'expérience. Ce type de décharge, qui a donné lieu à d'intéressants travaux de physique (84 à 94), semble donc de peu d'intérêt du point de vue purement chimique. Pourtant, en utilisant le courant à haute fréquence dans des conditions convenables, on peut provoquer la dissociation du gaz carbonique sous faible pression (94).

Courant alternatif de basse fréquence.

Dans une autre série d'essais, nous opérions autrement : à chaque extrémité du tube laboratoire utilisé précédemment, nous avons fixé un collier métallique relié directement à l'une des bornes de sortie d'un transformateur donnant du courant sensiblement sinusoïdal à 50 périodes par seconde sous une tension dont la valeur efficace était mesurée avec un voltmètre électrostatique d'Abraham et Villard. Dans ces conditions, si l'on introduisait dans le tube laboratoire du gaz carbonique sous une pression de 3,4 mm. de mercure, celui-ci s'illuminait et se dissociait. Le tableau XXII résume les résultats obtenus.

TABLEAU XXII.

Dissociation du gaz carbonique sous une pression initiale de 3.430 microns de mercure.

TENSION EFFICACE EN VOLTS.	DURÉE DU PASSAGE DU COURANT en secondes.	TAUX DE DISSOCIATION.
15.600	30	0,18
	60	0,23
	120	0,28
	300	0,28
5.460	60	0,18
	160	0,21
	600	0,29

La figure 48 reproduit également ces résultats. Il semble bien que ce mode de passage du courant électrique doive donner lieu

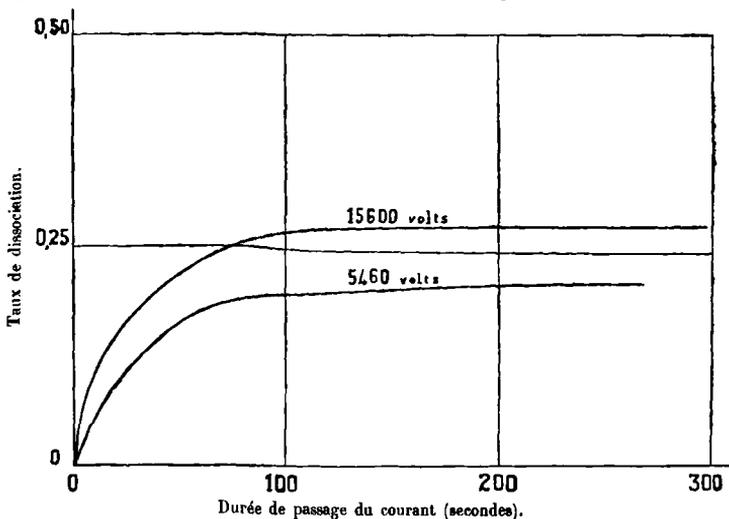


Fig. 48. — Décomposition du gaz carbonique sous l'influence du courant alternatif à 50 périodes.

à des réactions chimiques dans des conditions intéressantes. Nous nous contentons de signaler ce fait, que nous n'avons pas analysé plus avant.

BIBLIOGRAPHIE.

(82) W. H. CREW et E. O. HULBERT, *Physical Rev.* (2) 30, 124, 1929. — Pressures in discharge tubes.

(83) P. JOLIBOIS, H. LEFEBVRE et P. MONTAGNE, *C. R.*, 186, 1119, 1928. — Sur la décomposition du gaz carbonique à faible pression sous l'action du courant électrique.

(84) J. J. THOMSON, *Loc. cit.* (5). — *Phil. Mag.* (5), 32, 321 et 445, 1891. — On the discharge of Electricity through exhausted Tubes without Electrodes. *Idem*, (7), 4, 1128, 1927. — The electrodeless Discharge through Gases.

(85) H. EBERT et E. WIEDEMANN, *Loc. cit.* (6). — *Wied. Ann.* (2), 48, 549, 1893; (2), 49, 1, 1893. — Ueber electrische Entladungen : Erzeugung electrischer Oscillationen und die Beziehung von Entladungsröhren zu denselben.

Idem, (2), 49, 32, 1893. — Versuche über electrodynamische Schirmwirkungen und electrische Schatten.

Idem, (2) 50, 1 et 221, 1893. — Leuchterscheinungen in electrodenlosen gasverdünnten Räumen unter dem Einflusse rasch wechselnder electrischer Felder.

- (86) F. HIMSTEDT, *Loc. cit.* (7), — *Wied. Ann.* (2), 52, 473, 1894. — Über Versuche mit Tesla-Strömen.
- (87) R. WACHSMUTH et B. WINAWER, *Ann. der Physik* (4), 42, 585, 1913. — Die elektrodlose Ringentladung.
- (88) I. MASSON, *Nature*, 92, 503, 1914. — Electrodeless Spectra of Hydrogen.
- (89) J. DE KOWLASKI, *C. R.*, 158, 788, 1914. — Sur les différents spectres du mercure, du cadmium et du zinc.
- (90) A. HAGENBACH et W. FREY, *Phys. Zeits.*, 18, 544, 1917. — Spektroskopisches über elektrodlose Ringentladung durch elektrische Schwingungen.
- (91) A. HAGENBACH et H. SCHUMACHER, *Zeits. f. wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie*, 19, 129, 1919. — Das Linienspektrum des Cadmiums und des Zinks in der elektrodlosen Ringentladung.
- (92) MC. LENNAN, *Proc. of the Roy. Soc. of London*, 100, 182, 1922. — The Spektrum of Ionised Potassium.
- (93) L. DUNOYER, *C. R.*, 173, 350, 1921. — Un nouveau spectre du césium.
Idem, 173, 472, 1921. — Spectre d'induction du rubidium.
J. de Phys. th. et app. (6), 3, 261, 1922. — Recherches sur la luminescence des gaz dans la décharge sans électrodes. Spectre d'induction du césium et du rubidium.
- (94) H. RHEINBOLDT et A. HESSEL, *Ber. der d. chem. Ges.*, 63, 84, 1930. — Untersuchungen im Hochfrequenzfeld.

CHAPITRE VIII.

ACTION CHIMIQUE DE LA DÉCHARGE ET ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE.

Dissociation du gaz carbonique par voie purement thermique.

Les expériences que nous venons de décrire dans les quatre chapitres précédents montrent que la dissociation du gaz carbonique provoquée par l'étincelle condensée ou le courant continu présente certaines analogies avec la dissociation purement thermique de ce gaz. Il est instructif, quand on essaye de saisir le mécanisme de l'action chimique de la décharge, de pousser aussi loin que possible la comparaison entre ces deux modes de production d'une même réaction.

