

N<sup>o</sup> d'ordre

26\*\*

# THESES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Mention ; SCIENCES

PAR

**MAURICE VAN OVERBÈKE**

Licencié ès Sciences - Ingénieur I. C. L.

- 
- 1<sup>re</sup> THÈSE** - Contribution à l'étude de l'action chimique de la  
décharge électrique dans différents gaz sous  
faible pression.
- 2<sup>me</sup> THÈSE** - Propositions données par la Faculté.
- 

Soutenues le 10 Mars 1941 devant la commission d'examen.

JURY	{	MM. H. LEFEBVRE	Président
		E. DECARRIÈRE	Examineurs
		J. ROIG	

---

IMP. A. DURANT  
43, RUE D'ARTOIS, 43  
LILLE

— 1941 —





# THESES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Mention : SCIENCES

PAR

**MAURICE VAN OVERBÈKE**

Licencié ès Sciences - Ingénieur I. C. L.

— — —

**1<sup>ère</sup> THÈSE** - Contribution à l'étude de l'action chimique de la  
décharge électrique dans différents gaz sous  
faible pression.

**2<sup>ème</sup> THÈSE** - Propositions données par la Faculté.

— — —

Soutenus le *10* Mars 1941 devant la commission d'examen.

JURY	}	MM. H. LEFEBVRE	Président
		E. DECARRIÈRE	} Examineurs
		J. ROIG	

— — —

IMP. A. DURANT  
43, RUE D'ARTOIS, 43  
LILLE

— 1941 —

**MM.**

Doyen                    **MAIGE**, Professeur de Botanique générale et appliquée  
Assesseur              **PRUVOST**, Professeur de Géologie et Minéralogie.

**Professeurs honoraires**

<b>CHATELET</b>	<b>BEGHIN</b>	<b>MALAQUIN</b>
<b>BRUHAT</b>	<b>CHAZY</b>	<b>JOUNIAUX</b>
<b>FOSSE</b>	<b>PARISELLE</b>	<b>BERTRAND</b>
<b>PASCAL</b>	<b>FLEURY</b>	<b>CHAUDRON</b>
<b>PAUTHENIER</b>	<b>SWYNGEDAUX</b>	

**Maître de conférences honoraire**

**QUINET**

**Professeurs**

<b>GAMBIER</b> .....	Calcul différentiel et intégral
<b>LERICHE</b> .....	Géologie générale et géographie physique
<b>DEHORNE</b> .....	Zoologie générale et appliquée
<b>KAMPE de FERIET</b> ...	Mécanique des Fluides
<b>CHAPELON</b> .....	Analyse supérieure et calcul des probabilités
<b>GALLISSOT</b> .....	Mathématiques appliquées et Astronomie
<b>CAU</b> .....	Physique générale
<b>LAMBREY</b> .....	Radiotélégraphie
<b>MAZET</b> .....	Mécanique rationnelle et expérimentale
<b>DOLLE</b> .....	Hydrogéologie, Hygiène de l'eau et du sol
<b>DUPARQUE</b> .....	Pétrographie générale et appliquée
<b>ROUELLE</b> .....	Physique et Electricité industrielle
<b>LEFEBVRE</b> .....	Chimie appliquée et Chimie de la Houille
<b>HOCQUETTE</b> .....	Biologie végétale et agricole
<b>WIEMANN</b> .....	Chimie générale et chimie organique

**Professeurs sans chaires**

<b>FRANCOIS</b> .....	Chimie générale
<b>DECARRIERE</b> .....	Chimie générale

**Maîtres de conférences**

<b>MARTINOT LAGARDE</b>	Mécanique des Fluides
<b>LAINÉ</b> .....	Physique
<b>HEIM de BALSAC</b> .....	Zoologie
<b>ROIG</b> .....	Physique
<b>CORSIN</b> .....	Paléobotanique et paléontologie houillère

**Chargé de cours**

<b>DUTERTRE</b> .....	Géologie générale et géographie physique
-----------------------	--

**Chef du Secrétariat : Melle BLANCARD de LERY.**

A MA FEMME

A MON PÈRE

A MA MÈRE

AUX MIENS



A MON MAITRE  
MONSIEUR HENRI LEFEBVRE  
DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE CHIMIE APPLIQUÉE  
DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

*Hommages respectueux  
et reconnaissants*



CONTRIBUTION A L'ETUDE DE  
L'ACTION CHIMIQUE DE LA  
DECHARGE ELECTRIQUE  
DANS DIFFERENTS GAZ  
SOUS FAIBLE PRESSION

---



## INTRODUCTION

---

L'ensemble des travaux qui composent ce mémoire fait partie d'une étude sur l'action chimique de l'étincelle électrique condensée sur les gaz sous faible pression entreprise en 1924 par MM. P. Jolibois, H. Lefebvre et P. Montagne. Les premières recherches ont eu pour objet la discrimination des différents facteurs dont elle dépend et l'étude de chacun d'eux: caractéristiques du circuit de décharge, énergie fournie, pression du gaz, forme et dimensions du tube-laboratoire et des électrodes, nature de celles-ci, etc.... La dissociation du gaz carbonique, qui se produit aussi bien par voie purement thermique que sous l'influence du courant électrique, a permis d'ébaucher une théorie de l'action chimique de l'étincelle. (B. 1, 2). Des recherches analogues ont été effectuées sur une réaction plus complexe: la décomposition du méthane (B. 3). Plus récemment M. P. Jolibois, étudiant l'action de la décharge en courant continu, a mis en évidence les différences profondes qui existent entre les réactions qui se produisent dans la colonne positive et celles qui se font au voisinage de la cathode (B. 4).

Nos travaux, commencés en 1931 dans les laboratoires de recherches de l'Institut de Chimie Appliquée et de l'Institut de la Houille de la Faculté des Sciences de Lille, ont porté sur l'hydrogénation de l'oxyde de carbone. Nous avons abordé ce problème dans le but de savoir à la formation de quels composés conduirait l'étincelle électrique condensée, et de démêler l'influence de quelques uns des facteurs dont les travaux antérieurs avaient montré le rôle important. Nous avons ensuite exécuté quelques expériences sur la dissociation et la synthèse du gaz ammoniac pour chercher à préciser certains points encore bien obscurs de l'action des étincelles électriques sur ce composé. Le travail expérimental était à peu près terminé en 1935, mais diverses circonstances en ont retardé l'achèvement, et empêché la publication immédiate. Au moment de mettre sous-pressé, nous avons dû supprimer, par manque de matière première d'imprimerie, la plupart des tableaux où étaient consignés le détail de nos mesures et les calculs nécessaires pour leur interprétation; nous n'avons conservé que les courbes correspondantes.

Le présent mémoire comprend sept chapitres. Dans le premier nous décrivons les appareils employés pour nos expériences: appareils d'étude des gaz et appareils électriques; nous y indiquons également la manière dont est conduite une expérience. Dans le deuxième chapitre, nous donnons un

aperçu de la méthode utilisée pour l'analyse des gaz. L'exposé de nos recherches sur l'action des étincelles condensées sur les mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène fait l'objet du troisième chapitre, tandis que le quatrième est consacré à l'interprétation des résultats. Après avoir donné l'historique des travaux publiés sur la dissociation et la synthèse du gaz ammoniac dans le chapitre V, nous exposons dans les chapitres VI et VII nos recherches sur la dissociation du gaz ammoniac et sa synthèse.

Nous exprimons toute notre reconnaissance à notre maître M. H. Lefebvre, Directeur de l'Institut de Chimie Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille, qui nous a initié à la recherche scientifique et qui, par ses conseils éclairés, nous a permis de mener à bonne fin ce travail.

M. G. Chaudron, Professeur à la Sorbonne, a bien voulu, alors qu'il était directeur de l'Institut de Chimie Appliquée de Lille, s'intéresser à nos recherches, et de maintes façons, nous faciliter notre tâche. Nous le prions de trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

---



# CHAPITRE I

## APPAREILS

---

### I - APPAREILS ET MÉTHODE D'ÉTUDE DES GAZ

*Description de l'appareil* - L'appareil que nous avons utilisé pour nos recherches dérive de l'appareil statique imaginé par M. Jolibois (B. 1 a). Il est analogue à ceux que MM. H. Lefebvre et P. Montagne (B. 2,3) ont employé pour leurs recherches sur l'action chimique de la décharge dans les gaz sous faible pression. Aussi ne donnerons-nous dans ce mémoire qu'une description rapide de celui dont nous nous sommes servi.

L'appareil a été entièrement construit en verre blanc de Vitry; tous les raccords, sauf ceux de la pompe à diffusion, étant soudés au chalumeau, il était d'une étanchéité parfaite. Comme nous avions à effectuer un grand nombre d'expériences dont chacune nécessitait la réalisation d'un vide parfait, nous avons réduit au minimum la longueur des canalisations et le nombre des coudes, afin de ne pas limiter le débit du groupe à vide. Dans le même but nous avons toujours employé

des canalisations d'un diamètre ne descendant jamais au dessous de 8 mm.

Le groupe à vide comprend une pompe rotative à palettes plongeant entièrement dans un bain d'huile, et une pompe à vapeur de mercure en pyrex type Langmuir, reliée à l'appareil par des joints au mastic de Golaz que nous refondions de temps en temps.

L'appareil proprement dit se compose essentiellement (fig. I) d'une jauge J avec son tube manométrique M, d'une vanne à mercure  $v$ , et d'un tube-laboratoire T dans lequel les gaz sont soumis aux effets des étincelles électriques condensées.

Le tube mesureur M est constitué par un tube de verre de 16 mm. de diamètre placé devant une règle millimétrique en verre. La jauge J, d'un volume total de 245 cm<sup>3</sup>, dérive du type de MacLeod; elle comporte trois boules de volume successivement décroissant de bas en haut, et réunies par des tubes de verre sur lesquels sont gravés les traits  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Avant de la mettre en place, nous avons déterminé par pesées de mercure les volumes compris entre son sommet  $s$  et chacun des trois repères en tenant compte de la convexité des ménisques. Puis par jaugeage à l'eau nous avons mesuré le volume total compris entre le sommet  $s$  et la vanne  $v'$ . Nous avons pu ainsi calculer les rapports de compression  $\delta$  pour chaque sensibilité. La jauge, le tube M et la règle une fois en place, nous avons déterminé les niveaux d'affleurement en M

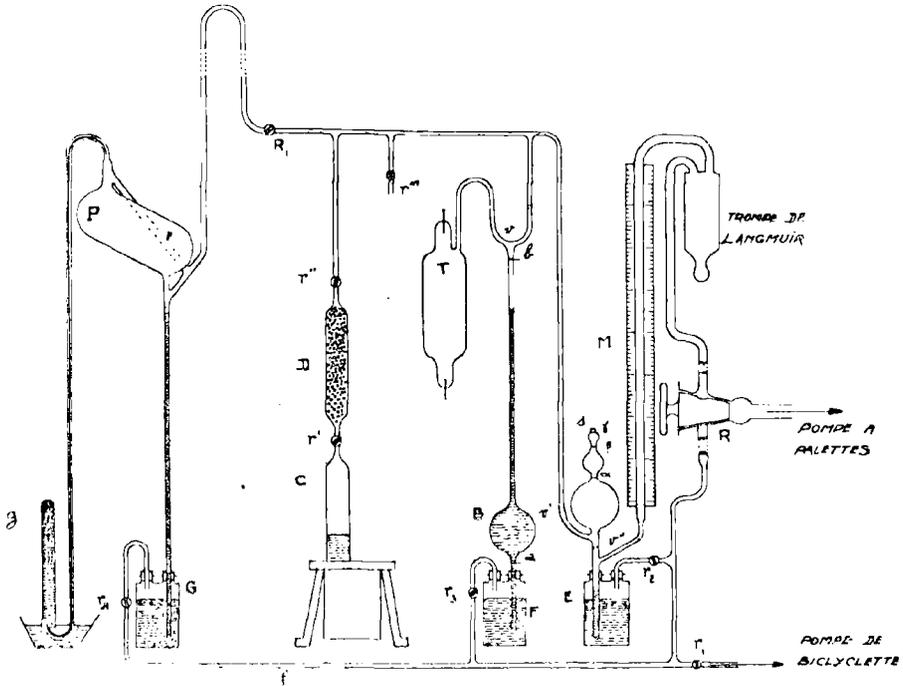


Fig. 1 - Appareil d'étude des gaz.

quand, l'appareil étant complètement vide de gaz, le mercure affleure, dans la jauge, les repères  $\alpha, \beta, \gamma$ ; soient  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  les hauteurs ainsi lues sur l'échelle millimétrique.

Les opérations à effectuer pour mesurer la pression d'un gaz enfermé dans l'appareil sont trop bien connues pour qu'il soit nécessaire de les décrire en détail. Soit donc  $n$  mm. le niveau qu'atteint

le mercure en M, le vide étant fait au dessus de lui dans ce tube, quand le sommet du ménisque est dans la jauge en face du trait  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ . Le tableau suivant donne immédiatement la pression cherchée, en microns de mercure.

Sensibilité	Rapport de compression $\delta$	Pression du gaz contenu dans l'appareil en microns de Hg. $n, \alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ sont exprimés en mm.
$\alpha$	927	1,07 ( $n - \alpha_0$ )
$\beta$	119	8,40 ( $n - \beta_0$ )
$\gamma$	14,2	70,42 ( $n - \gamma_0$ )

A la partie inférieure de la jauge se trouvent deux vannes à mercure; la vanne inférieure  $v''$  permet la communication de l'ensemble "tube-laboratoire jauge" avec le tube mesureur M et éventuellement le groupe à vide ou le réservoir à gaz. La vanne  $v'$ , située quelques centimètres plus haut, permet de mettre en communication le tube-laboratoire et la jauge, tout en laissant cet ensemble isolé du reste de l'appareil.

La vanne  $v$  permet l'isolement d'une certaine masse de gaz, dont on a mesuré la pression à la jauge, dans le tube-laboratoire. La boule B n'est u-

tilisée que pour la mesure du volume du tube-laboratoire, par un procédé qui sera décrit plus loin. Une canalisation accessoire  $f$ , munie d'un certain nombre de robinets, permet de régler les mouvements du mercure dans les flacons de Wolf E et F en y créant un vide partiel au moyen de la pompe primaire ou en y comprimant de l'air à l'aide d'une pompe à bicyclette.

*Introduction des gaz dans l'appareil* - Les gaz à étudier sont amenés au moyen d'une pipette Doyère dans une cloche à gaz C disposée au centre d'une cuvette Doyère. Cette cloche, graduée préalablement, permet d'introduire dans l'appareil une quantité de gaz telle que sa pression ait sensiblement la valeur que l'on s'est fixée à l'avance : il suffit pour cela de faire monter le niveau du mercure de la cloche d'une certaine hauteur, lue sur des graphiques établis une fois pour toutes. La cloche C est surmontée d'un tube dessécheur D rempli de billes de verre et d'anhydride phosphorique.

L'introduction du gaz dans l'appareil préalablement vidé s'opère donc de la manière suivante: on ferme le robinet  $r''$  (tous les robinets, sauf ceux de la canalisation accessoire  $f$ , sont des robinets à vide) puis on ouvre doucement le robinet  $r'$ , qu'on referme dès que le niveau du mercure de la cloche C a monté de la hauteur nécessaire; on laisse le

gaz en contact avec l'anhydride phosphorique pendant quelques minutes, puis on introduit le gaz dans l'appareil en ouvrant le robinet  $r''$ .

*Extraction des gaz* - Pour connaître la composition centésimale des gaz après passage des étincelles, nous en prélevons un échantillon que nous analysons sur la cuve à mercure. Comme ce gaz se trouvait sous une pression d'une dizaine de millimètres de mercure tout au plus, nous utilisons pour cela une pompe de Tœpler P.

La montée du mercure dans le corps de cette pompe s'effectue en comprimant l'air du flacon G; la détente de cet air provoque la descente. Pendant cette dernière opération, à cause de la surpression régnant dans le reste de l'appareil, des giclées de mercure pourraient se produire dans la pompe de Tœpler; elles sont évitées par la présence du by-pass p.

Plus la pression régnant dans le tube-laboratoire est faible, plus est grand le nombre de pompes à effectuer pour extraire un même volume de gaz ramené à la pression atmosphérique. Dans nos expériences nous nous sommes tenus à 5 pompes pour des pressions de l'ordre de 10 mm. de mercure et à 15 pompes pour des pressions de l'ordre de 2 mm. de mercure. Les volumes de gaz extraits ont variés ainsi de 10 à 2 cm<sup>3</sup>.

*Tubes-laboratoires* - M. H. Lefebvre a montré (B. 2) l'intérêt qu'il y a à prendre des tubes assez lar-

ges, car si l'étincelle électrique vient à en toucher les parois, le rendement chimique de la décharge est abaissé fortement. Il a établi également que la distance des électrodes ainsi que leur forme sont dans une large mesure sans influence notable. Tenant compte de ces résultats, nous avons employé dans la majorité des cas, des tubes-laboratoires de diamètre suffisamment grand pour que l'étincelle ne vienne pas en lécher les parois.

La fig. 2 représente les différents types de tubes-laboratoires qui ont servi pour nos recherches. Les tubes du type I sont construits en verre blanc; les électrodes de platine (fil de platine de 1 mm. de diamètre) sont soudées à ces tubes. Les tubes des types II et III possèdent des électrodes en tungstène (fil de tungstène de 1 mm. de diamètre); construits en pyrex, ils étaient reliés à l'appareil par des joints en mastic de Golaz.

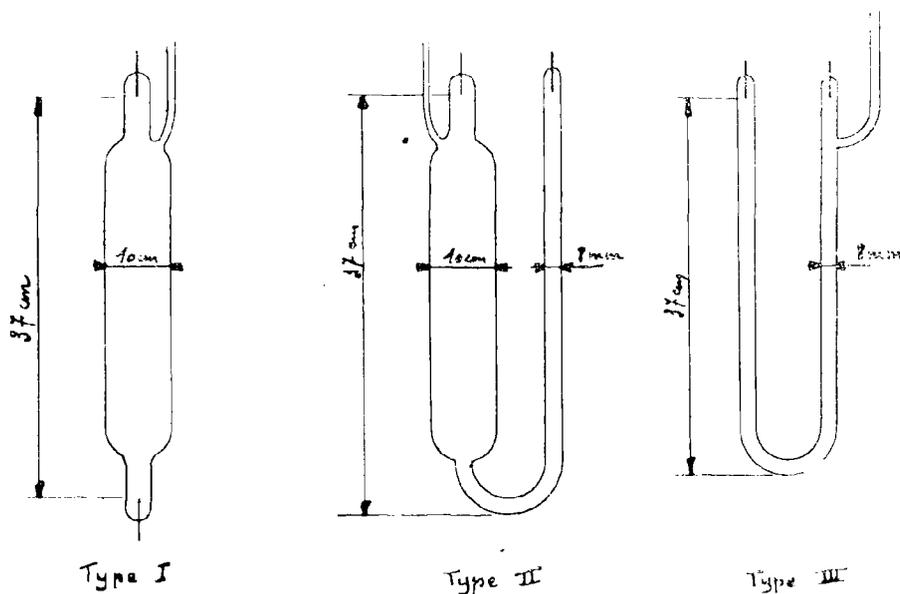


Fig. 2 - Tubes-laboratoires

*Détermination du volume de différentes parties de l'appareil. -*

Il est utile, ainsi que nous le verrons par la suite, de connaître le volume  $V'$  de l'ensemble "tube-laboratoire, jauge et canalisation les reliant" quand le mercure affleure en  $v'$  et laisse tout juste découverte la fourche  $v$ , (fig. 1, p. 15) Pour le déterminer, on introduit un gaz dans l'appareil sous une pression de quelques cm. de mercure; on amène les niveaux de mercure en  $a$  et en  $v'$ . On mesure à la jauge la pression exacte  $p$  de ce gaz. On ramène ensuite les niveaux de mercure en  $b$  et en  $v'$  en ayant soin pendant cette opération de ne pas ouvrir la vanne  $v''$ . On mesure alors à la jauge la nouvelle pression  $p_1$  du gaz. Désignons par  $V_1$  le volume de la boule B entre les repères  $a$  et  $b$ , volume déterminé avant montage de l'appareil par jaugeage au mercure. En appliquant la loi de Mariotte nous pouvons calculer avec une précision satisfaisante le volume  $V'$ ; on a :

$$(V' + V_1) p = V' p_1$$

$$\text{d'où } V' = \frac{p V_1}{p_1 - p}$$

Quant au volume  $V$  du tube-laboratoire seul, on peut facilement le déterminer par un jaugeage à l'eau avant mise en place.

### MARCHE D'UNE EXPERIENCE

Une expérience nécessite les opérations suivantes :

- 1° - Réalisation du vide parfait dans l'appareil.
- 2° - Introduction du gaz en quantité telle qu'il ait la pression désirée.
- 3° - Mesure précise de la pression initiale  $p$ .
- 4° - Isolement d'une masse de gaz à cette pression  $p$  dans le tube-laboratoire.
- 5° - Passage des étincelles et mesures électriques correspondantes.
- 6° - Mesure de la pression finale  $p''$ .
- 7° - Extraction des gaz.

*Introduction du gaz* - Ayant fait un vide aussi parfait que possible dans tout l'appareil, vide que l'on contrôle à la jauge (le mercure doit adhérer à la paroi du sommet de la jauge, ne laissant aucune bulle de gaz), on ferme le robinet  $r''$ . Le gaz est introduit en quantité voulue dans le tube dessécheur D comme il a été indiqué plus haut. On amène le niveau du mercure de la vanne  $v$  en  $b$  et celui de la jauge au dessous de la vanne  $v'$  sans ouvrir la vanne  $v''$ ; on ferme le robinet  $R_1$  ; on ouvre le robinet  $r''$ .

*Mesure de la pression initiale  $p$*  - On emplit ensuite la jauge de mercure jusqu'à affleurement à un des trois repères, en ayant soin, au moment de l'affleurement, de tapoter légèrement la jauge afin

de lutter contre les forces capillaires empêchant le ménisque de prendre sa position d'équilibre. On note la division  $n$  de la règle millimétrique devant laquelle affleure le ménisque de mercure dans le tube mesureur. On calcule la pression  $p$  du gaz, exprimée en microns de mercure.

*Isolement d'une masse  $m$  de gaz à la pression  $p$  dans le tube-laboratoire et passage des étincelles -*

Le mercure est ramené dans la vanne  $v'$  de façon à ce qu'elle soit légèrement ouverte. On ferme la vanne  $v$ . On ouvre alors la vanne  $v''$  pour faire le vide dans la jauge. Pendant ce temps, on fait jaillir les étincelles et on procède aux mesures électriques.

*Mesure de la pression finale  $p''$  -* Après passage des étincelles, le gaz contenu dans le tube-laboratoire possède une pression  $p''$ . Pour la mesurer on amène le mercure de la jauge dans la vanne  $v'$  en la laissant légèrement ouverte, puis on ouvre la vanne  $v$ , affleurement en  $b$ . Le gaz se détend dans la jauge, et on mesure la pression  $p'$  du gaz ainsi détendu. La pression  $p''$  que possédait le gaz lorsqu'il était emprisonné dans le tube-laboratoire est obtenue en multipliant la pression  $p'$  par le coefficient de détente  $k$  dont la valeur est :

$$k = \frac{V'}{V}$$

en désignant par  $V'$  le volume de l'ensemble "tube-laboratoire, jauge, et canalisation les reliant", et

par  $V$  le volume du tube-laboratoire. Ce coefficient  $k$ , pour un tube-laboratoire et un gaz donnés, est déterminé expérimentalement une fois pour toutes de la manière suivante. On remplit l'appareil du gaz étudié sous une pression  $p$  mesurée à la jauge. La vanne  $v$  est ensuite fermée et on vide rigoureusement le reste de l'appareil. Naturellement, on ne fait dans ce cas, passer aucune étincelle. Le vide étant fait, on ferme la vanne  $v''$  et on ouvre la vanne  $v$ . Le gaz contenu dans le tube-laboratoire se détend dans la jauge et on mesure la pression  $p'$  de ce gaz détendu. On a évidemment

$$p = k p' , \text{ c'est-à-dire } k = \frac{p}{p'}$$

Pour les tubes-laboratoires que nous avons employés, ce coefficient  $k$  était voisin de 1,2.

Remarquons que ce coefficient  $k$  pourrait être déduit des valeurs de  $V'$  et  $V$ . Mais nous avons jugé préférable de le déterminer expérimentalement par une opération tout à fait analogue à celle qui doit être réalisée à l'occasion de chaque expérience.

*Extraction d'un échantillon de gaz* - Les vannes  $v$  et  $v'$  étant ouvertes, on ouvre le robinet  $R_1$  et on procède au pompage à la Tœpler. Les gaz sont recueillis dans une éprouvette à gaz  $g$ .

## II - APPAREILS ÉLECTRIQUES

*Circuit de charge des condensateurs* - Le courant à haute tension utilisé pour la charge de la batterie

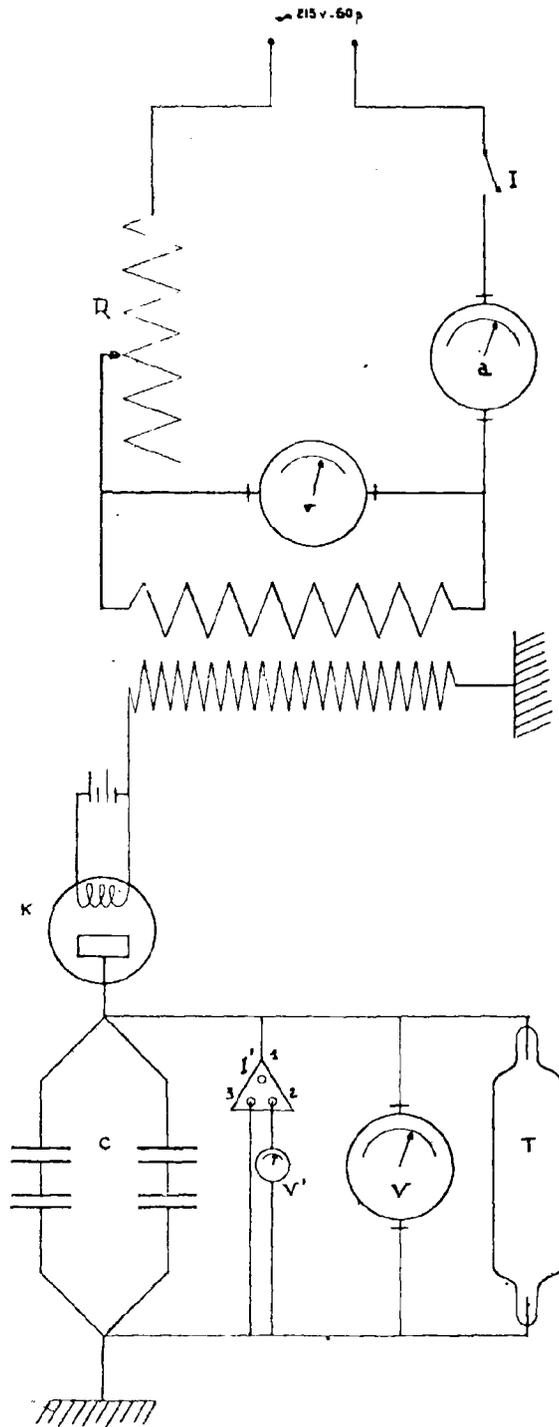


Fig. 3 - Montage électrique

de condensateurs (fig. 3) est fourni par un transformateur 200-20.000 volts ayant un pôle à la terre. Le circuit primaire, alimenté par du courant alternatif 215 volts-50 périodes, comprend notamment plusieurs résistances R, pouvant être disposées en série ou en parallèle et permettant de régler la vitesse de charge des condensateurs, et un interrupteur I commandant la charge de la batterie.

Un kénotron K de 200 watts, dont le filament est alimenté par un accumulateur de 4 volts isolé sur paraffine, redresse une onde sur deux du circuit secondaire.

Les condensateurs dont nous nous sommes servi sont des condensateurs au papier paraffiné de la S.A.C.T. supportant une tension continue de 6000 volts. Ils étaient groupés en série ou en cascade suivant les besoins. Leur capacité, voisine d'un microfarad, a été mesurée au galvanomètre balistique par rapport à un condensateur étalon.

Le potentiel disruptif est lu sur un voltmètre électrostatique V, gradué jusqu'à 6000 volts, branché aux bornes du tube-laboratoire dont une électrode est toujours à la terre. Un voltmètre électrostatique Carpentier V', à deux sensibilités (800 et 2400 volts), est employé pour la mesure du potentiel résiduel des condensateurs. Ce voltmètre est connecté au moment opportun en reliant les deux godets à mercure 1 et 2 de l'interrupteur I'

au moyen d'un cavalier en cuivre fixé à l'extrémité d'une baguette de verre.

*Mesures électriques* - Elles consistent essentiellement en mesures de différences de potentiel. L'équipage mobile du voltmètre électrostatique V possédant une grande inertie, les mesures de potentiels disruptifs ont dû être effectuées en chargeant très lentement les condensateurs. Il a suffi pour cela d'intercaler une forte résistance sur le circuit primaire du transformateur. L'interrupteur I étant fermé, on charge lentement les condensateurs, on suit l'ascension lente de l'aiguille du voltmètre V. Dès que l'étincelle jaillit, on ouvre l'interrupteur I et on note le potentiel disruptif. On lit ensuite le potentiel résiduel de la batterie de condensateurs sur le voltmètre électrostatique V'; bien entendu, c'est la valeur maximum de la différence de potentiel indiquée par cet appareil qui doit seule être retenue. Soient :

C farads la capacité de la batterie de condensateurs

$V_1$  le potentiel disruptif en volts

$V_2$  le potentiel résiduel en volts

L'énergie W joules dissipée par l'étincelle est :

$$W = \frac{1}{2} C (V_1^2 - V_2^2)$$

Pour les expériences comportant un petit nombre d'étincelles nous procédions aux mesures de  $V_1$  et  $V_2$  et au calcul de W pour chacune d'elles. Pour celles où nous faisons éclater un grand nom-

bre d'étincelles, nous nous bornions à les compter et à mesurer les potentiels disruptif et résiduel de trois étincelles toutes les cinquante. Nous nous servions de la valeur moyenne ainsi obtenue pour l'énergie électrique dissipée par une étincelle pour calculer l'énergie totale cédée au gaz. Diverses vérifications nous ont montré que l'erreur ainsi commise sur l'évaluation de l'énergie était faible.

---



## CHAPITRE II

### PRÉPARATION ET ANALYSE DES GAZ.

---

*Préparation des gaz* - L'oxyde de carbone est obtenu très pur en déshydratant l'acide formique par l'acide phosphorique à 170° C. L'appareil employé se compose essentiellement d'un ballon contenant de l'acide phosphorique à 63° Bé dans lequel on fait arriver goutte à goutte de l'acide formique à 90% ; d'un serpentín, refroidi par un courant d'eau froide, que traversent les produits gazeux afin de condenser les vapeurs d'acide formique entraînées et la majeure partie de la vapeur d'eau; d'une colonne dans laquelle tombe en pluie une solution de soude à 7° Bé pour éliminer toutes traces d'anhydride carbonique pouvant se produire par la réaction parasite :



L'hydrogène employé était de l'hydrogène électrolytique dont nous éliminions toute trace d'oxygène par passage sur du cuivre, puis sur de l'amianté platiné tous deux portés au rouge sombre.

L'azote provenait de la distillation fractionnée de l'air liquide. Nous le débarrassions de toute tra-

ce d'oxygène par passage sur du cuivre au rouge sombre.

Ces gaz ainsi préparés à l'état pur, nous opérions nos mélanges gazeux (CO et H, ou N et H) sur l'eau, dans des flacons de Mariotte préalablement jaugés. Ces mélanges gazeux étaient ensuite desséchés sur l'acide sulfurique, analysés, puis conservés sur mercure.

Quant au gaz ammoniac nécessaire pour certaines expériences, il fut obtenu par ébullition d'une solution concentrée d'ammoniac de synthèse. La dessiccation des vapeurs se faisait dans des tubes à baryte anhydre. L'ammoniac était recueilli sur mercure et conservé ainsi en présence de pastilles de potasse.

*Analyse des gaz* - Étant données les pressions faibles sous lesquelles nous avons travaillé, les volumes de gaz extraits à chaque expérience variaient de 2 à 10 cm<sup>3</sup>. Pour que l'analyse de ces échantillons conserve une assez grande précision, il a fallu l'effectuer sur la cuve à mercure. La méthode employée est celle décrite dans des ouvrages spéciaux (B. 5), avec quelques perfectionnements que l'on trouvera exposés dans la thèse de M. P. Montagne (B. 3).

Les mélanges gazeux que nous avons dû analyser au cours de nos travaux sont les suivants: mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène; mélanges d'azote et d'hydrogène; mélanges d'azote,

d'hydrogène et d'ammoniac; mélanges gazeux contenant de l'anhydride carbonique, de l'acétylène, des carbures éthyléniques, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Tous les gaz, sauf l'azote et l'hydrogène étaient dosés par absorption chimique. L'hydrogène nécessitait une combustion eudiométrique; l'azote était toujours obtenu par différence.

Nous indiquerons brièvement les réactifs utilisés pour réaliser les absorptions: ce sont, en général, ceux préconisés par MM. Lebeau et Damiens (B. 6,7).

1°) Absorption de l'anhydride carbonique: solution de potasse caustique à 150%. La tension de vapeur d'eau d'une telle solution est négligeable.

2°) Absorption de l'oxygène (dans les gaz recueillis après eudiométrie) : acide pyrogallique à 30% additionné au moment de l'emploi de son volume de solution de potasse à 150%.

3°) Absorption de l'acétylène : iodomercurate de potassium auquel on ajoute au moment de l'emploi un égal volume de solution de potasse à 150%. La tension de vapeur de ce réactif est sensiblement égale aux 7 dixièmes de celle de l'eau pure.

4°) Absorption des carbures éthyléniques à l'exclusion de l'éthylène : acide sulfurique à 63° Bé.

5°) Absorption de l'éthylène : acide sulfovanadique. La solution sulfovanadique fraîchement préparée était immédiatement réduite par quelques

grammes de mercure. La solution bleue ainsi obtenue absorbe environ cent fois son volume d'éthylène.

6°) Absorption de l'oxyde de carbone: réactif cuivreux au  $\beta$  naphтол de MM. Lebeau et Ch. Bedel (B. 8).

L'ordre des absorptions était le suivant :  
absorption de l'anhydride carbonique

- » de l'oxygène (cas des eudiométries seulement)
- » des carbures acétyléniques
- » des carbures éthyléniques
- » de l'éthylène
- » de l'oxyde de carbone.

*Lecture des volumes et calculs d'analyse.* - Nous avons utilisé des cloches gazométriques Baudin étalonnées suivant la méthode de Berthelot. Ces cloches de 2 cm<sup>3</sup>, 5 cm<sup>3</sup> ou 10 cm<sup>3</sup> permettent la lecture du volume avec une approximation de l'ordre du centième de leur capacité. Quand la cloche ne contient aucun réactif, le volume exact du gaz est celui qu'on lit sur la graduation tangentielllement au ménisque mercure-gaz. Mais quand l'éprouvette contient un liquide, on est amené à faire la lecture tangentielllement au ménisque réactif-gaz; il faut alors effectuer une correction due au renversement du ménisque. Les cloches de mêm-

me contenance ayant très sensiblement le même diamètre, les corrections ont pu être évaluées expérimentalement une fois pour toutes.

Tube gazométrique de	Volume à retrancher de la lecture faite à hauteur du sommet du ménisque liquide-gaz, pour avoir le volume exact du gaz
10 cm <sup>3</sup>	0,02 cm <sup>3</sup>
5 cm <sup>3</sup>	0,05 cm <sup>3</sup>
2 cm <sup>3</sup>	0,09 cm <sup>3</sup>

Chaque absorption comporte une lecture sur mercure du volume initiale  $V$ , l'introduction de la dose convenable du réactif à l'aide d'un distributeur identique à celui qu'utilisa M. P. Montagne (Thèse P. Montagne, p. 23), l'absorption, puis la détermination du volume du gaz non absorbable; soit  $v$  ce dernier volume corrigé conformément au tableau précédent. Le volume  $\Delta V$  du gaz absorbé est, dans le cas où le gaz initial était sec et où le réactif n'a qu'une tension de vapeur négligeable

$$\Delta V = V - v$$

Dans le cas contraire on doit faire une correction supplémentaire pour tenir compte de la tension de vapeur d'eau : par exemple si le gaz, primitivement sec, est mis en contact avec un

réactif en présence duquel la pression de la vapeur d'eau garde une valeur  $\pi$  non négligeable, on a :

$$\Delta V = V - v + v \frac{\pi}{p}$$

$p$  désignant la pression atmosphérique au moment où sont faites les lectures de volume, et  $\Delta V$  le volume de gaz absorbé, mesuré sec sous la pression  $p$ .

L'absorption terminée et la lecture du volume final faite, le gaz est, s'il y a lieu, séparé du réactif par une série de transvasements dans des petits verres à pied retournés sur la cuve à mercure.

Une analyse complète étant faite généralement en un temps assez court pour que la température ambiante soit restée constante, ce n'est qu'exceptionnellement que nous avons eu à faire des corrections de température.

Lorsque nous devons recourir à des combustions eudiométriques, nous utilisons de l'oxygène qui provenait d'une bombe; obtenu par liquéfaction de l'air, il contenait un peu d'azote; nous donnions cette impureté dont la concentration ne dépassait jamais 1%. Avant d'utiliser l'oxygène nous le desséchions sur de l'acide sulfurique.

Une combustion eudiométrique comprend les opérations suivantes : mesure du volume  $v_1$  de gaz à brûler, mesure du volume  $v_2$  du gaz comburant, combustion eudiométrique, mesure de la contrac-

tion, et enfin mesure du volume  $v_2$  d'oxygène en excès par absorption au pyrogallate de potassium.

Nous ne pensons pas utile d'insister plus longuement sur les calculs que nécessite une telle analyse : ils sont trop classiques. Nous nous bornerons à faire remarquer que nous faisons toujours les corrections de ménisque et d'humidité, et que les volumes gazeux étaient toujours ramenés, pour la présentation des résultats, à 15° C et 760 mm. de mercure.

---



## CHAPITRE III

### ACTION CHIMIQUE DE L'ÉTINCELLE ÉLECTRIQUE CONDENSÉE SUR DES MÉLANGES D'ONXDE DE CARBONE ET D'HYDROGÈNE.

L'aspect de la décharge d'une batterie de condensateurs de capacité  $C$  à travers un gaz contenu dans un tube à électrodes internes varie avec la pression. Lorsque celle-ci est de l'ordre du centimètre de mercure, l'étincelle a l'aspect d'un trait de feu brillant (régime symétrique). Enregistrée au spectographe, cette étincelle donne le spectre du gaz au sein duquel elle jaillit; quand elle éclate, elle produit un bruit sec; le potentiel résiduel des condensateurs après son passage est faible. Le volume de cette étincelle augmente, toutes choses égales par ailleurs, au fur et à mesure que la pression diminue. Nous nous sommes bornés à l'étude de l'action chimique de cette forme d'étincelle électrique condensée, laissant de côté celle de l'étincelle dyssymétrique, qui se produit souvent quand la décharge se fait dans le gaz maintenu à une pression plus faible, comprise, pour fixer les idées, entre 2 et 1 millimètre de mercure. L'étincelle dyssymétrique s'accompagne d'un claquement très

sourd; le potentiel disruptif est nettement inférieur à celui du trait de feu, et la tension résiduelle des condensateurs est élevée: de l'ordre de la moitié du potentiel disruptif. Nous avons évité de nous placer dans les conditions favorables à la décharge dyssymétrique, dont l'action chimique globale est bien moins intense que celle du trait de feu.