Nous avons étudié au laboratoire les rapports qui existent entre la valeur du taux limite de dissociation et un certain nombre de facteurs tels que la capacité du condensateur, la pression initiale du gaz carbonique, l'intensité du courant continu. Nous allons maintenant rappeler les résultats obtenus par les savants qui ont étudié la dissociation par voie thermique, en nous préoccupant surtout de les mettre sous une forme qui les rende faciles à utiliser ici.

Nous avons fréquemment eu recours au calcul graphique, à des abaques et à des nomogrammes (95). Leur emploi se prête très bien à la résolution rapide des problèmes que nous nous sommes posés, et donne une précision bien suffisante relativement à celle des mesures qui ont permis d'établissement de la formule de dissociation thermique du gaz carbonique (96 et 97).

Nous avons tracé un réseau d'isothermes (fig. 4g) qui donne le taux de dissociation du gaz carbonique pour chaque valeur de la pression lorsque l'équilibre est atteint, en nous servant d'un nomogramme à points alignés établi par M. P. Montagne (97) qui a utilisé les résultats des expériences de Nernst et Wartenberg (98), Pier (99) et N. Bjerrum (100). En abscisses nous avons

porté les pressions évaluées en millimètres de mercure, et en ordonnées les taux de dissociation α . Le nombre inscrit pris de chaque isotherme indique la température à laquelle elle correspond (échelle absolue).

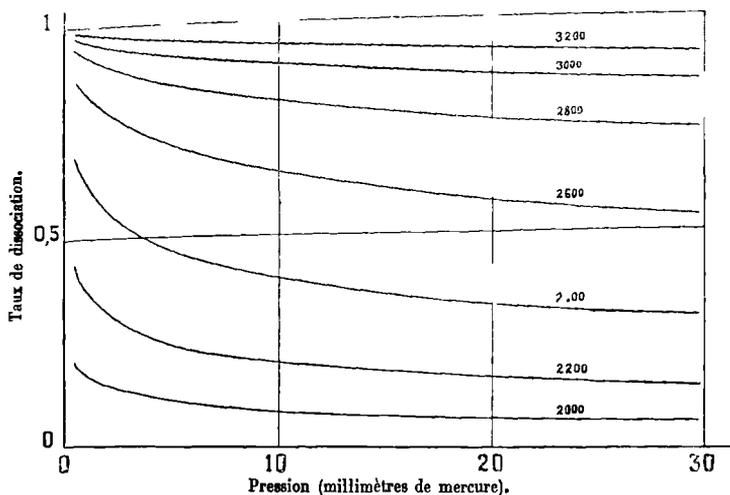


Fig. 49. — Diagramme de la dissociation thermique du gaz carbonique.

La température et la pression du gaz pendant la décharge

Pendant la décharge la température et la pression des gaz sont loin d'être uniformes dans tout le tube laboratoire, et, en un même point, varient fortement d'un instant à l'autre, surtout lorsqu'on a affaire au régime à trait de feu. Dans ce cas, on voit le mercure de la vanne D qui ferme le tube laboratoire (fig. 8, p. 51) repoussé violemment par les gaz à chaque étincelle, en même temps qu'on entend un bruit sec, d'autant plus fort que la capacité du condensateur est plus grande.

Il y a des zones d'agitation intense dues à un échauffement considérable et très rapide accompagné d'une augmentation du nombre des molécules gazeuses, et où la pression prend certainement des valeurs très différentes de la pression moyenne qui règne dans le tube (101 à 109). Des recherches spectrogra-

phiques faites par MM. P. Jolibois et P. Montagne (non encore publiées) montrent que la température atteinte par les gaz sur le trajet de l'étincelle condensée dont nous avons étudié l'action chimique est extrêmement élevée.

La température apparente de la décharge (96).

A. — Définition.

On peut chauffer du gaz carbonique sous une pression constante p_1 jusqu'à une température T_1 et laisser l'équilibre s'établir entre ce gaz et les produits de sa dissociation au taux α_1 . Entre les quantités p_1 , α_1 et T_1 existe une relation $f(p_1, \alpha_1, T_1) = 0$ qui est de la forme habituelle des équations d'équilibre chimique en milieu gazeux : ici, ce sera :

$$A + B \log T_1 + CT_1 + DT^2 + \dots + \log p_1 + \log \frac{\alpha_1^3}{2(1-\alpha_1)^2 (1 + \frac{\alpha_1}{2})} = N,$$

où A, B, C, D, N, désignent des constantes.

Dans nos expériences, après le passage de la décharge, nous avons dans le tube un mélange gazeux en faux équilibre, dont la pression totale était p' (voir définition complète des notations p. 67, et qui provenait de la dissociation à un taux α du gaz carbonique pur introduit initialement sous une pression p . On a donc

$$p' = p \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right).$$

Nous appellerons température apparente T de la décharge la valeur de T_1 définie par l'équation $f(p_1, \alpha_1, T_1) = 0$ quand on y fait $p_1 = p'$ et $\alpha_1 = \alpha$. Par définition, on a donc $f(p', \alpha, T) = 0$. Du point de vue physique, T est la température à laquelle devrait se trouver le mélange gazeux contenu dans le tube laboratoire pour que, sa pression et sa composition chimique restant invariables, il se trouve en état de véritable équilibre.

La température apparente ainsi définie n'a évidemment que des rapports lointains avec les températures réalisées dans le tube laboratoire; pourtant, il est vraisemblable que la température apparente et la température maximum atteinte par les gaz traversés par la décharge varient dans le même sens. Dans l'ignorance où nous sommes du mécanisme de l'action chimique

de la décharge électrique, il n'est pas dénué de tout intérêt d'étudier les variations de la température apparente de la décharge telle que nous la produisons dans notre appareil en fonction de certains facteurs comme la capacité du condensateur, la pression initiale du gaz carbonique, l'intensité du courant continu, etc...