Si dans un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène on fait éclater des étincelles de décharge d'une batterie de condensateurs, on observe la formation d'anhydride carbonique, d'acétylène et de vapeur d'eau ainsi que de faibles quantités de carbone libre et de carbures éthyléniques. Il est important de signaler que, dans aucune de nos expériences, nous n'avons constaté la formation de carbures saturés.

La marche des réactions provoquées par l'étincelle dépend d'un certain nombre de facteurs, parmi lesquels nous avons étudié notamment la pression (que nous avons fait varier de 1 à 10 millimètres de mercure), la capacité des condensateurs, et les proportions relatives d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

La pression du mélange gazeux contenu dans le tube-laboratoire diminue au fur et à mesure que le nombre d'étincelles augmente, de sorte que dans certains cas l'expérience doit être arrêtée, la décharge se faisant non plus par trait de feu, mais par étincelle dyssymétrique.

L'énergie électrique dépensée étant toujours considérable, et les progrès des réactions étant

de plus en plus lents, l'énergie électrique mise en jeu a dû être portée sur certains graphiques suivant une échelle logarithmique. En ordonnées nous avons porté l'abaissement relatif de pression avec une échelle métrique.

Dans leurs travaux sur l'action chimique des étincelles électriques condensées MM. H. Lefebvre et P. Montagne ont déjà signalé les différences notables qu'on peut observer entre les résultats d'expériences effectuées dans des conditions maintenues aussi identiques que possible. Nous n'avons tiré de conclusions que d'expériences reproductibles avec une bonne approximation. Nous avons, par contre, abandonné quelques groupes d'expériences qui, pour des raisons nous échappant, n'ont pu être reproduites sensiblement identiques à elles-mêmes.

Cette dispersion des résultats semble provenir de la variation apparemment capricieuse du potentiel disruptif; nous avons enregistré, dans des conditions initiales identiques de pression, de capacité, de composition des mélanges gazeux, et pour un même tube-laboratoire, des fluctuations de la tension disruptive d'autant plus grandes que la pression était plus faible. La présence de traces de vapeur d'eau dans nos tubes-laboratoires accentue peut être ces perturbations (B. 2,3), plus importantes encore dans notre étude que dans celles que MM. H. Lefebvre et P. Montagne ont effectuées sur des gaz secs.

I - EXPÉRIENCES AVEC TUBE-LABORATOIRE  
MAINTENU PENDANT LES DÉCHARGES A LA  
TEMPÉRATURE AMBIANTE

Définissons d'abord les notations utilisées.

- C capacité du condensateur en farads  
 $V_1$  potentiel disruptif exprimé en volts  
 $V_2$  potentiel résiduel du condensateur exprimé en volts  
W énergie électrique dissipée dans l'étincelle, évaluée en kilojoules  
V volume du tube-laboratoire en  $\text{cm}^3$   
 $p$  pression initiale du gaz contenu dans le tube-laboratoire en microns de mercure  
 $p''$  somme des pressions partielles, en microns de mercure, des gaz et vapeurs, à l'exception de la vapeur d'eau, contenus dans le tube-laboratoire, après passage des étincelles.  
 $a$  abaissement relatif de pression, exprimé en «pour cent»

$$a = \frac{p - p''}{p} \times 100$$

- $\alpha$  rapport des nombres de molécules d'hydrogène et d'oxyde de carbone entrées en réaction sous l'action des décharges.  
 $\beta$  rapport des nombres de molécules d'acétylène et d'anhydride carbonique formées.

Nous avons, en premier lieu, effectué une série d'expériences ne différant que par le nombre d'étincelles, le tube-laboratoire du type I (fig. 2) à

électrodes filiformes de platine, étant constamment maintenu à la température ambiante. Dans ces conditions les composés gazeux formés subissaient l'action des étincelles suivantes.

Nous partions d'un mélange contenant des volumes sensiblement égaux d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Pour chaque expérience nous calculions facilement les pressions partielles et les masses d'oxyde de carbone et d'hydrogène présents dans le tube-laboratoire avant passage de la première étincelle, puisque nous connaissions le volume  $V$  de ce tube, la pression initiale  $p$  du mélange gazeux et sa composition centésimale. Après passage des étincelles le mélange gazeux contenait de la vapeur d'eau. L'emploi d'une jauge de MacLeod pour mesurer la pression nous obligeait à condenser cette vapeur. Nous avons donc adjoint au tube-laboratoire un piège à condensation (fig. 4) par l'intermédiaire d'un tube court et de gros diamètre, afin de ne pas gêner la diffusion. Nous le plongeons dans le mélange acétone-neige carbonique seulement pour la mesure des pressions.

A  $-80^{\circ}\text{C}$ , seule la vapeur d'eau se condensait; les pressions partielles de l'anhydride carbonique et de l'acétylène étant très faibles, ces composés conservaient l'état gazeux. Bien entendu, pour les calculs relatifs à ces expériences, nous nous servions du coefficient  $k$  (défini p. 22) obtenu expérimentalement dans les mêmes conditions, c'est-à-dire, le piège étant refroidi à  $-80^{\circ}\text{C}$  lors des

mesures de la pression initiale  $p$  et de la pression  $p'$  du gaz détendu.

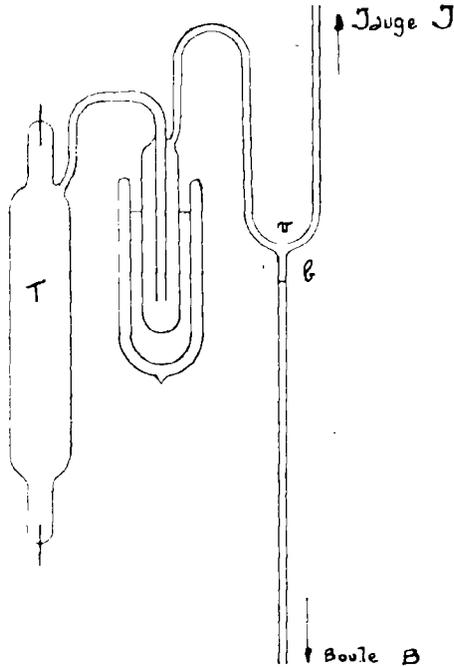


Fig. 4 - Montage du piège à condensation

Connaissant la pression finale  $p''$ , et la composition centésimale du mélange gazeux extrait, nous obtenions facilement les pressions partielles de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène n'ayant pas réagi, ainsi que celles des composés formés, vapeur d'eau exceptée.

Le tableau I résume les résultats d'une série d'expériences réalisées dans les conditions suivantes. Compositions du mélange étudié: CO : 50,40 %, H : 49,60 %; volume du tube-laboratoire : 1570 cm<sup>3</sup>; distance entre les électrodes : 37 cm; pression initiale toujours voisine de 4,5 mm. de mercure; capacité : 2,5 microfarads.

Les étincelles ont une couleur bleu violacé et la pression dans le tube-laboratoire diminue faiblement au fur et à mesure que le nombre d'étincelles augmente. Les résultats montrent la lenteur avec laquelle progressent les réactions, et les quantités considérables d'énergie à dépenser pour former des quantités minimales de corps nouveaux. Les masses d'anhydride carbonique et de carbures éthyléniques croissent avec l'énergie apportée, tandis que l'acétylène reste toujours à l'état de traces. Le rapport  $\alpha$  des nombres de molécules d'hydrogène et d'oxyde de carbone disparues varie notablement d'une expérience à une autre sans qu'aucune loi simple apparaisse.

Nous avons porté dans la colonne (9) du Tableau I l'abaissement relatif de pression  $a$  calculé d'après les pressions initiale et finale par la formule :

$$a = \frac{p - p''}{p} \times 100$$

et dans la colonne (10) l'abaissement relatif de pression  $a'$  calculé d'après les résultats analytiques du mélange gazeux avant et après passage

Mélange CO : 50,40 %, H : 49,60 % - Capacité :  
de volume  $V = 1570 \text{ cm}^3$ , maintenu à la tempé-  
rature. (Voir note 1 page 45)

Nombre d'étin- celles  [1]	W  kJ	Différence de potentiel pour la première décharge		Différence de potentiel pour la dernière décharge		p  microns de Hg	p''  microns de Hg	a  %	a'  %	Mélange gazeux initial	
		V <sub>1</sub> volts	V <sub>2</sub> volts	V <sub>1</sub> volts	V <sub>2</sub> volts					CO cm <sup>3</sup> [2]	H cm <sup>3</sup> [2]
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
123	3,6	4550	760	5300	1020	4472	4166	6,8	5,7	4,52	4,45
226	8,1	5600	1050	5300	1800	4838	4494	7,1			
360	12,3	5450	1040	5200	1100	4732	4356	8,0	7,7	4,78	4,71
360	12,6	5600	1200	5200	900	4570	4244	7,1	6,4	4,62	4,55
746	19,6	4800	750	4500	880	4155	3693	11,1	11,4	4,20	4,13
1331	35,5	5400	960	3900	960	4444	3882	12,7	13,0	4,49	4,42
2447	35,9	3700	700	3200	680	4387	3770	14,1			
3523	73,8	3900	720	4200	920	4521	3968	12,2	12,9	4,57	4,50
3399	97,5	3050	500	4900	1300	4232	3642	14,0	13,6	4,28	4,21
3067	184,5	4000	820	4000	940	4451	3710	16,6	16,0	4,50	4,43

1 Nous rappelons qu'à chaque expérience, le tube-laboratoire était complètement  
ayant éclaté entre le début et la fin de chaque expérience. [2] Volume calculé à 15° C

des étincelles. Cet abaissement relatif  $a'$  s'obtient  
à partir des valeurs inscrites dans les colonnes (11)  
à (17) par la formule :

$$a' = \frac{[(11) \cdot (12)] \cdot [(13) \cdot (14) + (15) + (16) + (17)]}{[(11) + (12)]} \times 100$$

La concordance entre les valeurs  $a$  et  $a'$  n'est  
pas toujours parfaite, ce qui ne saurait surprendre;  
l'écart n'est pourtant jamais bien considérable.

Pour chacune de ces expériences nous avons  
calculé le poids de carbone correspondant à l'oxy-  
de de carbone et l'acétylène. Il est par contre im-  
possible de calculer le carbone des carbures éthy-

2,5 microfarads - Tube-laboratoire type I (fig. 2)  
 rature ambiante pendant tout la durée d'une expé-

Mélange gazeux final						CO	H	α	Bilan du Carbone			
CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Carbur. éthyle- niques	CO	H	H <sub>2</sub> O	disparu	disparu		C entré en réaction	C du	C du	C libre ou sous forme de composés non gazeux
cm <sup>3</sup> [2]	cm <sup>3</sup> [2]	cm <sup>3</sup> [2]	cm <sup>3</sup> [2]	cm <sup>3</sup> [2]		cm <sup>3</sup> [2]	cm <sup>3</sup> [2]		mg	mg	mg	mg
(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)
0,12	0,02	0,08	4,11	4,22	Non usée	0,41	0,23	0,50	0,220	0,064	0,021	0,177
0,10	traces	0,08	4,23	4,35	"	0,55	0,36	0,65	0,294	0,053	traces	0,241
0,11	"	0,10	4,12	4,25	"	0,50	0,30	0,60	0,268	0,059	"	0,209
0,15	0,01	0,06	3,54	3,62	"	0,66	0,51	0,77	0,354	0,060	0,011	0,263
0,15	0,04	0,01	3,70	3,85	"	0,79	0,57	0,72	0,423	0,060	0,043	0,300
0,21	traces	0,07	3,58	4,04	"	0,99	0,46	0,46	0,532	0,112	traces	0,418
0,20	"	0,06	3,50	3,58	"	0,78	0,63	0,60	0,418	0,107	"	0,511
0,24	"	0,10	3,24	3,74	"	1,26	0,69	0,55	0,675	0,129	"	0,546

vidé; le nombre d'étincelles porté dans cette colonne correspond au nombre de décharges et sous une pression de 760 mm. de Hg.

léniques car nous ne connaissons que leur volume, et non leur nature. Nous n'avons pu, non plus, déterminer la faible quantité de carbone libre, dû avant tout à la destruction de l'acétylène en ses éléments, ni le poids de cet élément engagé dans les corps solides formés par la polymérisation d'une partie de l'acétylène. Les parois de nos tu-

(1) Les poids de C indiqués dans les colonnes 23 et 24 sont respectivement ceux du CO<sub>2</sub> et du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Les poids de C indiqués dans la colonne 25 sont obtenus par différence.

Lire dans cette colonne :

1ère ligne 0,135 au lieu de 0,177

8ème ligne 0,420 au lieu de 0,418

bes se recouvraient constamment, en plus du noir de platine provenant de la pulvérisation des électrodes, d'un enduit jaunâtre adhérent fortement au verre, et résistant aux différents agents chimiques. Ce dépôt, constitué par un polymère solide de l'acétylène, a déjà été décrit par M. P. Montagne (B. 3). On s'explique d'après les remarques de cet auteur pourquoi l'acétylène n'a toujours été trouvé qu'à l'état de traces. Ces considérations nous avaient évidemment fait prévoir que nous ne retrouverions pas sous forme de gaz la totalité du carbone entré en réaction.

Un bilan complet ne pourrait être fait utilement pour l'hydrogène. En effet, nous n'avons jamais dosé l'eau formée, ni l'hydrogène des carbures éthyléniques et du polymère de l'acétylène; de plus, nous verrons plus loin qu'une petite quantité d'hydrogène était adsorbée ou désorbée par les électrodes et le platine projeté.

Il résulte de ces expériences que, si le passage de quelques dizaines d'étincelles produit déjà des transformations notables, le passage de plusieurs centaines, voire de plusieurs milliers, ne fait pas progresser sensiblement davantage les réactions. L'effet produit est loin de croître comme l'énergie. Nous avons reconnu que pour accroître rapidement la quantité d'oxyde de carbone et d'hydrogène entrant en réaction, il faut soustraire les produits primaires des réactions aux étincelles sui-

vantes. Nous avons eu recours, pour cela, à la condensation.

## II - EXPÉRIENCES AVEC PIÈGE REFROIDI PAR L'OXYGÈNE LIQUIDE

Dans une seconde série d'expériences, nous avons refroidi le piège à condensation situé près du tube-laboratoire (fig. 4) par de l'oxygène liquide contenu dans un vase Dewar. L'oxygène liquide était renouvelé au cours des expériences au fur et à mesure qu'il s'évaporait, afin de maintenir son niveau constant. Dans ces conditions l'hydrogénation de l'oxyde de carbone ne conduit plus qu'à la formation d'anhydride carbonique, d'acétylène et de vapeur d'eau. A cette température,  $-183^{\circ}$  C, ces corps se condensent au fur et à mesure de leur formation. Nous verrons plus loin comment nous les dosions. Nous avons ainsi étudié systématiquement, avec des tubes-laboratoires du type 1 (fig. 2), trois mélanges de composition suivante :



Les potentiels disruptifs et résiduels au début et à la fin de chaque expérience sont du même ordre de grandeur que ceux inscrits dans le tableau I.

### A - Étude du mélange $\text{CO} + 4\text{H}_2$

La figure 5 représente les résultats d'expériences réalisées, avec une capacité de 2,5 microfarads,

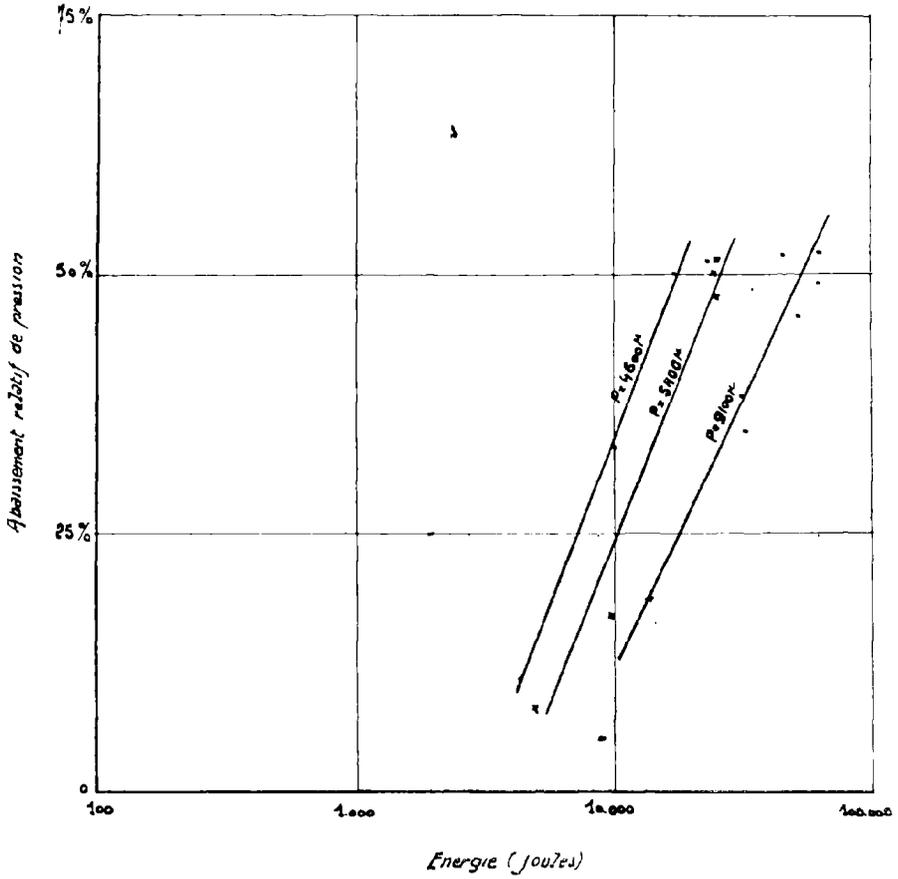


Fig. 5 - Mélange  $\text{CO} + 4 \text{H}_2$   
Abaissement relatif de pression en fonction de  
l'énergie ( $C = 2,5 \times 10^{-6}f$ )

sur le mélange de composition CO : 20,23 %, H : 79,77 %, volume du tube-laboratoire 1746 cm<sup>3</sup>, distance des électrodes 37 cm. Les premières étincelles ont une couleur bleu violacé; au fur et à mesure que le nombre de celles-ci augmente cette couleur se teinte de rose pour devenir franchement rouge. A ce moment le gaz contenu dans le tube-laboratoire est presque exclusivement constitué par de l'hydrogène, ainsi que l'a montré l'analyse sur la cuve à mercure. Si l'on continue à faire passer des étincelles la pression du gaz ne décroît plus qu'avec une extrême lenteur. Il n'y a plus de réactions chimiques, mais simplement adsorption d'hydrogène par le dépôt solide adhérent aux parois du tube, et par les électrodes. Nous reviendrons plus loin sur ce phénomène.

Ainsi en présence d'un fort excès d'hydrogène la disparition de l'oxyde de carbone est totale. Le rapport  $\alpha$  du nombre de molécules d'hydrogène disparues au nombre de molécules d'oxyde de carbone disparues décroît d'une valeur un peu supérieure à 2 à une valeur voisine de 1,5 quand la pression initiale passe de 10 mm. à 2 mm. de mercure. C'est donc que les proportions relatives des corps formés sous l'action d'une étincelle varient avec la pression. Nous aurions voulu étudier de plus près cette variation, mais ceci eût exigé l'extraction complète, après chaque expérience, de tous les corps condensés dans le piège ou déposés

sous une forme quelconque dans le tube-laboratoire lui-même; en raison de l'extrême petitesse de leur masse, une telle opération était impossible. Nous avons dû nous contenter d'extraire et d'analyser les produits condensés au cours de l'ensemble des expériences faites à partir d'une même pression initiale.

L'extraction des gaz condensables — 183° C s'effectuait au moyen de la pompe Tœpler après avoir réchauffé le piège à condensation à — 80° C seulement, de sorte que l'eau y reste condensée. Nous avons pu établir ainsi qu'il se forme exclusivement de l'anhydride carbonique, de l'acétylène et de la vapeur d'eau, et que le rapport  $\beta$  des volumes d'acétylène et de gaz carbonique formés varie dans le même sens que la pression initiale, comme le montre le Tableau II.