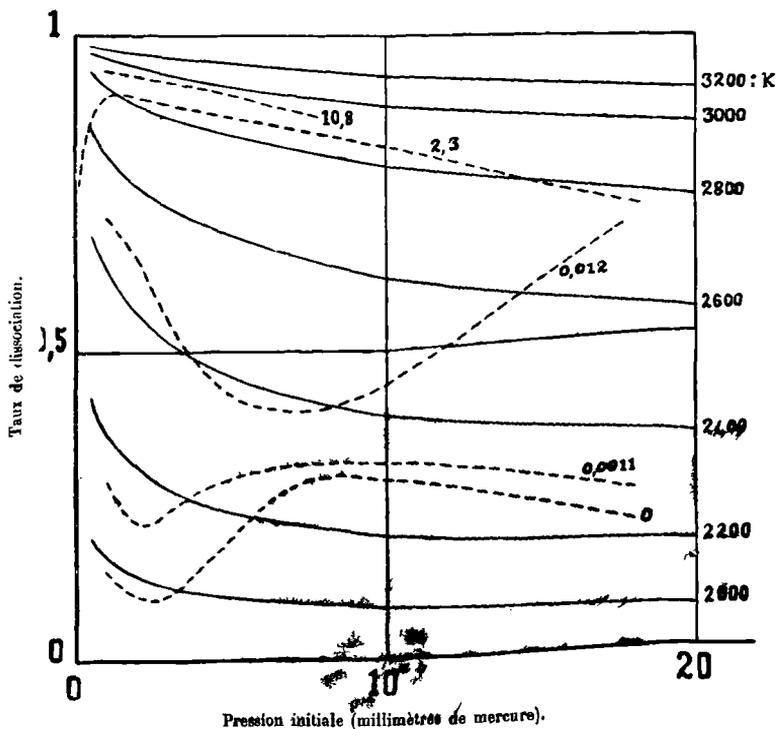


Fig. 50. — Température apparente de l'étincelle condensée.

Naturellement, cette étude n'a de raison d'être que pour les expériences au cours desquelles la décharge, sous quelque forme qu'elle se fasse, dure assez longtemps pour que l'équilibre soit atteint entre le gaz carbonique et ses produits de dissociation; c'est en effet dans ce cas seulement que la composition finale moyenne du gaz ayant effectivement subi l'action de la décharge est identique à la composition finale moyenne de la totalité du gaz contenu dans le tube, la seule que nos mesures permettent de déterminer.

B. — Calcul graphique.

Un procédé commode pour trouver la température apparente de la décharge agissant dans des conditions telles que la pression finale du mélange gazeux soit p' , et la limite du taux de dissociation α , consiste à marquer sur le diagramme que représente la figure 4g le point de coordonnées p' et α , et à voir comment il se place par rapport aux isothermes.

Il nous a pourtant semblé préférable de construire un diagramme dans lequel l'axe des abscisses est gradué non pas en pression finale p' , mais en pression initiale p , car p' n'est pas un facteur sur lequel on peut agir directement : sa valeur n'est pas connue *a priori*, elle ne peut être déterminée que par l'expérience, tandis que la pression initiale p est un facteur dont nous sommes les maîtres absolus. Comme $p' - p \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)$, ce nouveau diagramme, représenté en traits pleins sur la figure 5o, se construit de la façon suivante : au point de coordonnées p et α de la figure 4g,

on fait correspondre le point de coordonnées $p \times \frac{1}{1 + \frac{\alpha}{2}}$ et α de la figure 5o; chaque isotherme de la figure 4g et sa transformée de la figure 5o correspondent à la même température.

Les coordonnées p et α de tout point d'une isotherme T de la figure 5o vérifient donc, par construction l'équation

$$f \left[p \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right), \alpha, T \right] = 0.$$

C. — Température apparente de l'étincelle condensée.

Pour connaître les variations de la température apparente en fonction de la pression initiale et de la capacité du condensateur, il suffit de reporter (en pointillé) sur le diagramme de la figure 5o les courbes de la figure 33 (p. 115) qui donnent les valeurs du taux limite de dissociation du gaz carbonique en fonction de la pression initiale pour différentes valeurs de la capacité.

De la figure 5o ainsi complétée, on déduit les résultats suivants :

1° Pour chaque valeur de la pression initiale, la température apparente de l'étincelle croît avec la capacité.

2° Lorsque la capacité est suffisante pour que la décharge revête la forme d'un trait de feu, la température apparente de l'étincelle est sensiblement indépendante de la pression initiale. En particulier pour une capacité de 10 microfarads, elle est voisine de 3.000° K.

3° Dans le cas d'une très faible capacité (régime dyssymétrique pur), la température apparente de l'étincelle est notablement plus basse, tout en restant supérieure à 2.000° K; ses variations en fonction de la pression initiale ne sont pas simples.

D. — Température apparente de la décharge en courant continu.

Enfin, la figure 51, analogue à la précédente, mais relative à l'action d'un courant continu d'une intensité de l'ordre du

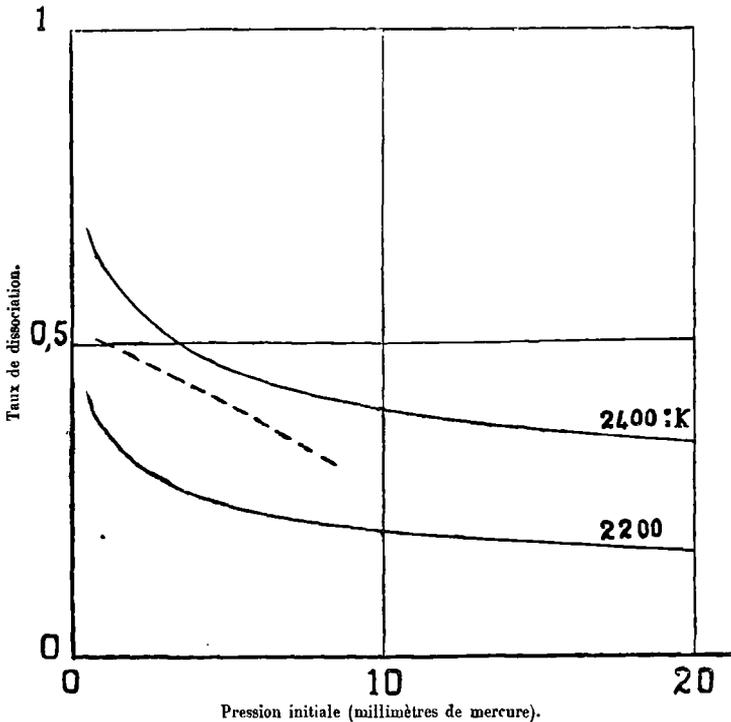


Fig. 51. — Température apparente de la décharge en courant continu.

milliampère, et où l'on a tracé en pointillé la courbe $\alpha=\varphi(p)$ déduite du tableau XIX (p. 143), nous montre que la température apparente est, à toute pression, très voisine de 2.340° K. Il est très remarquable que, bien que la limite du taux de dissociation varie dans ce cas de 0,31 à 0,51, la température apparente reste très sensiblement constante.

CONCLUSIONS.

Mécanisme de l'action chimique de la décharge.

Nous avons, à la fin de chaque chapitre, donné les conclusions qui se dégagent de l'étude particulière dont il venait d'être question. Il est malheureusement difficile d'en formuler de très générales quand on considère l'ensemble de nos travaux. Le problème du mécanisme de l'action chimique de la décharge électrique (étincelle condensée ou courant continu) dans les gaz sous faible pression est d'ailleurs si difficile à résoudre qu'aucun des nombreux expérimentateurs qui l'ont abordé n'a réussi, jusqu'ici, à le résoudre d'une façon complète et satisfaisante. Aussi, notre seul but était-il d'essayer d'ajouter quelques documents à ceux que l'on possède déjà sur la même question. Il est tout à fait permis d'espérer qu'un jour la lumière se fera complètement sur elle grâce à la collaboration des physiciens et des chimistes.

L'ionisation partielle du gaz traversé par la décharge n'est pas douteuse; ses lois en sont même aujourd'hui assez bien connues. On sait également que certaines molécules gazeuses peuvent entrer en combinaison sous le seul effet de chocs électroniques. Mais dans le cas de l'arc ou de l'étincelle de décharge d'un condensateur de grande capacité — du point de vue de l'écoulement de l'électricité, et même pour ce qui est de la température atteinte par le gaz, les deux phénomènes sont très analogues (110) — l'ionisation n'est pas le seul mode d'activation du gaz; la division des molécules en atomes sous l'influence de la haute température est bien établie. Quelle part exacte revient à chacun de ces phénomènes dans l'avancement des réactions chimiques? C'est ce qu'on n'a pas encore bien établi (1).

(1) Des communications très intéressantes ont été faites sur ce sujet au troisième Conseil de Chimie Solvay (Paris-1928).

L'interprétation des phénomènes d'ordre chimique provoqués par la décharge polarisée telle qu'elle se présente dans les tubes de Geissler est encore plus délicate : la température moyenne des gaz est au maximum 200° (111 à 114), c'est-à-dire très insuffisante pour réaliser, par exemple, la dissociation du gaz carbonique. Il n'est pourtant pas impossible qu'un certain nombre de molécules soient portées à une température élevée et que les réactions chimiques se passent entre elles seules. Toutefois, certains expérimentateurs attribuent à l'état électrique dans lequel se trouvent les gaz traversés par la décharge polarisée un rôle essentiel; ce n'est peut-être là qu'un moyen commode de masquer notre ignorance à tous, car ils donnent, pour justifier leur manière de voir, des raisons qui sont loin d'être convaincantes, basées souvent sur des hypothèses qui n'ont pas encore été vérifiées dans toutes leurs conséquences, et qu'il convient donc de n'adopter qu'avec les plus grandes réserves.

Utilisation de l'action chimique de la décharge.

Même si les recherches entreprises pour essayer de saisir le mécanisme de l'action chimique de l'étincelle n'atteignaient pas pleinement leur but, elles ne seraient pas vaines. En dehors de leur intérêt spéculatif, elles présentent un intérêt très réel du point de vue technique. De nombreuses industries, dont certaines sont d'une importance capitale, utilisent les propriétés chimiques de la décharge électrique sous toutes ses formes; de nouveaux champs d'application s'ouvriront peut-être un jour. Les cokeries produisent en effet une quantité considérable de gaz combustibles dont l'utilisation n'est parfois avantageuse que si elle a lieu sur place. Leur stockage et leur transport nécessitent des immobilisations de capitaux énormes, et manquent forcément de souplesse. Tout procédé non trop onéreux permettant de condenser les carbures d'hydrogène gazeux suffisamment pour les transformer en carbures liquides mérite donc d'être étudié car, si son application industrielle était reconnue techniquement et économiquement possible, il ferait faire un grand pas au problème de l'utilisation des gaz de fours à coke. Un certain nombre de recherches sur ce sujet ont été publiées ces dernières années (115 à 134) et les résultats obtenus sont très encourageants.

Franz Fischer et ses élèves avaient cru pouvoir aborder directement l'étude de l'action de l'arc électrique sur les carbures d'hydrogène sous faible pression; mais les réactions chimiques possibles sont en trop grand nombre et trop enchevêtrées pour que l'on puisse saisir l'évolution de chacune d'elles et rechercher, autrement que de la façon la plus empirique, les conditions optima à réaliser pour rendre prépondérantes les plus intéressantes. Aussi, ont-il jugé bon, après avoir fait leurs premières expériences sur du méthane, d'étudier d'une façon plus systématique le mécanisme de l'action chimique de l'arc en le faisant agir sur un courant de gaz carbonique (120). La technique et le matériel qu'ils ont utilisés sont notablement différents de ceux qui nous ont servi, et pourtant les résultats qu'ils ont obtenus sont à rapprocher des nôtres. En particulier, ils ont trouvé pour le rendement chimique de l'arc des valeurs comprises entre quelques centièmes et 0,20.

L'ensemble des travaux qui font l'objet de ce mémoire est en somme la préface d'une étude de l'action de la décharge électrique sur les carbures d'hydrogène sous faible pression; ils ont principalement servi à savoir dans quelles conditions il importait de se placer pour pouvoir faire une étude systématique et fructueuse d'un procédé éventuel d'utilisation de certains constituants des gaz des fours à coke, du méthane en particulier, en vue de la préparation de carbures liquides. Des recherches sur cette question se poursuivent actuellement au laboratoire où nous avons fait les nôtres, et donneront lieu ultérieurement à tout un ensemble de publications qui, vu les résultats obtenus aujourd'hui, apporteront une lumière nouvelle sur le mécanisme même de l'action de la décharge.

RÉSUMÉ.

Bien qu'un résumé de nos premières recherches ait déjà été publié (135), nous croyons utile d'en rappeler les principaux résultats :

1° Mise au point de générateurs électriques capables de fournir l'énergie nécessaire à l'étude de la décharge dans les gaz sous faible pression; production d'un courant redressé pour la charge des condensateurs à haute tension, ou d'un courant de tension sensiblement constante; réglages divers; mesure de l'énergie.

2° Étude d'un appareil permettant de faire indéfiniment circuler dans le tube laboratoire où passe la décharge une certaine quantité d'un gaz, d'en mesurer à chaque instant la pression, de le rassembler sous un faible volume, et de le recueillir finalement sur une cuve à mercure. Cet appareil n'a pas été complètement mis au point, et nous avons, à son sujet, signalé un certain nombre de difficultés qui se sont présentées dans l'étude de la dissociation de la vapeur d'eau sous faible pression par la décharge électrique.