TABLEAU II

Variation du rapport  $\beta$  avec la pression initiale

Pression initiale en microns de mercure	Composition volumétrique des gaz dégagés en réchauffant le condensat à —80° C		Rapport $\beta$
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	
4600	65,38 %	34,62 %	0,53
5400	45,13 %	54,87 %	1,22
9100	32,51 %	67,49 %	2,08

En réalité, les quantités d'acétylène formé sont plus grandes que celles révélées par l'analyse, car une assez forte proportion se polymérise instantanément et reste dans le tube-laboratoire sous forme d'un enduit jaunâtre dont nous avons déjà parlé.

*Dépense d'énergie.* - Nous avons établi le Tableau III donnant l'énergie électrique à dépenser pour faire disparaître  $n$  millimolécules-grammes de gaz, à partir du début de chaque expérience, et ceci pour diverses valeurs de la pression initiale. Ce tableau montre bien que, au moins pour les pressions initiales voisines de 5 mm., l'énergie à dépenser pour faire entrer en réaction un même nombre total de molécules d'oxyde de carbone et d'hydrogène croît avec la pression initiale. Mais la comparaison de ces chiffres ne peut recevoir d'interprétation plus précise, car le rapport

$$" = \frac{\text{nombre de molécules d'H disparues}}{\text{nombre de molécules de CO disparues}}$$

varie, lui aussi, avec la pression initiale.

(Voir tableau III page suivante).

TABLEAU III

Énergie électrique (en *kJ*) à dépenser pour faire entrer en réaction *n* millimolécules-grammes d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

<i>n</i>	Pression initiale		
	4.600 $\mu$	5.400 $\mu$	9.100 $\mu$
0,045	«	5,60	»
0,050	4,40	»	»
0,092	»	10,10	»
0,110	»	13,75	»
0,150	9,81	»	»
0,250	»	25,30	»
0,350	»	»	32,43
0,430	»	»	52,40
0,490	»	»	63,30

B - ÉTUDE DU MÉLANGE CO + H<sub>2</sub>

Des expériences ont été exécutées sur un mélange de composition CO: 51,23%; H: 48,77% dans les conditions suivantes : volume du tube-laboratoire 1542 cm<sup>3</sup>, distance de électrodes 37 cm, capacité du condensateur 2,5 microfarads. Les résultats sont représentés graphiquement sur la fig. 6. Nous avons constaté que pour un mélange équimoléculaire le rapport  $\alpha$  n'est que peu supérieur à l'unité,

sa valeur moyenne étant 1,15. Il en résulte que la composition du mélange gazeux soumis à l'action des étincelles successives varie peu : l'enrichissement en oxyde de carbone est très lent (rappelons que les produits formés sont aussitôt condensés). La constance du rapport  $\alpha$  prouve qu'il est sensiblement indépendant de la pression, du moins dans les limites entre lesquelles nous avons opéré.

Quant au rapport  $\beta$ , le tableau IV montre qu'il est beaucoup plus faible que dans le cas d'un mélange riche en hydrogène, et qu'il ne varie pas avec la pression; on pouvait s'y attendre d'après ce que nous venons de voir au sujet du rapport  $\alpha$ .

TABLEAU IV

Variation du rapport  $\beta$  avec la pression initiale

Pression initiale en microns de mercure	Composition volumétrique des gaz dégagés en réchauffant le condensat à $-80^{\circ}$ C		Rapport $\beta$
	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	
4500	80,31 %	19,69 %	0,24
8500	79,23 %	20,77 %	0,26

*Dépense d'énergie* - Comme pour le mélange CO + 4 H<sub>2</sub>, l'énergie électrique à fournir pour faire disparaître  $n$  millimolécules-grammes de gaz à partir du début de chaque expérience croît avec la pression initiale, ainsi que le montre le Tableau V

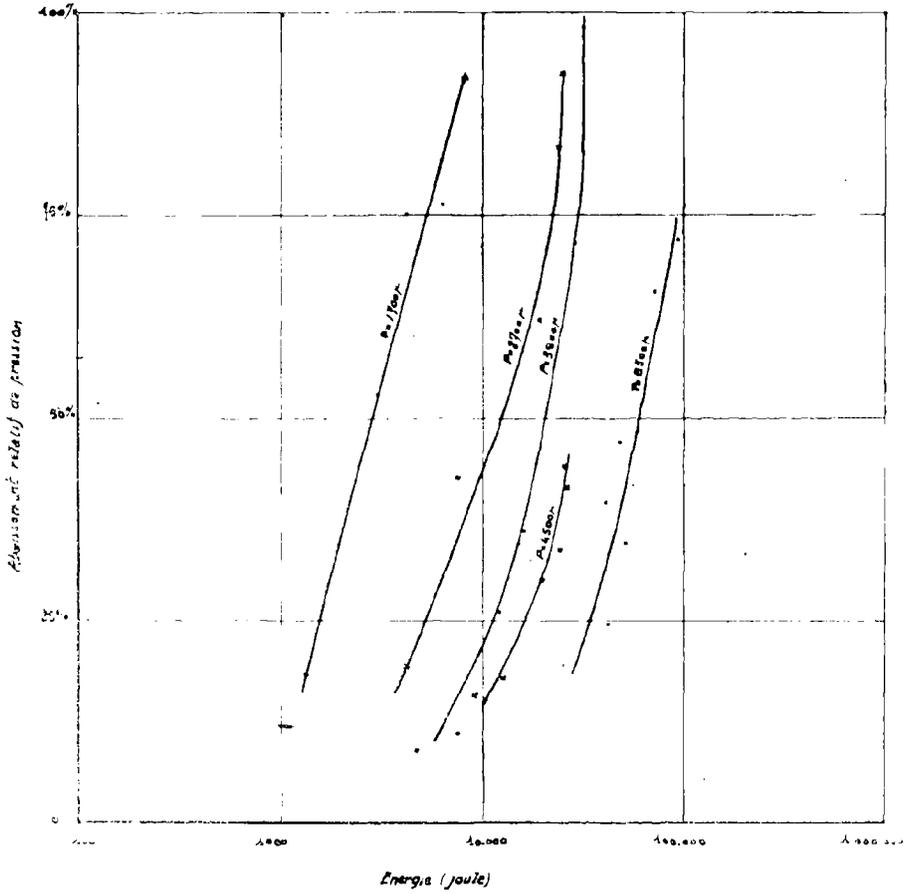


Fig. 6 - Mélange CO + H<sub>2</sub>  
Abaissement relatif de pression en fonction de  
l'énergie (C = 2,5 × 10<sup>-6</sup>f)

TABLEAU V

Energie électrique (en *kJ*) à dépenser pour faire entrer en réaction *n* millimolécules-grammes d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

<i>n</i>	Pression initiale				
	1.700 $\mu$	2.700 $\mu$	3.800 $\mu$	4.500 $\mu$	8.500 $\mu$
0,034	1,32	»	4,66	»	»
0,055	»	4,13	»	»	»
0,090	3,02	»	»	12,68	»
0,100	»	»	12,18	»	»
0,120	»	7,46	»	»	»
0,130	4,20	»	»	»	»
0,150	»	»	»	19,50	»
0,160	»	»	»	»	25,12
0,190	»	»	»	26,34	»
0,240	»	23,80	»	»	»
0,280	»	»	»	»	51,18
0,290	»	»	29,00	»	»
0,560	»	»	»	»	99,80

C - ÉTUDE DU MÉLANGE 4 CO + H<sub>2</sub>

Le mélange CO : 79,86%, H : 20,14% a été étudié dans les conditions suivantes : volume du tube-laboratoire 1746 cm<sup>3</sup>, distance des électrodes 37 cm, capacité du condensateur : 2,5 microfarads. La fig. 7 résume les résultats.

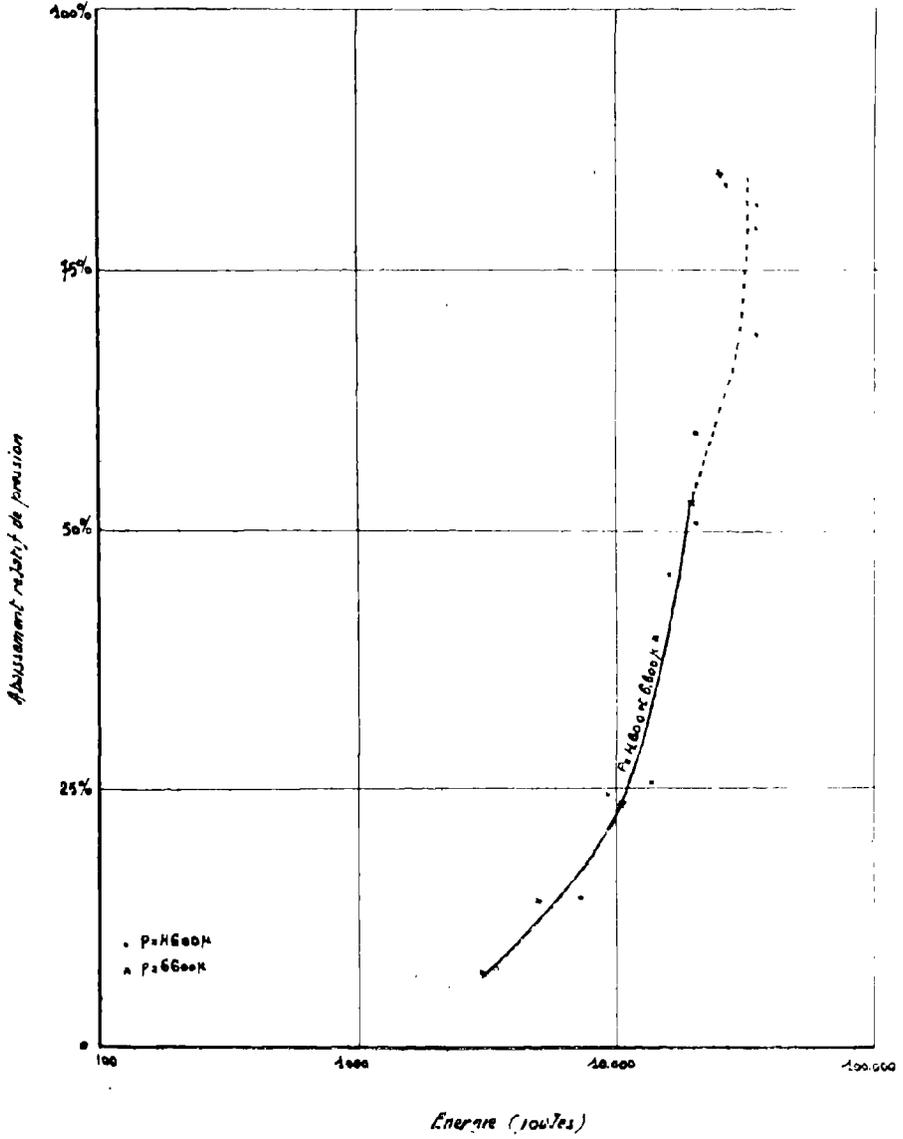


Fig. 7 - Mélange 4 CO + H<sub>2</sub>  
Abaissement relatif de pression en fonction de  
l'énergie ( $C = 2,5 \times 10^{-6}$ )

Les étincelles éclatant dans un tel mélange ont une couleur bleu violacé qui tend vers le violet au fur et à mesure que le mélange gazeux s'appauvrit en hydrogène.

Pour un mélange à teneur faible en hydrogène le rapport  $\alpha$  est indépendant de la pression et nettement inférieur à l'unité: sa valeur moyenne est 0,5. La proportion d'acétylène formé est toujours infime vis-à-vis de celle de l'anhydride carbonique; le rapport  $\beta$  est de l'ordre de quelques centièmes.

TABLEAU VI

Variation du rapport  $\beta$  avec la pression initiale.

Pression initiale en microns de mercure	Composition volumétrique des gaz dégagés en réchauffant le condensat à $-80^{\circ}$ C		Rapport $\beta$
	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	
4600	95,95 %	4,05 %	0,04
6600	97,65 %	2,35 %	0,02

*Dépense d'énergie.* - Le Tableau VII donne l'énergie qu'il faut dépenser pour faire disparaître  $n$  millimolécules-grammes de gaz à partir des deux pressions initiales que nous avons étudiées.

TABLEAU VII

Energie électrique (en *kJ*) à dépenser pour faire  
entrer en réaction *n* millimolécules-grammes  
d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

<i>n</i>	Pression initiale		<i>n</i>	Pression initiale	
	4.600 $\mu$	6.600 $\mu$		4.600 $\mu$	6.600 $\mu$
0,028	3,30	»	0,095	13,65	»
0,038	»	2,84	0,130	»	10,20
0,053	7,15	»	0,170	15,45	»
0,070	»	4,92	0,210	»	13,90
0,085	9,16	»	0,300	»	18,90

Contrairement à ce qui a été observé avec les mélanges riches en hydrogène et les mélanges équimoléculaires, l'énergie électrique à fournir pour faire entrer en réaction *n* millimolécules-grammes de gaz à faible teneur en hydrogène décroît quand la pression initiale augmente. Mais pour un même abaissement relatif de la pression, la variation de l'énergie électrique avec la pression est relativement faible; c'est pourquoi les courbes représentant l'abaissement relatif de pression initiale sont confondues (fig. 7).

*Adsorption de l'hydrogène.* - C'est au cours des expériences effectuées sur ce mélange, beaucoup

plus riche en oxyde de carbone qu'en hydrogène, que nous avons observé l'influence de l'hydrogène adsorbé par le platine dans le tube-laboratoire. Nous nous attendions à ce que les réactions s'arrêtent dès que tout l'hydrogène du gaz initial a disparu puisqu'il ne reste alors dans le tube que de l'oxyde de carbone sur lequel l'étincelle est sans action sensible (B. 2). Or nous avons constaté que si l'on continue à faire éclater des étincelles, la pression décroît régulièrement. Nous citons, une de ces expériences.

Pression initiale : 4011 microns de mercure.

Après passage de 2500 étincelles environ, pression du gaz: 3782  $\mu$ . L'hydrogène du mélange gazeux initial est totalement entré en réaction.

Après passage de 2600 étincelles en plus, pression du gaz : 3512  $\mu$

Après passage de 2500 étincelles en plus, pression du gaz : 3239  $\mu$  -

Énergie moyenne de chaque étincelle: 13 joules.

Nous avons alors soumis de l'oxyde de carbone aux étincelles électriques dans un tube-laboratoire ayant servi à un assez grand nombre de nos expériences. Le condensat dans l'oxygène liquide a été extrait par réchauffage à  $-80^{\circ}$  C du piège à condensation (afin de retenir l'eau) et analysé. Il était constitué exclusivement de gaz carbonique et d'acétylène, ce dernier étant à l'état de traces. Cette présence d'acétylène prouve bien qu'il s'agit là d'une hydrogénation de l'oxyde de carbone et non

pas d'une action exclusive de l'étincelle sur ce corps. Cette expérience donne l'explication du phénomène cité plus haut. Après disparition totale de l'hydrogène du mélange gazeux initial, si l'on continue à faire éclater des étincelles, l'hydrogène adsorbé au début par les électrodes de platine et peut être aussi par le platine projeté sur les parois du tube est désorbé, et entre en réaction avec l'oxyde de carbone.

#### D - INFLUENCE DE LA CAPACITÉ

On sait que l'étincelle provenant de la décharge d'un condensateur et éclatant dans un gaz de composition et de pression déterminées, peut prendre divers aspects suivant la capacité de ce condensateur. Pour une même pression, si la capacité est supérieure à une valeur  $C_1$ , l'étincelle revêt toujours la forme «trait de feu»; si la capacité est comprise entre deux valeurs  $C_1$  et  $C_2$  ( $C_1 > C_2$ ) l'étincelle prend tantôt la forme symétrique, tantôt la forme dyssymétrique; enfin, si la capacité est inférieure à la valeur  $C_2$  on a toujours la forme dyssymétrique. Rappelons que les valeurs  $C_1$  et  $C_2$  dépendent de la pression et de la nature du gaz, du tube-laboratoire, de la vitesse de charge du condensateur.

Les expériences relatives à l'influence de la capacité du condensateur sur l'action chimique de l'étincelle ont été effectuées sur le mélange CO : 20,23 %, H : 79,77 %. La pression initiale était de 4500 microns de mercure environ. Le

tube-laboratoire avait un volume de 1542 cm<sup>3</sup> et des électrodes distantes de 37 cm. Nous avons étudié ainsi trois capacités : 1,0 - 2,5 et 3,5 microfarads. La résistance R sur le circuit primaire du transformateur était convenablement choisie, afin que pour chacune de ces capacités, la cadence des étincelles soit la même. Les réactions s'arrêtent lorsque la pression dans le tube-laboratoire a diminué de moitié: à ce moment le tube-laboratoire ne renferme plus que de l'hydrogène. L'adsorption de l'hydrogène dans le tube est le seul phénomène qui se produit si on continue à faire éclater les étincelles. Le rapport  $\alpha$  des volumes d'hydrogène et d'oxyde de carbone disparus a la même valeur 1,5-1,6 (Tableau VIII ci-dessous; notations définies p. 40). Tous ces résultats montrent bien l'identité des phénomènes chimiques, quelle que

C micro farads	Nombre d'étin- celles  (1)	W  kJ	Différence de potentiel pour la première décharge		Différence de potentiel pour la dernière décharge		p  microns de Hg	p"  microns de Hg	$\alpha$  %	$\alpha$
			V <sub>1</sub> volts	V <sub>2</sub> volts	V <sub>1</sub> volts	V <sub>2</sub> volts				
1,0	7165	23,7	5200	500	2000	280	4150	2280	45	1,6
1,0	11615	34,5	3300	240	2000	300	4402	2161	51	1,5
1,0	17172	49,9	4000	320	2000	180	4379	2091	52	1,6
2,5	1081	9,8	3500	700	2100	770	4563	3043	33,3	1,5
2,5	2394	17,5	4000	300	1700	260	4939	2465	50	1,6
2,5	4740	23,5	4400	610	1900	280	4647	2255	51,4	1,6
3,5	3298	37,3	3150	380	2000	230	4523	2397	47	1,5
3,5	3218	41,8	3000	320	2200	640	4393	2175	50	1,6
3,5	5042	55,8	3400	520	2050	220	4571	2198	52	1,5
3,5	6009	65,2	3300	240	2200	250	4636	2246	51,5	1,5

soit la capacité. Les courbes représentent l'abaissement relatif de pression en fonction de l'énergie sont analogues. Seule la dépense d'énergie nécessaire pour obtenir un même abaissement de pression varie avec la capacité; le nombre d'étincelles à faire éclater augmente avec la capacité. Sous réserve que l'on ne considère que les capacités suffisantes pour donner toujours le régime du trait de feu, le rendement chimique de l'étincelle décroît donc quand la capacité augmente. Ainsi, pour une capacité de 3,5 microfarads, la dépense d'énergie est un peu supérieure au double de celle nécessaire pour obtenir un même abaissement de pression avec une capacité de 2,5 microfarads.

Pour une capacité de 1 microfarad nous avons obtenu tantôt le régime symétrique, tantôt le régime dyssymétrique; comme ce dernier ne s'accompagne, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, que de phénomènes chimiques peu intenses, on s'explique pourquoi la dépense d'énergie est plus élevée que pour une capacité de 2,5 microfarads.

---

## CHAPITRE IV

### HISTORIQUE DES TRAVAUX ANTÉRIEURS AUX NOTRES.

#### INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Nous donnerons, dans ce chapitre, un aperçu des résultats obtenus par les différents expérimentateurs ayant étudié l'hydrogénation de l'oxyde de carbone par voie électrique. Puis nous les comparerons avec les nôtres et nous essayerons d'expliquer les différences.

*Étincelle électrique.* - Franz Fischer et Kürt Peters (B. 9) ont étudié l'action de l'étincelle électrique produite par un transformateur alimenté par un courant à 50 périodes, sur des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène et sur le gaz à l'eau industriel. Dans ces expériences, effectuées sous faible pression (entre 10 et 100 millimètres de mercure), le mélange gazeux est maintenu en circulation par une pompe à vapeur de mercure et traverse successivement le tube à décharge et un piège à condensation refroidi à la température de l'air liquide. Une variation de la pression du gaz ou de la vitesse du courant gazeux influe très peu sur le rendement des réactions et la pression partielle des carbures d'hydrogène obtenus ne dépasse jamais 0,1 millimètre de mercure. Des ex-

périences analogues faites par Fischer sous une pression de 10 mm. de mercure ont conduit à la formation d'anhydride carbonique, d'acétylène et de quelques homologues supérieurs. Les expérimentateurs ont également constaté une faible précipitation de produits goudronneux dans le tube à décharge, et ont pu mettre en évidence qualitativement dans les produits condensés des traces de formaldéhyde et d'alcool méthylique.

La concentration d'équilibre des produits condensés augmente avec la puissance absorbée par l'étincelle tant que celle-ci reste comprise entre 0,1 et 0,7 kW. Au delà il n'y a plus d'amélioration. Un accroissement de la proportion d'hydrogène dans le mélange gazeux étudié amène un accroissement de la quantité d'eau et d'hydrocarbure formés, et une diminution de la formation de gaz carbonique.

*Effluve.* - Il résulte des travaux effectués par Losanitsch (B. 10) sur l'effluviation de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, que l'effluve électrique a surtout une action polymérisante. C'est ainsi que Losanitsch a obtenu à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène de l'aldéhyde formique.

*Température apparente de l'étincelle.* - MM. H. Lefebvre et P. Montagne ont déterminé graphiquement la température apparente de l'étincelle électrique condensée jaillissant dans le gaz carbonique, c'est-à-dire, la température à laquelle de-

vrait être porté le gaz pour que, dans les mêmes conditions de pression, il se trouve en état de véritable équilibre. Ils ont ainsi trouvé que cette température apparente est de l'ordre de 3300° K.

Les phénomènes étudiés ici étant très complexes, et, étant donnée l'ignorance dans laquelle nous sommes au sujet du mécanisme des réactions chimiques provoquées par les décharges électriques, nous ne pouvons rien dire de précis au sujet de la température réelle du «trait de feu». Nous admettons que la température apparente de l'étincelle est du même ordre de grandeur, qu'elle jaillisse dans les mélanges gazeux que nous avons étudiés ou dans les mélanges de gaz carbonique, d'oxyde de carbone et d'oxygène.

*Explication des résultats.* - Les réactions de formation des composés auxquels nous avons abouti, à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, sont exothermiques :



La présence de ces composés exothermiques après traitement par l'étincelle électrique est due sans doute à l'intervention des atomes.

A la température du «trait de feu» nous aurions donc en présence: de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène moléculaire, et, des atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène, provenant de la dissociation de molécules d'oxyde de carbone et d'hy-

drogène. Nous aurions de plus des radicaux méthine CH et des radicaux oxhydrile OH, l'existence de ces radicaux ayant été observée soit par spectroscopie, soit par les spectrogrammes de masse (B. 11). Pendant le refroidissement brusque qui suit l'étincelle, une grande partie des atomes de carbone et d'oxygène ainsi qu'une grande partie de l'hydrogène atomique redonneraient respectivement de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène moléculaire. Les différents radicaux présents réagiraient pour donner des composés plus stables à basse température : les méthines se doublant avec dégagement de chaleur pour donner de l'acétylène, les radicaux oxhydrile avec l'hydrogène atomique ou avec l'hydrogène moléculaire fournissant l'eau. L'anhydride carbonique prendrait naissance par action de l'oxygène atomique ou de l'oxygène moléculaire sur les atomes de carbone ou les molécules d'oxyde de carbone.

Lorsque les produits formés ne sont pas éliminés immédiatement après leur formation, ils peuvent subir l'action chimique des étincelles suivantes. C'est ainsi que, d'après les travaux de M. P. Montagne, l'acétylène se polymérise en donnant des polymères solides, d'une part, et, d'autre part se dissocie en ses éléments. L'hydrogène atomique peut aussi agir sur les radicaux méthine en donnant des radicaux méthène qui, par polymérisation, conduiraient aux carbures éthyléniques que l'on a trouvés en faible quantité. L'eau et le gaz

carbonique formés seraient également détruits partiellement.

Au contraire lorsque les composés formés sont condensés aussitôt après leur formation, ils échappent à l'action destructive des étincelles suivantes, et leur masse augmente avec le nombre des étincelles.

Toutes ces considérations nous laissent supposer que l'étincelle électrique condensée jaillissant dans les mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène donne naissance à plusieurs composés instables à la température de cette étincelle: ceci expliquerait l'énergie considérable qu'il faut dépenser pour obtenir une faible masse de composés nouveaux. Le fait que certaines au moins des réactions provoquées par l'étincelle cessent de progresser si l'on ne condense pas les produits formés indique en outre que l'on a affaire pour plusieurs d'entre elles à de véritables équilibres.

La différence essentielle entre les résultats des travaux de Fischer et de ses collaborateurs et les nôtres réside dans le fait que nous n'avons jamais pu obtenir de carbures saturés. La cause semble être dans le genre de décharge électrique que nous avons employée. L'étincelle électrique condensée se rapproche en effet de l'arc électrique par sa haute température (B. 3). L'action chimique de l'étincelle électrique condensée serait avant tout d'origine thermique, tandis que l'ionisation jouerait un rôle prépondérant dans le cas de l'étincelle non condensée.



## CHAPITRE V

### HISTORIQUE DES TRAVAUX EFFECTUÉS SUR LA DISSOCIATION ET LA SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC PAR VOIE THERMIQUE ET PAR VOIE ÉLECTRIQUE.

---

Avant d'exposer les résultats de nos recherches sur la dissociation et la synthèse du gaz ammoniac au moyen de l'étincelle condensée, nous résumerons dans ce chapitre ceux déjà acquis par les différents expérimentateurs qui nous ont précédé.

*Dissociation et synthèse du gaz ammoniac par voie thermique.* - En 1884, Ramsay et Young montrèrent que l'ammoniac commence à se décomposer à 500° C. Faisant passer un courant d'ammoniac à des vitesses constantes dans des tubes chauffés à des températures comprises entre 500° C et 800° C, ils établirent que non seulement la température, mais aussi la nature du tube et la vitesse du courant gazeux exercent une influence notable sur le taux d'ammoniac dissocié.

Passant à la synthèse de l'ammoniac, ils envoyèrent le mélange  $N_2 + 3 H_2$  parfaitement sec dans un tube de fer chauffé au rouge. Dans ces conditions ils n'obtinrent pas d'ammoniac. Par contre,

en opérant dans les mêmes conditions avec un gaz humide, ils constatèrent la formation de faibles quantités d'ammoniac.

Signalons encore une de leurs expériences, dont le résultat est pour le moins surprenant. Ils chauffèrent du gaz ammoniac en tube scellé pendant six heures à  $780^{\circ}$  C et ne constatèrent aucune décomposition.

En 1904, Perman et Atkinson (B. 13) étudièrent la dissociation de l'ammoniac dans des ampoules en porcelaine entre  $677^{\circ}$  C et  $1100^{\circ}$  C. Ces auteurs sont arrivés à la conclusion suivante : la réaction est irréversible et monomoléculaire.

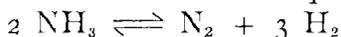
En 1905, Perman (B. 14) faisant passer des mélanges d'azote et d'hydrogène dans un tube chauffé, ou les soumettant à l'action de l'étincelle, établit que ces gaz ne peuvent s'unir que s'ils sont humides, et il émit l'hypothèse qu'ils ne donnent de l'ammoniac que s'ils sont d'abord ionisés, soit par élévation de température, soit par l'étincelle.

White et Melville, en 1905 également (B. 15), ont montré que par traitement thermique de l'ammoniac, ou d'un mélange d'ammoniac, d'azote et d'hydrogène dans diverses proportions, le taux d'ammoniac dissocié est toujours le même. Ils conclurent alors à l'irréversibilité de la réaction



Haber et Van Oordt (B.16) en 1905, à la suite d'expériences et de considérations thermodynamiques

ques ont affirmé l'existence de l'équilibre



Ayant déterminé les constantes de cet équilibre, ils ont calculé les proportions des différents composants en équilibre à différentes températures.

Nernst (B. 17), en 1907, est arrivé à des résultats du même ordre.

Signalons enfin que E. B. Maxted (B. 18 a et b) a montré que si l'on extrapole les formules données par Haber, la concentration en ammoniac à l'équilibre doit passer par un minimum pratiquement nul pour une température voisine de 2000°C et croître ensuite légèrement à des températures plus élevées. A l'appui de ces vues, il cite l'expérience suivante : en refroidissant brusquement la flamme d'un chalumeau oxyhydrique surdosée en hydrogène et contenant de l'azote, on obtient au delà de 2300°C des rendements en ammoniac de l'ordre de 1,23%.

*Dissociation et synthèse du gaz ammoniac par voie électrique.* - La synthèse de l'ammoniac au moyen de l'étincelle fut constaté par Morren (B. 19) en 1859. Sainte Claire Deville (B. 20), en 1865, remarqua que la dissocation de l'ammoniac par l'étincelle n'est jamais complète. En présence d'acide chlorhydrique, il obtint la combinaison complète de l'azote et de l'hydrogène. Il compara l'étincelle à un «tube chaud-froid».

Berthelot (B. 21 a et b), en 1876, compare l'ac-

tion de l'étincelle à celle de l'effluve sur la synthèse de l'ammoniac. Le mélange  $N_2 + 3 H_2$ , dans le cas de l'étincelle, contient quelques cent-millièmes d'ammoniac, tandis qu'avec l'effluve électrique la quantité d'ammoniac obtenue est plus forte : trois centièmes. De plus, il constate que la teneur en ammoniac est toujours la même, qu'on parte d'azote et d'hydrogène ou d'ammoniac.

En 1902, De Hemptinne (B. 22) vérifie que les meilleures conditions pour la synthèse de l'ammoniac au moyen de l'étincelle électrique sont : une faible distance des électrodes, des pressions inférieures ou supérieures à la pression atmosphérique, et un abaissement de la température. Selon lui, l'étincelle est plus active que l'effluve électrique.

Ce n'est qu'avec Briner et ses collaborateurs (B. 23 a à e) que d'importants résultats sur le mécanisme de l'action chimique des décharges électriques furent acquis. Ces expérimentateurs étudièrent d'une façon systématique l'influence des différents facteurs sur la synthèse de l'ammoniac au moyen de trois formes de la décharge : effluve, étincelle et arc.

L'appareil utilisé pour l'étude de l'effluve est l'ozoniseur de Berthelot. L'étincelle électrique est celle provenant d'une bobine de Ruhmkorff dont le primaire est alimenté par une batterie d'accumulateurs ou le secteur alternatif, les interruptions étant réalisées avec un interrupteur de Wehnelt.

Les pressions sous lesquelles ont été faites les expériences étaient comprises entre 50 et 760 mm. de mercure; elles étaient lues sur un manomètre à mercure branché sur la canalisation du tube-laboratoire.

D'une manière générale l'arc électrique donne les meilleurs résultats. L'effluve conduit à de meilleurs rendements que l'étincelle à la température de l'air liquide, tandis que c'est l'inverse à la température ordinaire.

En ce qui concerne l'étincelle, le tube-laboratoire étant maintenu à la température ordinaire, la concentration du gaz ammoniac formé atteint assez rapidement 4%, maximum qu'on ne peut jamais dépasser. En refroidissant le tube-laboratoire par de l'air liquide, Briner et Mettler (B. 23 a et b) sont arrivés aux conclusions suivantes avec des électrodes de platine :

1°) Le rendement en ammoniac croît avec l'intensité du courant primaire jusqu'à une valeur optima de ce dernier. Il décroît ensuite quand l'intensité du courant primaire continue à augmenter.

2°) Le rendement en ammoniac passe par un maximum pour une pression de l'ordre de 100 mm. de mercure.

3°) Les petites distances entre électrodes conduisent à de meilleurs résultats.

4°) Le mélange  $N_2 + 3 H_2$  est le plus favorable. Un excès d'hydrogène est moins désavantageux qu'un excès d'azote.

Du point de vue de la nature des électrodes Briner et Haggemacher (B. 23 d), et Briner et Baerfuss (B. 23 e) ont classé les métaux par rendements décroissants de la façon suivant: Pt, Ir, W, Cu, Ni, Fe.

D'après les conclusions de ces auteurs la synthèse de l'ammoniac doit être expliquée en faisant intervenir les atomes. Elle s'effectuerait à partir des atomes N et H provenant de la dissociation des molécules  $N_2$  et  $H_2$  provoquée par les températures élevées des décharges électriques. La formation d'ammoniac aurait lieu dans les zones froides où ce composé est plus stable.

---

## CHAPITRE VI

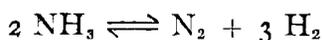
### DISSOCIATION DU GAZ AMMONIAC SOUS L'INFLUENCE DES ÉTINCELLES ÉLECTRIQUES CONDENSÉES

---

Nous avons employé pour cette étude un tube-laboratoire en pyrex à électrodes filiformes de tungstène du type II (fig. 2, p. 19) dont les caractéristiques sont les suivantes  $V = 615$  cm<sup>3</sup>, distance des électrodes 72 cm., diamètre du gros tube 54 mm., diamètre du fin tube 8 mm. Ce tube était relié directement à l'appareil à l'aide d'un joint au mastic de Golaz, le piège à condensation n'ayant aucune utilité pour cette étude.

Au cours d'essais préliminaires nous nous sommes assuré qu'aucune adsorption soit d'azote, soit d'hydrogène ne se faisait dans le tube-laboratoire concurremment à la dissociation du gaz ammoniac. Pour cela nous avons comparé les taux de dissociation obtenus à partir des mesures de pressions avant et après la décharge électrique à ceux calculés d'après les résultats de l'analyse des gaz recueillis après traitement électrique. Dans tous

les cas il y eut concordance entre eux. Le rapport du volume d'azote à celui de l'hydrogène donné par l'analyse des gaz était toujours égal à 1/3. Nous avons donc pu suivre la dissociation du gaz ammoniac :



par la mesure des pressions initiale et finale, et calculer le degré de dissociation par la formule :

$$\alpha = \frac{p'' - p}{p} = \frac{\text{nombre de molécules d'NH}_3 \text{ dissociées}}{\text{nombre de molécules d'NH}_3 \text{ initiales}}$$

#### DESCRIPTION DU PHÉNOMÈNE

La dissociation du gaz ammoniac sous faible pression provoquée par l'étincelle condensée est d'autant plus importante que l'énergie fournie au gaz est plus élevée. Elle devient totale si le nombre d'étincelles est suffisant. Nous avons représenté graphiquement les résultats sur la fig. 8. L'examen de ces courbes montre que pour une même pression initiale la dissociation est une fonction linéaire croissante de l'énergie électrique tant que le degré de dissociation n'excède pas la valeur 0,50 environ, et qu'au delà l'énergie électrique croît beaucoup plus vite que le rapport  $\alpha$ . En effet la concentration en ammoniac diminuant constamment, la masse de gaz ammoniac décomposée par chacune des étincelles successives devient de plus en plus faible.

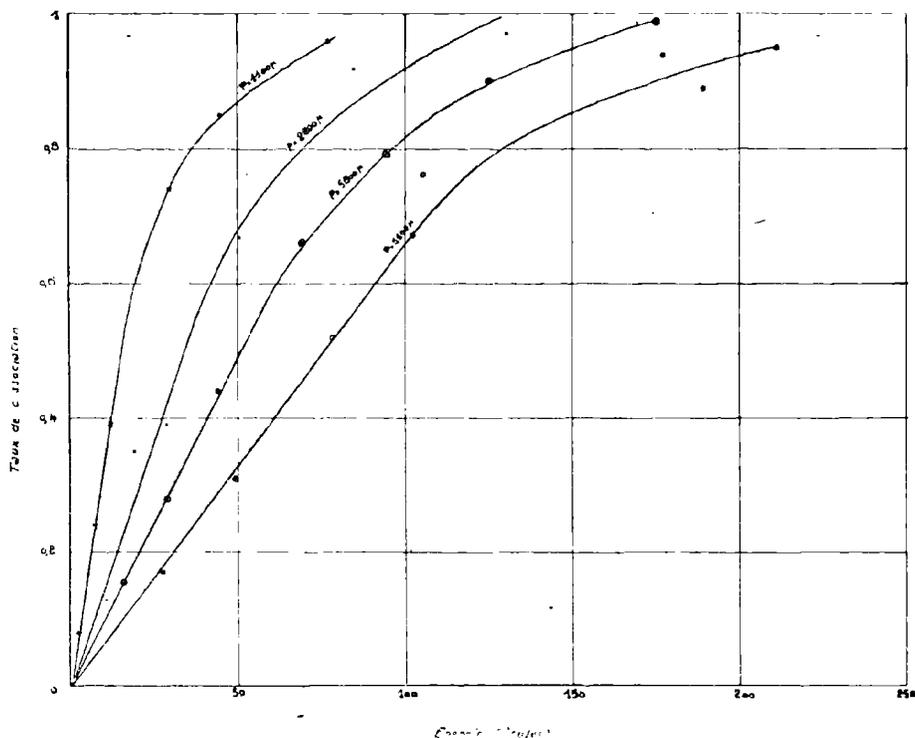


Fig. 8 - Dissociation de NH<sub>3</sub> (C = 0,527 × 10<sup>-6</sup>)

A l'exception parfois de la seconde étincelle, remarquons que le potentiel disruptif va en diminuant de la première décharge jusque la dernière, malgré l'élévation de pression qu'accompagne la dissociation de l'ammoniac. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'ammoniac posséderait une rigidité moins grande que l'azote et l'hydrogène. Le tableau IX donne les valeurs du potentiel disruptif pour quelques pressions.

TABLEAU IX

Dissociation de  $\text{NH}_3$   $C = 0,527 \times 10^{-6}$  f.  
Variation du potentiel disruptif avec la pression.

Pression en microns de Hg		Nombre d'étincelles	Potentiel disruptif en volts	
Initiale	Finale		1 <sup>ère</sup> étincelle	dernière étincelle
1136	1225	1	3150	»
1217	1510	2	3200	4300
1109	1933	12	3320	3450
1134	2103	20	3000	3200
3965	4580	1	8750	»
3935	5033	2	7200	7300
3824	5493	4	7250	5575
5387	6318	1	10400	»
5464	7205	2	10500	9125
5444	9613	8	9450	5625
5394	10548	14	10000	6750

RENDEMENT CHIMIQUE DE L'ÉTINCELLE

Nous appelons rendement chimique de l'étincelle électrique condensée, le rapport de l'énergie calorifique  $W_1$  exprimée en joules nécessaire d'après les données de thermochimie pour dissocier une masse  $m$  de gaz ammoniac à l'énergie électrique  $W$  joules qu'il faut dépenser pour dissocier cette même masse  $m$  de gaz ammoniac par les dé-

charges électriques. Nous avons adopté pour la chaleur de formation d'une molécule-gramme d'ammoniac à partir de ses éléments la valeur 10950 petites calories. Étant donné que nous faisons nos mesures de pression à une température toujours très voisine de 19° C, le nombre de molécules-grammes de gaz ammoniac présentes dans le tube de volume V cm<sup>3</sup> quand la pression y est p microns de mercure est :

$$\frac{V}{22400} \times \frac{273}{292} \times \frac{p}{760000}$$

L'énergie calorifique W, joules nécessaire pour obtenir le taux de dissociation  $\alpha = \frac{p'' - p}{p}$  est alors :

$$4,18 \times 10950 \times \frac{V}{22400} \times \frac{273}{292} \times \frac{p}{760000} \times \frac{p'' - p}{p}$$

Le rendement chimique est donc obtenu par la formule :

$$R = 251,4 \times 10^{-8} \times V \times \frac{p'' - p}{W}$$

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

Nous avons retrouvé au cours de nos expériences le phénomène déjà signalé par de nombreux

TABLEAU X

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

C farads	$p$ Micros de mercure	$p''$ Micros de mercure	Nombre d'étincelles	$V_1$ volts	$V_2$ volts	W joules	$\alpha$	R
$0,527 \times 10^{-6}$	2706	3064	1	6450	1300	10,50	0,132	0,053
	2865	3551	1	7050	1325	12,60	0,24	0,084
$0,880 \times 10^{-6}$	2709	3440	1	6450	1050	17,75	0,27	0,064
	3119	4208	1	7500	900	24,15	0,35	0,070

auteurs: à savoir que la différence de potentiel au moment où éclate l'étincelle n'est pas constante. Tout en prenant soin de se placer dans les mêmes conditions expérimentales, le potentiel disruptif varie dans des limites assez larges. Aussi avons-nous essayé de déterminer la variation du rendement chimique de l'étincelle en fonction de la tension initiale.