3° Mise au point d'un appareil statique pour l'étude de l'action de la décharge sur un gaz ou un mélange gazeux dont les variations de composition peuvent être déduites sans ambiguïté de celles de la pression. Cet appareil est extrêmement rudimentaire, d'un maniement sûr et rapide, et a permis une étude détaillée de la dissociation du gaz carbonique et de la formation de ce gaz à partir d'un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène.

4° Mise au point d'un appareil à circulation à grand débit pour l'étude de l'action chimique de la décharge sur un courant gazeux sous faible pression.

5° Étude des variations du rendement chimique et du taux de dissociation du gaz carbonique sous l'action de l'étincelle condensée ou du courant continu en fonction d'un certain nombre de facteurs tels que le temps, la forme et les dimensions du tube laboratoire et celle de ses électrodes, la pression du gaz, certaines caractéristiques électriques du circuit d'alimentation : capacité, self, résistance ohmique, champ électrostatique et champ électro-

magnétique, intensité moyenne du courant continu, etc... Le rendement chimique des premières étincelles, dont nous avons étudié l'action en détail, dépasse parfois 0,2; celui du courant continu, au début de son passage, est de l'ordre de quelques centièmes.

6° Si l'on se met à l'abri de certaines réactions parasites dont nous avons signalé l'origine et l'importance, le taux de dissociation du gaz carbonique atteint asymptotiquement, quand croît le nombre d'étincelles condensées ou la durée du passage du courant continu, une valeur voisine de 0,9 si l'on emploie un condensateur de capacité suffisante, mais une valeur jamais supérieure à 0,5 si l'on emploie un condensateur de faible capacité ou le courant continu. Nous avons étudié les variations de cette limite, et la vitesse avec laquelle elle est atteinte. Nous avons observé que l'étincelle de décharge d'un condensateur de forte capacité est très semblable à l'arc électrique, et que l'étincelle de décharge d'un condensateur de capacité suffisamment faible est très analogue à la décharge telle qu'elle se produit dans les tubes de Geissler, non seulement du point de vue de son aspect, fait déjà connu, mais aussi du point de vue de son action chimique.

7° Nous avons montré que la combinaison de l'oxyde de carbone et de l'oxygène sous faible pression sous l'action de la décharge est progressive.

8° Nous avons comparé l'équilibre qui s'établit entre le gaz carbonique et ses produits de dissociation (oxyde de carbone et oxygène) à l'équilibre obtenu par voie purement thermique, et montré qu'il existe entre eux de grandes analogies, mais sans pourtant pouvoir en conclure que l'action chimique de la décharge est due uniquement à l'échauffement qu'elle produit sur son passage.

9° Nous avons mis en évidence une propriété nouvelle de l'azote actif et proposé une explication de la formation de certains composés de l'azote dans des conditions où elle était restée jusqu'ici mystérieuse et même surprenante.

BIBLIOGRAPHIE.

(95) M. D'OCAGNE, *Traité de Nomographie*, 2^e édition, p. 155, Édition : Gauthier-Villars, Paris, 1921.

Calcul graphique et nomographie, 3^e édition, p. 223, Encyclopédie scientifique Doin, Paris, 1924.

(96) P. JOLIBOIS, H. LEFEBVRE et P. MONTAGNE, *C. R.*, 183, 784, 1926. — Comparaison entre les effets de l'étincelle électrique et la dissociation thermique.

(97) P. JOLIBOIS et P. MONTAGNE, *C. R.*, 184, 323, 1927. — Sur une méthode graphique de calcul du rendement énergétique des réactions homogènes.

Idem, 187, 1145, 1928. — Sur une méthode rapide de calcul de dissociations homogènes. — Application au gaz carbonique.

(98) W. NERNST et H. v. WARTENBERG, *Zeits. f. physik. Chemie*, 56, 548, 1906. — Über die Dissociation der Kohlensäure.

(99) M. PIER, *Zeits. f. Elektrochemie*, 16, 897, 1910. — Spezifische Wärmen und Gasgleichgewichte nach Explosionsversuchen.

(100) N. BJERRUM, *Zeits. f. physik. Chemie*, 79, 537, 1912. — Die Dissociation und die spezifische Wärme von Kohlendioxyd bei sehr hohen Temperaturen nach Explosionsversuchen.

(101) J.-J. THOMSON, *Loc. cit.* (23). — *Passage de l'électricité à travers les gaz*, p. 515.

(102) G. MEISSNER, *Abhand. der physik. Classe der königl. Ges. der Wiss. zu Göttingen*, 16, 3, 1871. — Untersuchungen über die elektrische Ozoneerzeugung und über die Influenz-Elektricität auf Nicht-Leitern.

(103) W. DE LA RUE et H. W. MÜLLER, *Philos. transactions of the Roy. Soc. of London*, 171, part. I, 65, 1880. — Experimental Researches on the Electric Discharge with chloride of Silver Battery.

(104) A. TÖPLER, *Pogg. Ann.*, 131, 33 et 180, 1867; 134, 194, 1868. — Optische Studien nach der Methode der Schlierenbeobachtung.

(105) H. HERTZ, *Wied. Ann.* (2), 19, 78, 1883. — Ueber eine die elektrische Entladung begleitende Erscheinung.

(106) E. HASCHKE et H. MACHE, *Wied. Ann.* (2), 68, 740, 1899. — Ueber den Druck im Funken.

(107) F. EXNER et E. HASCHKE, *Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften, Vienne*, 106, II a., 1127, 1897. — Über die ultravioletten Funken-spectra der Elemente.

(108) J. F. MOHLER, *Astrophysical Journal*, 4, 175, 1896. — The effect of pressure on wave-length.

(109) W. J. HUMPHREYS, *Astrophysical Journal*, 6, 169, 1897. — Changes in the wave-frequencies of the lines of emission spectra of elements, their dependence upon the elements themselves and upon the physical conditions under which they are produced.

(110) P. VILLARD, *Loc. cit.* (64). — *J. de Phys. th. et app.*, (4), 7, 325, 1908. Sur la lumière positive et le passage de l'électricité dans les gaz.

(111) J.-J. THOMSON, *Loc. cit.* (23). — *Passage de l'électricité à travers les gaz*, p. 569.

(112) E. WIEDEMANN, *Wied. Ann.* (2), 6, 298, 1879. — Ueber das Leuchten der Gase durch elektrische Entladungen. Nachtrag zu der Arbeit über die Natur der Spectra.

Idem, (2), 10, 202, 1880. — Ueber das thermische und optische Verhalten von Gasen unter dem Einflusse electricischer Entladungen.