Le tableau X montre que plus le potentiel disruptif est élevé, plus l'énergie dissipée par l'étincelle augmente, malgré les variations irrégulières du potentiel résiduel des condensateurs. Le taux de dissociation et le rendement chimique de l'étincelle varient dans le même sens que la tension initiale.

*Influence de la pression initiale sur le rendement chimique de la première étincelle.*

Des expériences réalisées avec une capacité de  $0,527 \times 10^{-6}$  farad sous des pressions variables il résulte que pour des pressions comprises entre 1 et 10 mm. de mercure, le rendement chimique de la première étincelle est indépendant de la pression (fig. 9). Sa valeur est faible; il est égal à 0,055.

Aux pressions inférieures à 1 mm. de mercure, le régime dyssymétrique remplaçant par intermitence le «trait de feu», le rendement devient encore plus faible.

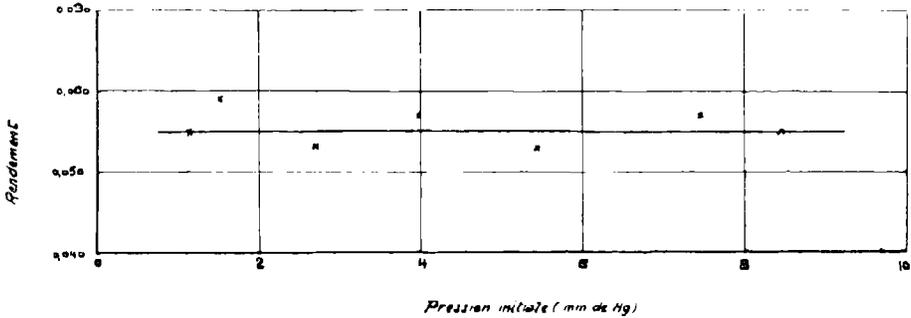


Fig. 9 - Influence de la pression initiale sur le rendement de la première étincelle

*Influence de la capacité sur le rendement de la première étincelle.*

Les résultats des expériences faites à partir de deux pressions initiales 2800  $\mu$  et 5500  $\mu$  avec des capacités variant entre  $0,527 \times 10^{-6}$  et  $5,898 \times 10^{-6}$  farads, sont portés sur la fig. 10. Lorsque la capacité, croît l'énergie électrique apportée au gaz augmente ainsi que la masse de gaz ammoniac décomposé. Mais l'énergie croissant beaucoup plus vite, le rendement décroît notablement et régulièrement lorsque la capacité croît.

*Rendement chimique des étincelles suivantes.*

La méthode expérimentale que nous employons ne nous permet pas de calculer le rendement chimique de chacune des étincelles successives d'une

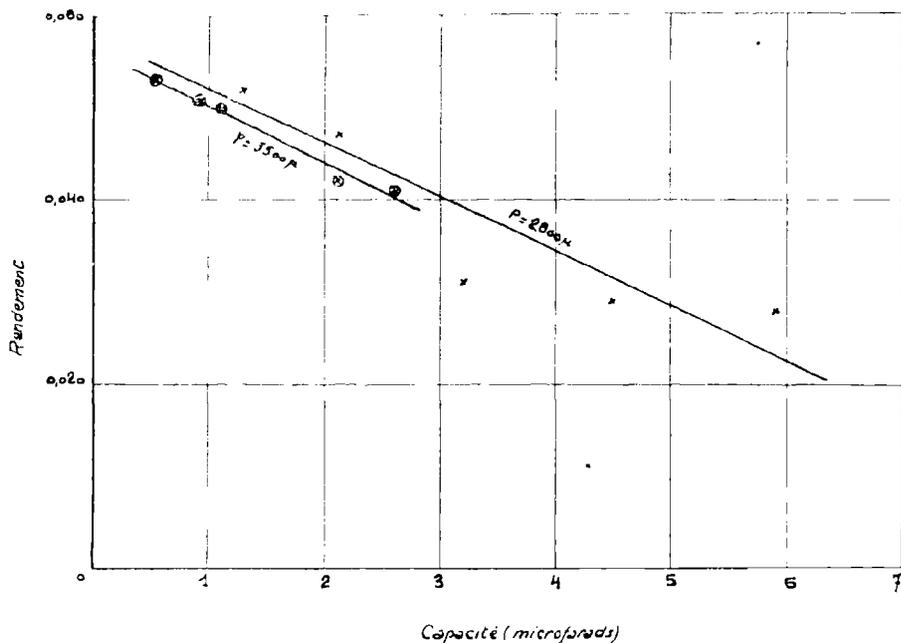


Fig. 10 - Influence de la capacité sur le rendement de la première étincelle

expérience, puisque, nous l'avons vu dans le premier chapitre de ce mémoire, la mesure de la pression finale exige une détente du gaz dans la jauge préalablement vidée. Nous pouvons quand même obtenir, par une série d'expériences effectuées dans les mêmes conditions initiales, le rendement chimique moyen des deux premières étincelles, des trois premières etc., et avoir ainsi des indications

suffisantes sur la progression de la dissociation du gaz ammoniac quand on fait éclater un nombre quelconque d'étincelles dans le tube-laboratoire.

Le rendement chimique moyen des deux premières étincelles, et même des trois premières est quelquefois légèrement supérieur à celui de la première étincelle. Celle-ci est pourtant la seule qui éclate dans une atmosphère d'ammoniac pur. La concentration en ammoniac diminuant quand le nombre d'étincelles augmente on pourrait s'attendre à ce que le rendement chimique moyen soit une fonction décroissante du nombre d'étincelles. Mais nous avons signalé plus haut que la tension disruptive de la seconde étincelle était parfois supérieure à celle de la première. Le rendement chimique est alors plus élevé puisqu'il est fonction du potentiel disruptif. La prédominance de l'une ou de l'autre de ces deux influences agissant en sens inverses - composition chimique du gaz et tension disruptive - peut expliquer les variations que nous avons observées dans le rendement chimique des premières étincelles.

Le rendement chimique décroît ensuite régulièrement au fur et à mesure que le nombre des étincelles augmente; les étincelles jaillissent en effet dans une atmosphère de moins en moins riche en ammoniac (fig. 11).

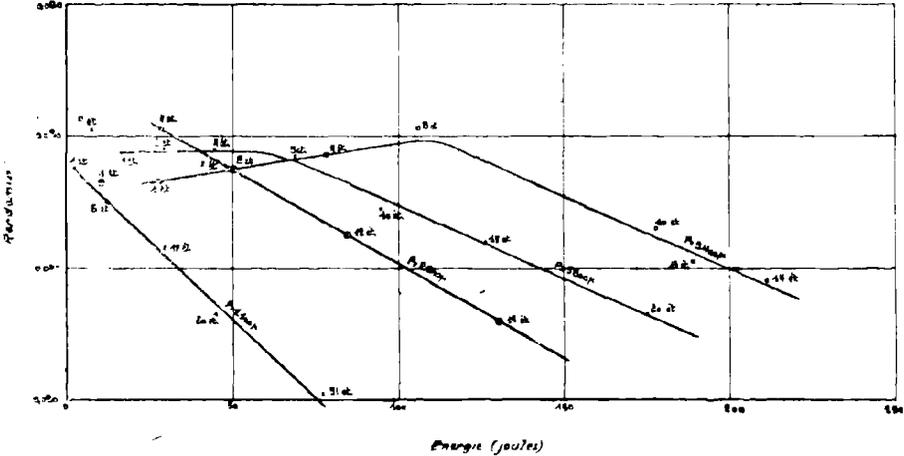
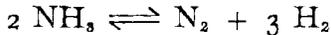


Fig. II - Influence de l'énergie sur le rendement chimique moyen des étincelles

### EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Appliquons la loi d'action de masse à l'équilibre



En utilisant les pressions partielles, évaluées en atmosphères, des différents composants de l'équilibre, nous définissons la fonction  $Kp$  :

$$(1) \quad Kp = \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}$$

qui ne dépend que de la température du système.

Pour chaque température la valeur de la fonction  $Kp$  peut se calculer par la formule donnée par Haber :

$$(2) \quad \log Kp = -\frac{4196,4}{T} + 5,018 \log T + 2,012 \times 10^{-4} T - 3,718 \times 10^{-5} T^2 - 4,20$$

dans laquelle  $T$  représente la température absolue.

Pour calculer le taux limite de dissociation de l'ammoniac à la température de l'étincelle et sous faible pression, l'emploi des pressions partielles ne convient pas très bien. En prenant comme variables les concentrations relatives des différents composants nous obtenons une nouvelle fonction  $Ka$  dépendant de la température et de la pression :

$$(3) \quad Ka = \frac{[N_2] [H_2]^3}{[NH_3]^2}$$

qui nous permettra de calculer facilement les taux limites de dissociation de l'ammoniac dans nos conditions expérimentales.

Dans le cas de l'ammoniac, si  $\alpha$  est le degré de dissociation, nous avons en partant d'une molécule d'ammoniac :

$1 - \alpha$  molécule d'ammoniac non dissocié

$\frac{\alpha}{2}$  molécule d'azote

$\frac{3\alpha}{2}$  molécule d'hydrogène

$1 + \alpha$  molécule au total,

et la fonction  $Ka$  a pour expression

$$(4) \quad Ka = \frac{27 \alpha^4}{16 (1 - \alpha)^2 (1 + \alpha)^2}$$

Si nous appelons  $P$  la pression totale du système, exprimée en atmosphères, et  $n$  la contraction de l'équation chimique (ici  $n = 2$ ), la relation entre

les deux fonctions  $Kp$  et  $Ka$  est :

$$(5) \quad Ka = \frac{Kp}{Pn}$$

En portant cette valeur de  $Ka$  dans l'équation (4) et posant  $\alpha^2 = \beta$  nous obtenons finalement :

$$(6) \quad \frac{16}{27} \frac{Kp}{P^2} (1 - 2\beta + \beta^2) - \beta^2 = 0$$

C'est cette équation (6) que nous avons employée pour calculer le taux limite de dissociation de l'ammoniac dans les conditions de température et de pression de nos expériences.

Pour une température apparente de l'étincelle de  $3300^\circ \text{K}$  (la température réelle obtenue sur le trajet de l'étincelle est vraisemblablement supérieure, mais l'erreur commise ainsi sur la température n'a que peu d'importance pour les renseignements que nous cherchons) et sous des pressions de 1100 à 5500 microns de mercure, nous arrivons par l'équation (6) à des taux de dissociation d'équilibre ne différent de l'unité que de quelques unités du cinquième ordre.

Les résultats de nos expériences sont donc bien en accord avec les lois de la thermodynamique. La précision de nos mesures ne nous a pas permis de déceler la très faible teneur en ammoniac en équilibre avec ses produits de dissociation.

---



## CHAPITRE VII

### SYNTHÈSE DU GAZ AMMONIAC SOUS L'INFLUENCE DES ÉTINCELLES ÉLECTRIQUES CONDENSÉES

---

La masse d'ammoniac engendré par l'action des étincelles électriques sur un mélange d'azote et d'hydrogène contenu dans un tube à électrodes internes maintenu à la température ordinaire, sous des pressions de l'ordre d'une dizaine de millimètres de mercure, n'est pas mesurable. Les pressions initiale et finale sont identiques, aux erreurs expérimentales près. C'est bien ce que nous avaient fait prévoir les expériences précédentes sur la décomposition du gaz ammoniac. En plongeant le tube-laboratoire dans de l'oxygène liquide, nous avons pu condenser au fur et à mesure de sa formation l'ammoniac sous forme de neige à tension de vapeur négligeable, et obtenir ainsi la combinaison totale du mélange initial d'azote et d'hydrogène.

A pression et à température constantes, la formation d'ammoniac à partir du mélange stœchiométrique  $N_2 + 3 H_2$  est accompagnée d'une diminu-

tion de volume : 4 volumes du mélange d'azote et d'hydrogène conduisent à 2 volumes d'ammoniac. Dans le cas où ce sont le volume et la température qui restent constants, la diminution de pression est précisément égale à la pression partielle de l'ammoniac formé. Le rapport du nombre de molécules d'ammoniac formé au nombre de molécules de gaz introduit dans le tube se calcule facilement à partir des pressions  $p$  et  $p''$  de la masse gazeuse avant et après traitement électrique, ces pressions étant mesurées lorsque le tube-laboratoire est à la température ambiante (19° C). Soit  $y$  le pourcentage d'ammoniac formé par rapport à ce que donnerait la combinaison de la totalité du gaz introduit :

$$y = 100 \frac{p - p''}{p}$$

Si l'on opère à la température de l'oxygène liquide, comme nous l'avons fait, l'ammoniac se condense complètement sans tension de vapeur appréciable et le second membre de la formule précédente ne représente plus le pourcentage d'ammoniac formé, mais celui du mélange d'azote et d'hydrogène combiné. Le pourcentage d'ammoniac engendré est alors :

$$y = \frac{100}{2} \times \frac{p - p''}{p}$$

Spécifions ici, que la pression initiale  $p$  aussi bien que la pression  $p'$  du gaz détendu ont été mesurées le tube-laboratoire étant à la température de l'oxygène liquide; la détermination du coeffi-

cient  $k$  (défini p. 22) se faisait dans les mêmes conditions.

Le poids  $P$  de l'ammoniac formé exprimé en milligrammes est donné par la formule :

$$P = \frac{V p y}{760000 \times 100} \times \frac{17031}{22400} \times \frac{273}{292}$$

La synthèse de l'ammoniac à partir de ses éléments étant une opération endothermique, nous ne pouvons parler de rendement énergétique de l'étincelle électrique. Pour chaque expérience nous avons alors calculé le poids d'ammoniac qui eut été obtenu dans les mêmes conditions expérimentales par une énergie électrique d'un kilojoule. C'est ce que nous avons appelé le rendement par kilojoule :

$$R_{kj} = \frac{P \times 1000}{W}$$

Nos premiers essais furent réalisés avec un tube de pyrex à électrodes de tungstène du type I (fig. 2). Le tube plongeait jusqu'aux trois quarts de sa hauteur dans de l'oxygène liquide. Par suite des coefficients de dilatation inégaux du métal de l'électrode, du fil de terre et du serre-fil les reliant, et de l'immersion dans un liquide isolant, le contact électrique était très imparfait. Dès les premières étincelles l'électrode et même le tube se brisaient. Des contacts au mercure ne nous ont pas donné de meilleurs résultats. Nous avons alors construit des tubes-laboratoires en forme de U, du type II (fig. 2), afin de n'immerger aucune électro-

TABLEAU XI

$p$	$p''$	Nombre d'étincelles	W joules	y %	P mg NH <sub>3</sub> formé	Rkj mgNH <sub>3</sub>	Potentiel disruptif moyen		Energie moyenne par étincelle	
							Début volts	Fin volts	Début joules	Fin joules
2143	1411	30	526	17,08	0,0458	0,0870	7200	5290	23,45	11,51
2070	1847	23	600	5,39	0,0141	0,0234	8710	6945	30,85	21,41
2034	1220	41	619	20,01	0,0505	0,0814	7220	5170	22,54	10,80
2098	1172	53	1284	22,07	0,0580	0,0449	8030	7675	27,86	24,19
2104	678	77	1847	33,89	0,0889	0,0476	7460	5450	24,78	11,77
2102	1112	106	2940	23,55	0,0616	0,0206	8470	7550	30,88	23,35

(1) Remarque 1 Tableau I

de dans l'oxygène liquide. Leur volume était toujours voisin de 1400 cm<sup>3</sup> et la distance des électrodes de tungstène toujours égale à 72 cm.

Malheureusement l'emploi de tels tubes en U possédant une branche de diamètre très petit (8 mm.) n'a pas été sans abaisser le rendement.

Les expériences relatées dans le tableau XI furent réalisées avec un tube du type III (fig. 2) à deux branches de 8 mm. de diamètre. Le rendement est ici toujours très faible et, de plus, irrégulier. Ces mauvais rendements s'expliquent par le fait que l'étincelle léchant les parois du tube détruit l'ammoniac solide qui les recouvre. Les tubes du type II donne certainement lieu à des faits analogues dans la branche étroite.

Lorsque l'on fait jaillir des étincelles électriques condensées dans le mélange stœchiométrique  $N_2 + 3 H_2$  contenu dans un tube à électrodes internes refroidi à la température de l'oxygène liquide, la pression diminue quand le nombre d'étincelles augmente, l'ammoniac se condensant au fur et à mesure de sa formation. Les étincelles ont une couleur rouge violacé. Le potentiel disruptif décroît quand la pression du gaz diminue.