(113) W. HITTORF, *Wied. Ann.* (2), 21, 90, 1884. — Ueber die Electricitätsleitung der Gase.

(114) R. W. WOOD, *Wied. Ann.* (4), 59, 238, 1896. — Experimentelle Bestimmung der Temperatur Geisslerschen Röhren.

(115) F. FISCHER et K. PETERS, *Brennstoff-Chemie*, 10, 108, 1929. — Über die Umwandlung von Methan bzw. Koksofengas durch elektrische Entladungen bei Unterdruck.

Zeits. f. physik. Chemie, 141 A, 180, 1929. Über die Einwirkung elektrischer Entladungen auf kohlenwasserstoffhaltige Gase bei vermindertem Druck.

(116) K. PETERS, *Brennstoff Chemie*, 10, 441, 1929. — Über die elektrische Behandlung von Gasen.

(117) F. FISCHER, *Brennstoff Chemie*, 10, 444, 1929. — Gelöste und ungelöste Probleme der Kohlenforschung.

(118) K. PETERS et H. KÜSTER, *Zeits. f. physik. Chemie*, 148 A, 284, 1930 et *Brennstoff Chemie*, 11, 171, 1930. — Über die Einstellung des Wassergasgleichgewichtes unter dem Einflusse elektrischer Durchladungen bei vermindertem Druck.

(119) K. PETERS et A. PRANSCHKE, *Brennstoff-Chemie*, 11, 239, 1930. — Neue Versuche über die Umsetzung von Methan aus Koksofengas in Acetylen durch elektrische Entladungen.

Idem, 11, 473, 1930. — Die Umsetzungen des Methans mit Kohlendioxyd und Wasserdampf in elektrischen Entladungen.

(120) F. FISCHER, H. KÜSTER et K. PETERS, *Loc. cit.* (60). — *Brennstoff-Chemie*, 11, 300, 1930. — Über die Dissoziation der Kohlensäure unter dem Einflusse elektrischer Durchladungen bei vermindertem Druck.

(121) S. C. LIND et G. GLOCKNER, *Jour. of the Amer. Chem. Soc.* 50, 1767 1928. — Control of the molecular weight of liquid hydrocarbons produced by electrical discharge in ethane.

Idem, 51, 2811, 1929. — The chemical effects of semicorona discharge in gaseous hydrocarbons.

(122) S. C. LIND et D. C. BARDWELL, *Journ. of the Amer. Chem. Soc.*, 48, 1556, 1926. — The chemical action of gaseous ions produced by α particles. VII. — Unsaturated carbon compounds.

Idem, 48, 2335, 1926. IX. — Saturated hydrocarbons.

(123) W. GLUUD et W. KLEMPF, *Berichten der Ges. f. Kohlentechnik*, 2, 54, 1928.

(124) G. L. WENDT et G. M. EVANS, *Journ. of the Amer. Chem. Soc.*, 50, 2610, 1928. — The equilibrium between hydrogen-carbon monoxide and methane-carbondioxide in the corona discharge.

(125) N. D. PRJANISCHNIKOW, *Ber. der. d. chem. Ges.*, 61, 1358, 1928. — Über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf die Kohlenwasserstoffe der Äthylen-Reihe.

(126) C. W. H. JONES, *Journ. of the Chem. Soc. of London*, 132, 419, 1929. — The decomposition of methane. Part. I.

(127) G. MIGNONAC et R. VANIER DE SAINT-AUNAY, *C. R.*, 188, 959, 1929. — Sur la polymérisation de l'acétylène par l'effluve. Synthèse du dipropargyle et de ses isomères.

Idem, 189, 106, 1929. — Sur la polymérisation de l'acétylène par l'effluve. Synthèse du butène et de l'hexène.

(128) *Journ. of the chem. Soc. of London*. The decomposition of Carbon Monoxide in the Corona due to alternating electric Fields.

127, 2052, 1925. — Part. I (M. CRESPI et R. W. LUNT).

130, 857, 1927. — Part. II (R. W. LUNT et RAMAVENKATASUBLIER VENKATESWARAN).

132, 1711, 1929. — Part. III (R. W. LUNT et L. S. MUMFORD).

(129) H. BECKER, *Wiss. Veröffentl. des Siemens-Konzerns*, 8, cahier 2, p. 199, 1930. — Über die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen unter dem Einflusse elektrischer Hochspannungsentladungen.

(130) A. SANDER, *Glückauf*, 66, 89, 1930. — Chemische Umwandlungen des Methans.

(131) W. GLUUD et Cl. DIECKMANN, *Ber. der d. chem. Ges.*, 63, 1374, 1930. Einwirkung elektrischer Entladungen auf Rhodanwasserstoff.

(132) P. K. FROLICH, A. WHITE et H. P. DATTON, *Indust. Eng. Chem.*, 22, 20, 1930. — Studies on production of acetylene from methane. — I. Cracking under Vacuum.

(133) P. K. FROLICH, A. WHITE, R. R. UHRMACHER et L.-F. TUFTS, *Indust. Engin. Chem.*, 22, 23, 1930. — Studies on production of acetylene from methane. — II. Cracking in the electric Arc.

(134) H.-M. STANLEY et A.-W. NASH, *Journ. of the Soc. of chem. Industry*, 48 T, 238 T, 1929. — The production of gaseous, liquid and solid hydrocarbons from methane. — Part. II. The action of spark discharge on methane.

(135) H. LEFEBVRE et P. MONTAGNE, *Bull. de la Sté d'Enc. à l'Industrie Nationale*, p. 917, 1928. — Recherches sur l'action chimique de la décharge et de l'étincelle électriques dans les gaz sous faible pression.

TABLE DES FIGURES.