#### *Influence de la pression*

Les pressions que nous avons étudiées s'échelonnent entre 0,6 et 6 millimètres de mercure. Le potentiel disruptif décroît en même temps que la

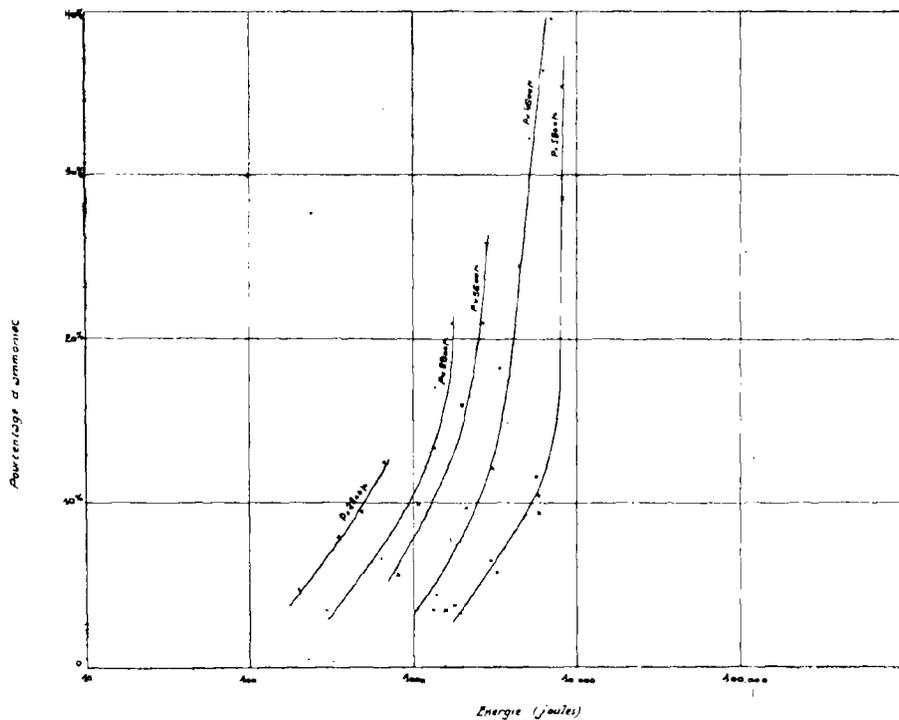


Fig. 12 - Synthèse de l'ammoniac à partir du mélange  $N_2 + 3 H_2$  ( $C = 0,527 \times 10^{-6}f$ )

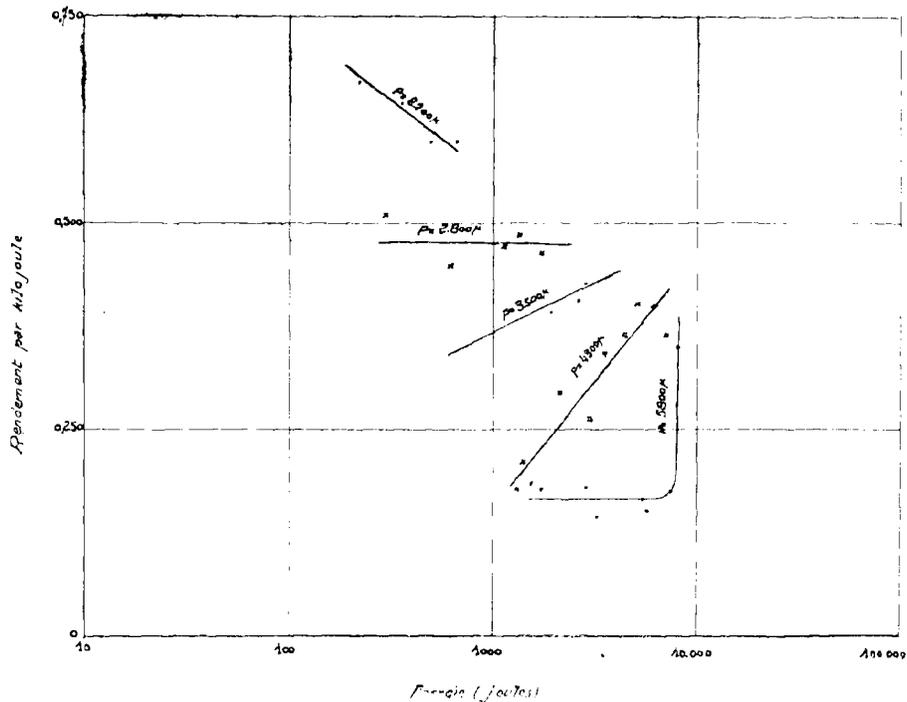


Fig. 13 - Influence de la pression initiale sur le rendement par kilojoule ( $C = 0,527 \times 10^{-6}f$ )

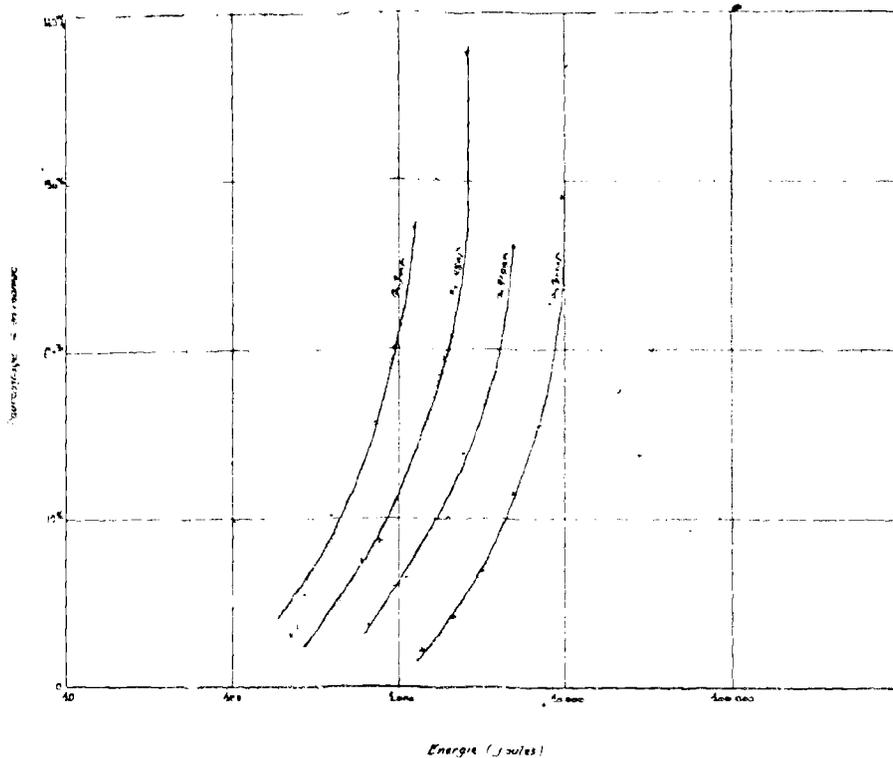


Fig. 14 - Synthèse de l'ammoniac à partir du mélange  $N_2 + 3 H_2$  ( $C = 1,858 \times 10^{-6}f$ )

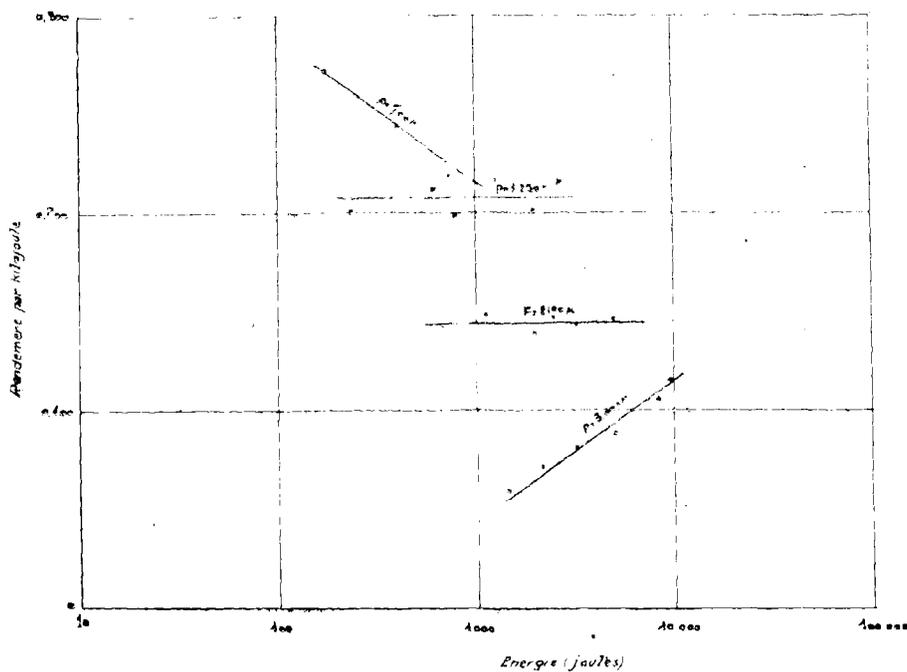


Fig. 15 - Influence de la pression initiale sur le rendement par kilojoule ( $C = 1,858 \times 10^{-6}f$ )

pression; mais nous avons constaté que sa variation est assez irrégulière, ce qui provoque une certaine dispersion des résultats.

Pour la représentation graphique nous avons choisi les coordonnées semi-logarithmiques. Nous avons rapporté, soit le pourcentage d'ammoniac  $\gamma$ , soit le rendement par kilojoule, inscrit en ordonnées, au logarithme des énergies électriques porté en abscisses.

Les fig. 12 et 13 sont relatives à une série d'expériences réalisées avec une capacité de  $0,527 \times 10^{-6}$  farad. Les fig. 14 et 15 résument une autre série d'expériences effectuées avec une capacité de  $1,858 \times 10^{-6}$  farad.

Le rendement par kilojoule est faible et diminue rapidement quand la pression augmente au delà d'une valeur d'autant plus élevée que la capacité est plus faible. Pour une capacité de  $0,527 \times 10^{-6}$  farad, le rendement décroît de 0,600 à 0,150 lorsque la pression croît de 2100 à 5800 microns de mercure. Pour une capacité de  $1,858 \times 10^{-6}$  farad, il décroît de 0,270 à 0,075 quand la pression passe de 600 à 3000 microns de mercure.

Dans le cas où le régime du «trait de feu» est bien établi, pour une capacité donnée et à partir d'une pression initiale donnée :

1°) le rendement par kilojoule est constant tout au long d'une expérience tant que la pression initiale reste voisine d'une certaine valeur d'autant plus élevée que la capacité est plus faible. Ce ren-

vement dépend sensiblement de la pression initiale. C'est là un résultat assez surprenant, même presque contradictoire, et pourtant bien établi.

2°) Quand on part de pressions plus élevées, le rendement par kilojoule croît au fur et à mesure que la réaction se poursuit, ce qui n'est pas étonnant puisque la pression diminue petit à petit.

3°) Quand on part de pressions plus faibles, le rendement décroît régulièrement au cours de chaque expérience; mais ceci tient à ce que le régime dyssymétrique se substitue petit à petit au «trait de feu», avec une fréquence sans cesse croissante; la décharge dyssymétrique ayant un rendement faible, le rendement global diminue.

### *Influence de la capacité*

Les rendements obtenus précédemment avec les deux capacités  $0,527 \times 10^{-6}$  farad et  $1,858 \times 10^{-6}$  farad nous permettent déjà de conclure qu'un accroissement de la capacité entraîne une diminution du rendement par kilojoule. Les expériences faites à partir d'une pression initiale de 2100 microns de mercure avec différentes capacités confirment cette conclusion. (fig. 16).

Pour le régime symétrique à «trait de feu» le rendement par kilojoule est indépendant de l'énergie totale fournie au système tout au moins jusqu'à combinaison de 50 % du mélange d'azote et d'hydrogène. Pour la capacité de  $0,440 \times 10^{-6}$  fa-

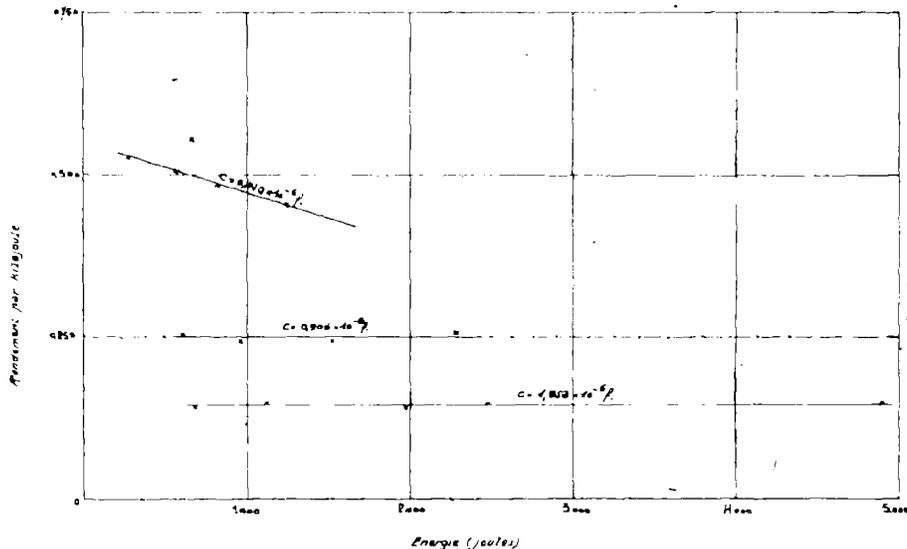


Fig. 16 - Influence de la capacité sur le rendement par kilojoule (pression initiale : 2100 microns de mercure)

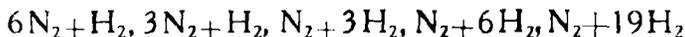
rad nous avons obtenu d'une façon intermittente les deux régimes symétrique et dyssymétrique. Le rendement par kilojoule, dans ce cas, décroît quand l'énergie électrique augmente.

Sous ces pressions faibles l'énergie nécessaire pour obtenir la formation d'environ 25% d'ammoniac n'étant relativement pas très grande, nous avons pris pour la représentation graphique les coordonnées métriques ordinaires.

*Influence des proportions relatives d'azote et d'hydrogène.*

Toutes les expériences relatives à cette étude ont été faites avec un condensateur d'une capacité de  $0,906 \times 10^{-6}$  farad et à partir d'une pression d'environ 2100 microns de mercure. Ces conditions expérimentales ont été choisies de façon à avoir un assez bon rendement, et à obtenir en même temps à coup sûr le régime du «trait de feu» et à le maintenir pendant une assez longue durée malgré l'abaissement de pression du mélange gazeux contenu dans le tube-laboratoire.

Nous avons étudié les mélanges suivants :



L'aspect des décharges électriques dépend de la composition du mélange gazeux. Pour le mélange stœchiométrique  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$  l'étincelle a constamment une couleur rouge violacé. Pour les mélanges surazotés l'étincelle devient d'autant plus bleue que la proportion d'azote est plus grande. Lorsque tout l'hydrogène a disparu, les étincelles continuant à jaillir, le tube-laboratoire s'illumine en jaune après le passage de chacune d'elles, de sorte que si la cadence des étincelles est assez vive (4 à 5 par seconde), il s'emplit d'une lueur persistante que chaque décharge ravive. Cette luminescence est dûe à l'activation de l'azote par les étincelles électriques. Pour les mélanges surhydrogé-

nés la couleur de l'étincelle vire au rose au fur et à mesure que la proportion d'hydrogène devient plus forte.

Au cours de ces essais nous avons pu faire quelques observations au sujet de la rigidité électrique des mélanges d'azote et d'hydrogène. La variation du potentiel disruptif, pour une même pression initiale et une même capacité, représente la variation de la rigidité électrique. Un excès d'azote par rapport au mélange stœchiométrique  $N_2 + 3 H_2$  a pour effet d'élever notablement la valeur du potentiel disruptif.

Ainsi pour une pression de 2100 microns de mercure et pour nos tubes-laboratoires, la tension explosive moyenne correspondant au mélange stœchiométrique est environ 7000 volts. Pour les mélanges  $3 N_2 + H_2$  et  $6 N_2 + H_2$  les tensions disruptives moyennes sont respectivement égales à 8900 et 10000 volts. Un excès d'hydrogène n'influe pas sur la rigidité électrique : le potentiel disruptif conserve la même valeur que celle correspondant au mélange  $N_2 + 3 H_2$ .

La loi d'action de masse indique que la composition la plus favorable pour la formation d'ammoniac par voie purement thermique est celle correspondant au mélange  $N_2 + 3 H_2$ . Mais une étude de l'influence de la composition du mélange d'azote et d'hydrogène sur la synthèse par décharge électrique méritait d'être entreprise car les phénomènes peuvent changer sous l'action d'autres

facteurs secondaires tels que la différence de rigidité électrique de l'azote et de l'hydrogène.

Nos expériences nous ont montré que le rendement par kilojoule est maximum pour le mélange stœchiométrique  $N_2 + 3 H_2$ . Un excès de l'un des deux composants entraîne une diminution du rendement, diminution d'autant plus forte que l'excès d'un des composants est plus grand (fig. 17). Toutefois un excès d'hydrogène est moins défavorable pour le rendement qu'un excès d'azote, ce qui peut s'expliquer ainsi : par suite de la grande rigidité de l'azote, le potentiel disruptif est plus élevé quand ce gaz est en excès; la déperdition d'énergie est alors plus grande car chaque étincelle correspond à une plus grande quantité d'énergie.

On peut remarquer en outre que, sauf dans le cas où l'on part du mélange  $N_2 + 3 H_2$ , la composition du mélange gazeux en expérience varie d'une étincelle à la suivante en s'éloignant de plus en plus de la composition stœchiométrique puisque l'azote et l'hydrogène disparaissent toujours dans le rapport d'une molécule du premier gaz à trois du second.

Les courbes de la figure 17 représentent, pour chacun des mélanges, la variation du rendement par kilojoule en fonction de l'énergie. Pour les mélanges surazotés le rendement décroît quand le nombre d'étincelles augmente tandis, que pour les mélanges surhydrogénés le rendement croît avec

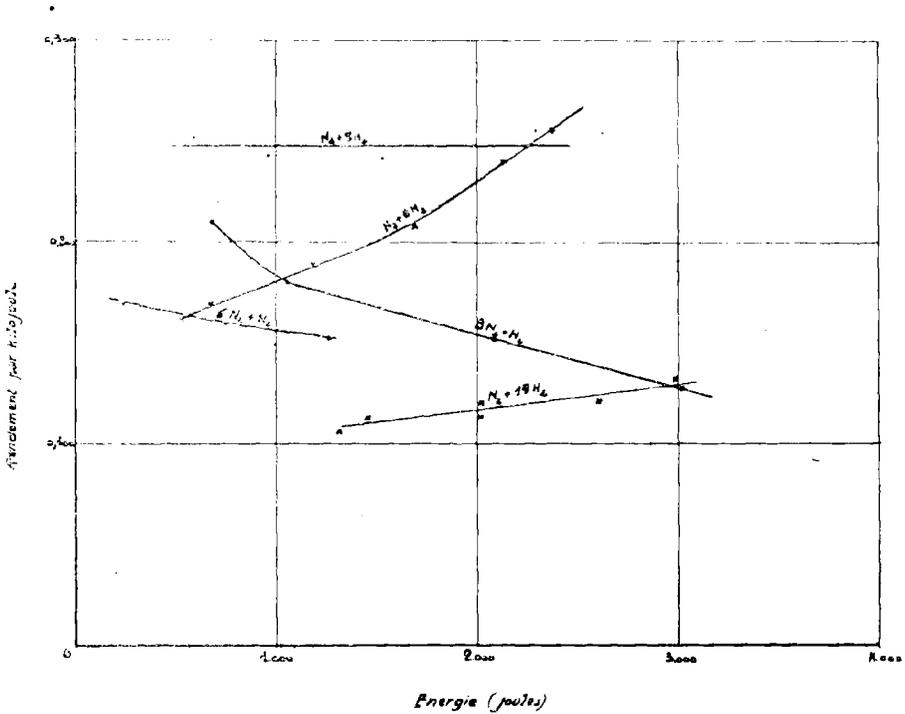


Fig. 17 - Influence des proportions relatives d'azote et d'hydrogène sur le rendement par kilojoule

l'énergie, ce qui s'explique très bien par les différences de rigidité de l'azote et de l'hydrogène.

#### *Influence de la nature des électrodes*

Au cours des expériences précédentes nous avons remarqué, pour la plupart des tubes-labora-

toires, que la surface de verre en regard des électrodes de tungstène se tapissait d'un enduit noirâtre. Cet enduit n'était autre qu'un dépôt de tungstène pulvérulent provenant de la vaporisation des électrodes lors du passage des étincelles. Dans l'exposé de nos recherches sur l'hydrogénation de l'oxyde de carbone nous avons signalé également le même phénomène : les tubes-laboratoires à électrodes de platine se recouvraient d'une couche assez abondante de platine brun et miroitant.

A priori on peut se demander si les vapeurs métalliques émises au moment où éclate l'étincelle n'exercent point une action catalytique. De nombreux travaux ont déjà été faits sur ce sujet, mais à des pressions beaucoup plus élevées que celles sous lesquelles nous avons travaillé, et également avec des plus petites distances entre électrodes. Afin de nous placer toujours dans des conditions expérimentales aussi identiques que possible, nous avons employé le même tube-laboratoire dont le volume était égal à 1830 centimètres cubes, la distance des électrodes 72 centimètres, et un même condensateur de capacité  $0,527 \times 10^{-6}$  farad.

Pour confectionner les électrodes nous prenions des cylindres de 2 millimètres de diamètre du métal étudié que nous forions suivant l'axe de manière à pouvoir coiffer complètement l'électrode support de tungstène. L'ensemble était martelé pour avoir une bonne adhérence et lui donner une

solidité suffisante. Toutes ces électrodes avaient 2,5 centimètres de longueur.

Nous avons ainsi comparé les rendements par kilojoule obtenus avec des électrodes de platine, de nickel, de tungstène et d'aluminium, sous des pressions initiales de 2800 et 4600 microns de Hg.

*Expériences à 2800 microns de Hg* — Des résultats obtenus et portés sur la figure 18, il résulte que le nickel donne les meilleurs rendements; puis viennent par rendement décroissant le platine et le tungstène. L'aluminium conduit à des rendements de l'ordre de ceux du tungstène, mais donne lieu à une assez grande dispersion.

*Expériences à 4.600 microns de Hg* - Le platine devient le métal le plus favorable. Les autres métaux donnent des rendements un peu inférieurs, sans qu'on puisse se permettre de les classer, ainsi que le montre les courbes de la figure 19.

Le rôle joué par les électrodes est donc minime dans l'action chimique de l'étincelle électrique condensée sur les gaz sous faible pression. Les rendements correspondants à différents métaux sont, toutes choses égales d'ailleurs, très voisins. Ce peu d'influence semble provenir du fait que les surfaces métalliques portées à l'incandescence par l'étincelle sont très petites. Elle jaillit, en effet, de l'extrémité de chaque électrode. Les vapeurs métalliques émises au sein du gaz, le long du trajet

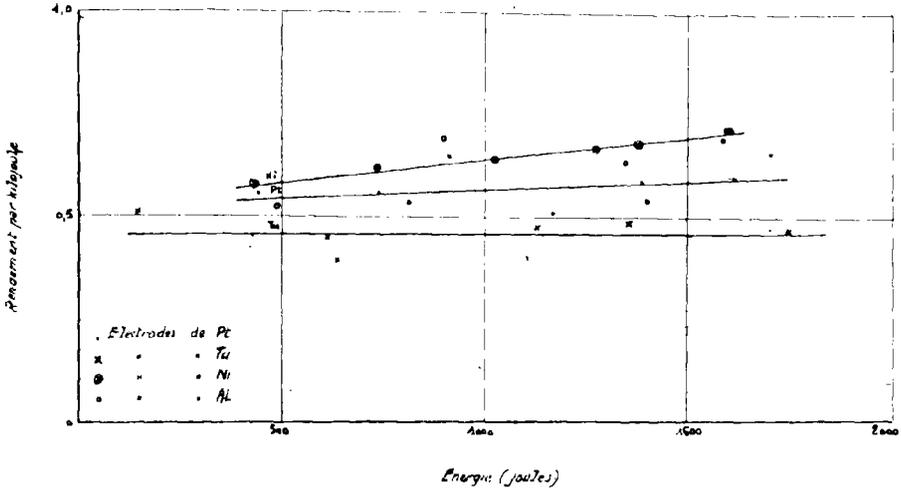


Fig. 18 - Influence de la nature des électrodes sur le rendement par kilojoule  
 $(p = 2.800 \mu - C = 0,527 \times 10^{-6} f)$

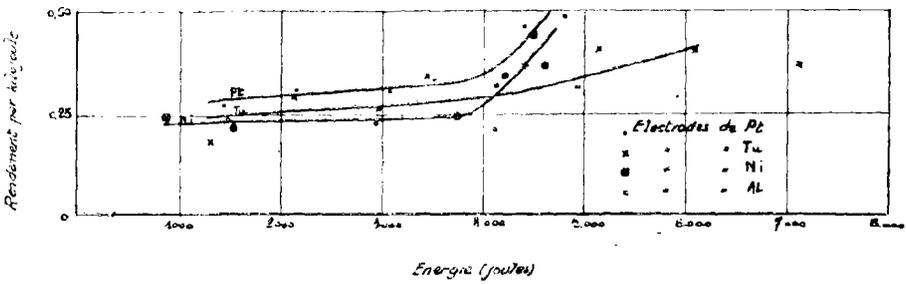


Fig. 19 - Influence de la nature des électrodes sur le rendement par kilojoule  
 $(p = 4.600 \mu - C = 0,527 \times 10^{-6} f)$

de l'étincelle sont donc très diluées, et leur action catalytique peut être considérée comme nulle.

#### INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Sous des pressions de quelques millimètres de mercure, l'azote et l'hydrogène se combinent sous l'action des étincelles condensées, mais la quantité d'ammoniac formée n'est pas mesurable. L'hydrogénation de l'azote devient notable et peut même être complète si l'on refroidit le tube-laboratoire à une température à laquelle l'ammoniac se condense sans tension de vapeur appréciable.

Lorsque nous avons étudié l'influence de la composition du mélange de synthèse nous avons toujours observé dans le cas des mélanges surazotés, après la consommation de la totalité de l'hydrogène, le phénomène de la post-luminescence de l'acte. Cette activation de l'azote a déjà fait l'objet de nombreux travaux, notamment ceux de R. J. Strutt (B. 24 a à d). D'autre part on sait que les décharges électriques provoquent la dissociation en atomes des molécules des corps tels que l'hydrogène et l'azote. Nous rappellerons en ce qui concerne la dissociation de la molécule d'hydrogène les travaux de Langmuir (B. 25) et ceux d'Isnardi (B. 26). Ces auteurs ont proposé pour le calcul du degré de dissociation  $\alpha$  de l'hydrogène moléculaire en atomes ( $H_2 \rightleftharpoons 2 H$ ) à la température absolue  $T$  et sous la pression  $p$  millimètres de mercure la formule :

$$\log \left( \frac{1}{x_2} - 1 \right) = \frac{90.000}{4,57 T} \log T + \log p - 1,07$$

Nous avons calculé à l'aide de cette formule le pourcentage des molécules d'hydrogène dissocié, c'est-à-dire la quantité 100  $x$ , à la température de 3.300° K et sous les pressions 5500 et 1100 microns de mercure. Les résultats sont les suivants :

$p$	100 $x$
5500 microns	92,5
1100 microns	98,5

Puisque, ainsi qu'on l'a vu précédemment, la température apparente de l'étincelle condensée est de l'ordre de 3300° K, la presque totalité de l'hydrogène se trouverait dissocié à l'état d'atomes pendant le court instant de la décharge.

La dissociation de l'azote n'a pas encore donné lieu à des mesures exactes; nous n'avons donc pu faire de calculs analogues; mais les mêmes auteurs ont estimé à 5% la dissociation de l'azote à 3500° C et sous la pression atmosphérique. Nous pouvons seulement assurer que dans le cas de pressions faibles cette proportion est beaucoup plus élevée.

Nous sommes donc conduit tout naturellement à envisager la formation de l'ammoniac non à partir des molécules d'azote et d'hydrogène, mais

à partir des atomes, hypothèse émise par Briner et ses élèves (B. 23).

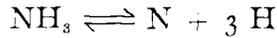
L'étincelle électrique condensée aurait donc pour action directe la dissociation des molécules d'azote et d'hydrogène en atomes; ces atomes se combindraient ensuite pour donner l'ammoniac dans les zones extérieures à l'étincelle, zones à température plus basse où l'ammoniac est plus stable, sa formation, comme toutes les synthèses à partir des atomes, étant exothermique.

Mais aux très hautes températures, et surtout quand il s'agit de décharges électriques, les formules d'équilibre telles qu'on les écrit d'ordinaire ne représentent plus très bien les phénomènes à cause de l'intervention d'autres facteurs dont nous ignorons les effets, souvent même la nature, et qui jouent cependant un rôle parfois considérable.

C'est ainsi que nous ne pouvons négliger l'action ionisante du champ électrique. Nous devrions tenir compte notamment des particules électrisées en mouvement dans le champ, des suppléments d'énergie cinétique qu'elles acquièrent, et des chocs entre ions et particules neutres. Des réactions que nous ignorons peuvent également avoir lieu entre les différentes sortes d'ions présents dans le système. Devant la complexité du problème des décharges électriques et le peu de renseignements précis que nous avons sur ce sujet, nous ne pou-

vons formuler des conclusions complètes et précises.

En ce qui concerne la réaction  $2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$  telle qu'elle évolue sous l'influence de l'étincelle condensée, nous pouvons conclure qu'elle est réversible, mais qu'à l'équilibre la concentration en ammoniac aux basses pressions est extrêmement faible; aux températures élevées de l'étincelle électrique condensée, seuls les atomes interviennent :





## RESUME

---

Bien qu'ayant déjà résumé les résultats de nos recherches dans diverses communications (B. 27 a à d) nous jugeons utile de les récapituler à la fin de ce mémoire :

Sous l'action des étincelles électriques condensées et sous faible pression (10 mm. de Hg au maximum) :

1°) L'hydrogène et l'oxyde de carbone donnent naissance à diverses réactions dont certaines sont équilibrées, et dont les produits principaux sont le gaz carbonique, l'acétylène et l'eau. Un refroidissement énergique et une forte dépense d'énergie sont nécessaires pour l'hydrogénation complète de l'oxyde de carbone; sinon, les réactions cessent pratiquement de progresser dès que se sont formés de très petites quantités de gaz carbonique, d'acétylène et d'eau.

La proportion d'hydrogène entrant en réaction et le rapport

nombre de mol. de  $C_2H_2$  formé

nombre de mol. de  $CO_2$  formé

varient dans le même sens que la concentration en hydrogène dans le mélange d'oxyde de carbone et

hydrogène introduit dans le tube-laboratoire.

Les rapports  $\frac{\text{volume d'H disparu}}{\text{volume de CO disparu}}$

et  $\frac{\text{nombre de mol. de C}_2\text{H}_2 \text{ formé}}{\text{nombre de mol. de CO}_2 \text{ formé}}$

ainsi que l'énergie électrique à fournir au mélange gazeux en expérience, croissent avec la pression.

La capacité des condensateurs du circuit de décharge n'influe pas sur la marche des réactions.

2°) Le gaz ammoniac se dissocie totalement. Le rendement chimique de l'étincelle, dans une certaine mesure indépendant de la pression, croît quand la capacité décroît.

3°) Les mélanges d'azote et d'hydrogène ne conduisent à la formation que de traces d'ammoniac si le tube-laboratoire reste tout entier à la température ambiante : cela est la conséquence de l'établissement d'un équilibre.

Si l'on condense l'ammoniac au fur et à mesure de sa formation :

a) la synthèse se poursuit jusqu'à ce que la totalité de l'un des constituants ait été consommée.

b) le rendement par kilojoule de l'étincelle décroît quand la pression initiale augmente au delà d'une limite qui dépend de la capacité du condensateur.

c) le rendement par kilojoule de l'étincelle décroît quand la pression augmente.

d) le rendement maximum par kilojoule est obtenu avec le mélange stœchiométrique  $N_2 + 3 H_2$ .

e) l'influence de la nature des électrodes sur le rendement par kilojoule de l'étincelle est faible.

La dissociation en atomes des molécules d'hydrogène et d'azote semble très avancée dans le volume balayé par la décharge; ces atomes paraissent jouer un rôle prépondérant dans la formation d'ammoniac.

---



## BIBLIOGRAPHIE

---

- (1) a) P. Jolibois, C. R. Acad. Sc. **181**, 1925, p. 608.  
b) P. Jolibois, H. Lefebvre, P. Montagne, C. R. Acad. Sc. **182**, 1926, p. 1026 et 1145; **183**, 1926, p. 784; **184**, 1927, p. 522; **186**, 1928, p. 948 et 1119.  
c) P. Jolibois et P. Montagne, C. R. Acad. Sc. **184**, 1927, p. 323.  
d) P. Montagne, C. R. Acad. Sc. **194**, 1932, p. 1190.
- (2) H. Lefebvre, Thèse Lille 1931 (insérée aux Ann. Comb. Liq. 6. 1931).
- (3) P. Montagne, Thèse Paris 1934.
- (4) a) P. Jolibois C. R. Acad. Sc. **199**, 1934, p. 53  
b) P. Jolibois, C. R. Acad. Sc. **200**, 1935, p. 651.
- (5) Ogier, Analyse des gaz (Encyclopédie Chimique de Frémy, t IV, Paris, Dunod 1885).
- (6) Lebeau et Damiens, C. R. Acad. Sc. **156**, 1913, p. 144, 325, 554.

- (7) Lebeau et Damiens, *Ann. Chimie*, (9), **8**, 1917, p. 221.
- (8) Lebeau et Ch. Bedel, *C. R. Acad. Sc.* **179**, 1924, p. 108.
- (9) Fr. Fischer et Kürt Peters, *Brennstoff Chemie*, **12**, 1931, p. 268.
- (10) Losanitsch, *Berichte dtsh. chem. Ges.* **44**, 1911, p. 312.
- (11) Eisenhut et Conrad, *Z. f. Elektrochemie*, **36**, 1930, p. 654.
- (12) Ramsay et Young, *J. Chem. Soc.* **45**, 1884, p. 88.
- (13) Perman et Atkinson, *Proc. Roy. Soc.* **74**, 1904, p. 1104.
- (14) Perman, *Proc. Roy. Soc.* **76**, 1905, p. 167.
- (15) White et Melville, *J. Am. Chem. Soc.* **27**, 1905, p. 373.
- (16) Haber et Van Oordt, *Z. f. anorg. Chem.*, **44**, 1905, p. 341.
- (17) Nernst, *Z. f. Elektrochemie*, **13**, 1907, p. 521.
- (18) a) E. B. Maxted, *J. Chem. Soc.* **113**, 1918, p. 386.  
b) E. B. Maxted, *J. Soc. Ch. Ind.* **37**, 1918, p. 232.

- (19) Morren, C. R. Acad. Sc. **48**, 1859, p. 342.
- (20) Sainte Claire Deville, C. R. Acad. Sc. **60**, 1865, p. 317.
- (21) a) Berthelot, Bull. Soc. Chim. **26**, 1876, p. 101.
- b) Berthelot, Ann. Chimie et Physique, (5), **21**, 1880, p. 385.
- (22) De Hemptinne, Bull. Acad. Roy. de Belgique, 1902, p. 28.
- (23) a) Briner et E. Mettler, C.R. Acad. Sc. **144**, 1907, p. 694.
- b) Briner et E. Mettler, J. Chim. Phys. **6**, 1908, p. 137.
- c) Briner et J. Kahn, J. Ch. Phys. **12**, 1914, p. 534.
- d) Briner et Haggenmacher, Arch. Sc. Phys. Nat. Genève **43**, 1917, p. 423.
- e) Briner et Baerfuss, J. Ch. Phys. **17**, 1919, p. 71.
- (24) a) R. J. Strutt, Proc. of the Roy. Soc. of London, **85A**, 1911, p. 219; **86 A**, 1912, p. 56 et 262; **87 A**, 1912, p. 179; **88 A**, 1913, p. 539; **91 A**, 1915, p. 303.
- b) R. J. Strutt, Proc. of the Roy. Soc. of London, **85 A**, 1911, p. 533.

- c) R. J. Strutt, Proc. of the Roy. Soc. of London, **92 A**, 1916, p. 438.
  - d) R. J. Strutt, Proc. of the Roy. Soc. of London, **93 A**, 1917, p. 254.
  - (25) Langmuir, J. amer. chem. Soc. **37**, 1915, p. 1417.
  - (26) Isnardi, Z. f. Elektrochemie **21**, 1915, p. 405.
  - (27) a) H. Lefebvre et M. Van Overbèke, Bull. Soc. Chim. (4) **53**, 1933, p. 661.  
b) Loc. cit. p. 855.
  - c) H. Lefebvre et M. Van Overbèke, Congrès de Chimie Industrielle, Lille 1933, Chim. et Ind., N° spécial Avril 1934.
  - d) H. Lefebvre et M. Van Overbèke, C. R. Acad. Sc. **198**, p. 736, 1934.
-

## TABLE DES FIGURES

---

		Pages
1	Appareil d'étude des gaz . . . . .	15
2	Tubes-laboratoires . . . . .	19
3	Montage électrique . . . . .	24
4	Montage du piège à condensation . . . . .	42
5	Mélange CO + 4 H <sub>2</sub> - Abaissement relatif de pression en fonction de l'énergie (C = 2,5 × 10 <sup>-6</sup> f) . . . . .	48
6	Mélange CO + H <sub>2</sub> - Abaissement relatif de pression en fonction de l'énergie (C = 2,5 × 10 <sup>-6</sup> f) . . . . .	54
7	Mélange 4 CO + H <sub>2</sub> - Abaissement relatif de pression en fonction de l'énergie (C = 2,5 × 10 <sup>-6</sup> f) . . . . .	56
8	<u>Dissociation de NH<sub>3</sub></u> (C = 0,527 × 10 <sup>-6</sup> f) . . . . .	77
9	Influence de la pression initiale sur le rendement de la première étincelle . . . . .	82
10	Influence de la capacité sur le rendement de la première étincelle . . . . .	83
11	Influence de l'énergie sur le rendement chimique moyen des étincelles . . . . .	85

12	Synthèse de l'ammoniac à partir de $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ ( $C = 0,527 \times 10^{-6}f$ ).....	94
13	Influence de la pression initiale sur le rendement par kilojoule ( $C = 0,527 \times 10^{-6}f$ ) ....	94
14	Synthèse de l'ammoniac à partir du mé- lange $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ ( $C = 1,885 \times 10^{-6}f$ )..	95
15	Influence de la pression initiale sur le rendement par kilojoule ( $C = 1,858 \times 10^{-6}f$ ) ....	95
16	Influence de la capacité sur le rendement par kilojoule .....	98
17	Influence des proportions relatives d'a- zote et d'hydrogène sur le rendement par kilojoule .....	102
18	Influence de la nature des électrodes sur le rendement par kilojoule ( $p = 2800 \mu$ , $C = 0,527 \times 10^{-6}f$ ).....	105
19	Influence de la nature des électrodes sur le rendement par kilojoule ( $p = 4600 \mu$ , $C = 0,527 \times 10^{-6}f$ ).....	105

---

## TABLE DES MATIÈRES

---

	Pages
Introduction .....	9
Chapitre I - Appareils	
I - Appareils et méthode d'étude des gaz	
Description de l'appareil .....	13
Introduction des gaz dans l'appareil ....	17
Extraction des gaz .....	18
Tubes-laboratoires .....	18
Détermination du volume de différentes parties de l'appareil .....	20
Marche d'une expérience .....	21
II - Appareils électriques	
Circuit de charge des condensateurs....	23
Mesures électriques .....	26
Chapitres II - Préparation et Analyse des gaz	
Préparation des gaz .....	29
Analyse des gaz .....	30
Lecture des volumes et calculs d'analyse	32
Chapitre III - Action chimique de l'étincelle électrique condensée sur des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène .....	37
I Expériences avec tube-laboratoire maintenu pendant les décharges à la température ambiante .....	40

II Expériences avec piège refroidi par l'oxygène liquide .....	47
A - Étude du mélange $\text{CO} + 4 \text{H}_2$ .....	47
B - Étude du mélange $\text{CO} + \text{H}_2$ .....	52
C - Étude du mélange $4 \text{CO} + \text{H}_2$ .....	55
D - Influence de la capacité .....	60
Chapitre IV - Historique des travaux antérieurs aux nôtres. Interprétation des résultats.	
Étincelle électrique .....	63
Effluve .....	64
Température apparente de l'étincelle ..	64
Explication des résultats .....	65
Chapitre V - Historique des travaux effectués sur la dissociation et la synthèse de l'ammoniac par voie thermique et par voie électrique.	
Dissociation et synthèse du gaz ammoniac par voie thermique .....	69
Dissociation et synthèse du gaz ammoniac par voie électrique .....	71
Chapitre VI - Dissociation du gaz ammoniac sous l'influence des étincelles électriques condensées.	
Description du phénomène .....	76
Rendement chimique de l'étincelle .....	78
Influence de la tension initiale sur le rendement chimique de la première étincelle ..	79
Influence de la pression initiale sur le rendement chimique de la première étincelle ..	81

Influence de la capacité sur le rendement de la première étincelle .....	82
Rendement chimique des étincelles suivantes .....	82
Equilibre thermodynamique .....	85
Chapitre VII - Synthèse du gaz ammoniac sous l'influence des étincelles électriques condensées.	
Influence de la pression .....	93
Influence de la capacité .....	97
Influence des proportions relatives d'azote et d'hydrogène .....	99
Influence de la nature des électrodes ....	102
Interprétation des résultats .....	106
Résumé .....	111
Bibliographie .....	115
Table des figures .....	119
Table des matières .....	121

---



SECONDE THESE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA  
FACULTÉ

---

MESURES PHOTOMÉTRIQUES PAR  
L'INTERMÉDIAIRE DES ÉMULSIONS  
PHOTOGRAPHIQUES

SPECTROPHOTOMÉTRIE  
PHOTOGRAPHIQUE

---

Vu et approuvé :  
Lille, le 10 Septembre 1939  
Le DOYEN de la FACULTÉ des SCIENCES  
A. MAIGÉ

Vu et permis d'imprimer :  
Lille, le 10 Septembre 1939  
Le RECTEUR de l'ACADÉMIE DE LILLE  
G. HARDY