	Pages.
1. Montage électrique pour l'utilisation de la dynamo à haute tension.	31
2. Montages électriques pour l'utilisation d'un transformateur à haute tension et d'une soupape thermoionique.....	33
3. Appareil à trompe de circulation.....	40
4. Jauge	42
5. Activité catalytique du platine projeté.....	44
6. Appareil à trompe de circulation pour l'étude du gaz carbonique.	47
7 ¹ et 7 ² . Tubes laboratoires pour l'étude de la vapeur d'eau.	48 et 49
8. Appareil statique	51
9 ¹ et 9 ² . Tubes laboratoires pour l'appareil statique	53 et 54
10. Jauge.....	55
11. Préparation et dispositif d'introduction du gaz carbonique....	59
12. Ensemble des appareils utilisés pour l'étude de la dissociation du gaz carbonique par l'étincelle condensée.....	61
13. Appareil à courant gazeux à grand débit.....	63
14. Étude de la dispersion.	70
15. Étude de la dispersion.....	71
16. Influence de la tension initiale sur le rendement.....	74
17. Influence de la tension initiale sur le rendement.....	74
18. Influence de la tension initiale sur le rendement.....	75
19. Influence de la tension initiale sur le rendement.....	75
20. Influence de la forme du tube sur le rendement.....	76
21. Influence de la forme du tube sur le rendement.....	78
22. Influence de la distance des électrodes.....	78
23. Influence de la distance des électrodes.....	80
24. Influence de la distance des électrodes.....	81
25. Influence de la forme et de la disposition des électrodes sur le rendement	83
26. Influence de la forme des électrodes sur le rendement.....	85
27. Fonctionnement défectueux d'un tube laboratoire type 24.....	88
28. Deux dispositions des fils d'amenée de courant.....	91
29. Action d'un champ électromagnétique sur la décharge par trait de feu. <i>Hors texte.</i>	
30. Influence de la pression initiale sur le rendement.....	94
31. Les deux aspects de l'étincelle condensée. <i>Hors texte.</i>	
32. Variations du taux de dissociation en fonction du nombre d'étincelles	109
33. Influence de la pression sur la limite du taux de dissociation.....	115
34. Influence de la capacité sur la limite du taux de dissociation....	116
fluence de la capacité sur la limite du taux de dissociation....	116
36. Dissociation ou formation du gaz carbonique sous l'action de	
35. In l'étincelle condensée.....	124

	Pages.
37. Dissociation du gaz carbonique sous l'influence du courant continu. Pression initiale : 780 microns de mercure.....	135
38. Dissociation du gaz carbonique sous l'influence du courant continu. Pression initiale : 1.850 microns de mercure.....	136
39. Dissociation du gaz carbonique sous l'influence du courant continu. Pression initiale : 3.300 microns de mercure.....	137
40. Dissociation du gaz carbonique sous l'influence du courant continu. Pression initiale : 5.050 microns de mercure.....	138
41. Dissociation du gaz carbonique sous l'influence du courant continu. Pression initiale : 8.170 microns de mercure.....	139
42. Décomposition du gaz carbonique sous l'influence du courant continu. Pression initiale : 1.850 microns de mercure.....	141
43. Décomposition du gaz carbonique sous l'influence du courant continu. Pression initiale : 3.300 microns de mercure.....	142
44. Décomposition du gaz carbonique sous l'influence du courant continu. Pression initiale : 8.170 microns de mercure.....	143
45. Établissement de l'équilibre $2\text{CO}^2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}^2$ sous l'influence du courant continu.....	146
46. Comparaison entre l'action de l'étincelle et celle du courant continu	147
47. Emploi d'un tube laboratoire sans électrodes avec un courant alternatif de haute fréquence.....	148
48. Décomposition du gaz carbonique sous l'influence du courant alternatif de 50 périodes par seconde.....	150
49. Diagramme de la dissociation thermique du gaz carbonique.....	153
50. Température apparente de l'étincelle condensée.....	155
51. Température apparente de la décharge en courant continu.....	157



LISTE DES TABLEAUX.

	Pages.
I. Production des courants à haute tension dans les laboratoires.	12
II. Diminution de la pression du mélange tonnant au cours du fonctionnement de la trompe de circulation.....	46
III. Étude de la dispersion	70
IV. Influence de la tension initiale sur le rendement de la première étincelle.....	73
V. Étude de quelques types de tubes laboratoires.....	87
VI. Influence du champ électromagnétique sur le rendement de la première étincelle.....	90
VII. Influence de la disposition aux environs du tube laboratoire des fils d'aménée du courant sur le rendement de la première étincelle.....	90
VIII. Variations du rendement de la première étincelle en fonction de la pression initiale [tube laboratoire type 11 (fig. 9, p. 53)].	95
IX. Renseignements sur les figures 31 a et 31 b.....	96
X. Influence de la capacité du condensateur sur le rendement de la première étincelle.....	98
XI. Variations du rendement en fonction du nombre d'étincelles.	100
XII. Activité catalytique du platine projeté sur les parois du tube laboratoire	108
XIII. Activité catalytique du platine projeté sur les parois du tube laboratoire	110
XIV. Étude de la limite du taux de dissociation.....	112
XV. Étude de la limite du taux de dissociation pour différentes valeurs de la pression initiale et de la capacité du condensateur	118
XVI. L'équilibre $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$ (décharge par étincelles condensées).	123
XVII. Caractéristiques électriques du tube laboratoire (décharge en courant continu).....	138
XVIII. Étude de la limite du taux de dissociation sous l'influence de la décharge en courant continu.....	141
XIX. Variations du taux limite de dissociation en fonction de la pression initiale (décharge en courant continu).....	143
XX. L'équilibre $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$ (décharge en courant continu).	145
XXI. Influence de la pression initiale sur la vitesse de formation du gaz carbonique à partir du mélange M.....	146
XXII. Dissociation du gaz carbonique sous une pression initiale de 3.430 microns de mercure	149

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
INTRODUCTION	9
Bibliographie (1 à 3).....	10
CHAPITRE I. — Sur différents aspects de la décharge électrique.	
<i>Sources du courant électrique</i>	11
<i>Tubes-laboratoires</i>	11
<i>Effluve et pluie de feu</i>	13
<i>La décharge dans les tubes à électrodes internes</i>	14
L'arc.....	14
L'étincelle non condensée.....	15
L'étincelle condensée.....	15
Remarques.....	15
<i>Décharge disruptive dans les gaz sous faible pression</i>	16
<i>Étincelle, arc et action chimique</i>	16
<i>But de notre étude</i>	18
Bibliographie (4 à 59).....	18
CHAPITRE II. — Organisation générale de nos recherches. — Choix des gaz.	
<i>Choix du genre de décharge</i>	23
<i>Nécessité d'études préliminaires</i>	24
<i>Polymérisation et dépolymérisation des gaz</i>	25
<i>Dissociation de la vapeur d'eau</i>	25
<i>Dissociation du gaz carbonique</i>	29
Bibliographie (60).....	27
CHAPITRE III. — Appareils et méthodes.	
I. Appareils électriques.	
<i>Groupes générateurs</i>	30
A. Dynamo.....	30
B. Transformateur et redresseur.....	32
C. Condensateur et résistances.....	33
<i>Appareils de mesure</i>	34
A. Intensité du courant continu.....	34
B. Différences de potentiel.....	35
II. Calcul de l'énergie électrique.	
<i>Courant continu</i>	35
<i>Étincelles condensées</i>	36
III. Appareils d'étude des gaz.	
<i>Pompes à vide</i>	38
<i>Premier type d'appareil, dit « appareil à trompe de circulation »</i>	39
Description	40

	Pages.
Fonctionnement	43
Activité catalytique du platine projeté cathodiquement.....	43
Remarque sur le fonctionnement de la trompe de circulation.....	45
Autre difficulté inhérente à l'emploi de la vapeur d'eau.....	46
<i>Deuxième type d'appareil, dit « appareil statique »</i>	50
Description	52
Mesures préliminaires.....	56
Détermination d'une pression gazeuse au moyen de la jauge.....	57
Marche d'une expérience.....	58
Appareil producteur de gaz carbonique.....	60
<i>Troisième type d'appareil dit « appareil à courant gazeux à grand débit »</i>	62
Bibliographie (61 à 67).....	64
CHAPITRE IV. — Dissociation du gaz carbonique par l'étincelle condensée. — Le rendement chimique.	
<i>Définition du rendement chimique</i>	66
<i>Notations</i>	67
<i>Lueurs et étincelle condensée</i>	69
<i>La dispersion</i>	69
<i>Influence de la tension initiale sur l'action chimique de la première étincelle</i>	72
<i>Influence de la forme du tube sur le rendement de la première étincelle</i>	73
<i>Influence de la distance des électrodes sur le rendement de la première étincelle</i>	79
<i>Influence de la forme et de la disposition des électrodes sur le rendement de la première étincelle</i>	82
Électrodes en forme de disque et électrodes filiformes centrées sur l'axe du tube laboratoire.....	82
Électrodes amalgamées.....	83
Électrodes en platine partiellement recouvertes de sodium... ..	84
Production des rayons canaux.....	84
Tube à trois électrodes.....	86
Électrodes non centrées sur l'axe du tube laboratoire.....	87
Conclusions	87
<i>Influence de la disposition des connexions au voisinage du tube sur le rendement de la première étincelle</i>	88
<i>Influence de la self et de la résistance ohmique du circuit de décharge sur le rendement de la première étincelle</i>	92
<i>Influence de la pression du gaz carbonique sur le rendement de la première étincelle</i>	93
<i>Influence de la capacité du condensateur sur l'aspect et le rendement de la première étincelle</i>	95
Les deux aspects de l'étincelle condensée.....	96
L'action chimique de l'étincelle.....	97
<i>Étude de l'action chimique de la seconde, de la troisième, de la n^e étincelle</i>	99
Méthode d'investigation.....	99
Résultats des mesures.....	101
Conclusions relatives au rendement.....	102

	Pages.
<i>Conclusions générales sur l'étude du rendement chimique de l'étincelle condensée</i>	103
Bibliographie (68 à 74).....	105
CHAPITRE V. — Limite des taux de dissociation du gaz carbonique sous l'influence d'un grand nombre d'étincelles condensées.	
<i>Variations du taux de dissociation en fonction du nombre d'étincelles.</i>	106
<i>La cadence des étincelles et la température du tube laboratoire.....</i>	107
<i>Activité catalytique du platine projeté.....</i>	107
Mise en évidence de la cause de la recombinaison.....	107
Vérifications.....	110
<i>Influence de la forme du tube, de la forme et de la distance des électrodes, d'un champ électromagnétique, etc. sur la limite du taux de dissociation</i>	113
<i>Influence de la pression sur la limite du taux de dissociation.....</i>	113
<i>Influence de la capacité du condensateur sur la limite du taux de dissociation</i>	117
<i>Conclusions générales de l'étude de la limite du taux de dissociation.</i>	119
CHAPITRE VI. — Action de l'étincelle condensée sur les mélanges d'oxyde de carbone (2 volumes) et d'oxygène (1 volume), ou d'oxyde de carbone et d'azote.	
I. Mélange d'oxyde de carbone (2 volumes) et d'oxygène (1 volume)	
<i>L'équilibre $2\text{CO}^2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}^2$.....</i>	120
<i>Dispositif expérimental.....</i>	121
<i>Résultat des expériences.....</i>	122
II. Mélange d'oxyde de carbone et d'azote.	
<i>Dispositif expérimental</i>	125
<i>Résultat des expériences portant sur l'azote pur.....</i>	126
<i>Résultat des expériences portant sur l'oxyde de carbone pur.....</i>	127
<i>Résultat des expériences portant sur un mélange d'oxyde de carbone et d'azote</i>	128
<i>Conclusions</i>	129
Bibliographie (75 à 81).....	130
CHAPITRE VII. — Action chimique de la décharge en courant continu ou alternatif sur le gaz carbonique et le mélange : oxyde de carbone (2 volumes) et oxygène (1 volume).	
A. Courant continu.	
I. Dissociation du gaz carbonique.....	
<i>Expériences préliminaires.....</i>	131
Première expérience	132
Deuxième expérience	133
<i>Le rendement de la décharge en courant continu.....</i>	133
Mode opératoire.....	133
Présentation des résultats.....	134
Conclusions.....	136
<i>Limite du taux de dissociation du gaz carbonique sous l'influence du courant continu</i>	139
Conduite des expériences.....	139
Résultats expérimentaux.....	140

	Pages.
II. Action du courant continu sur le mélange $2\text{CO} + \text{O}_2$	144
<i>Conduite des expériences</i>	144
<i>Résultats expérimentaux</i>	145
<i>Comparaison entre l'action de l'étincelle condensée et celle de la</i> <i>décharge en courant continu</i>	147
B. Courant alternatif.	
<i>Courant alternatif de haute fréquence</i>	148
<i>Courant alternatif de basse fréquence</i>	149
Bibliographie (82 à 94)	150
CHAPITRE VIII. — Action chimique de la décharge et équilibre thermo- dynamique.	
<i>Dissociation du gaz carbonique par voie purement thermique</i>	152
<i>La température et la pression du gaz pendant la décharge</i>	153
<i>La température apparente de la décharge</i>	154
a. Définition	154
b. Calcul graphique	156
c. Température apparente de l'étincelle condensée	156
d. Température apparente de la décharge en courant continu	157
CONCLUSIONS.	
Mécanisme de l'action chimique de la décharge	159
Utilisation de l'action chimique de la décharge	160
RÉSUMÉ.	
Bibliographie (95 à 135)	165
TABLE DES FIGURES	169
LISTE DES TABLEAUX	171
TABLE DES MATIÈRES	172

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

L'ARC ÉLECTRIQUE.

VU ET APPROUVE :

Lille, le 14 janvier 1931.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. MAIGE.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lille, le 15 janvier 1931.

Le Recteur de l'Académie de Lille,

CHATELET.