

130. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques XXXII. Rectifications à apporter aux déterminations, par la méthode oscillographique, des rendements énergétiques des synthèses chimiques au moyen de l'arc à haute fréquence; emploi de méthodes photométrique et calorimétrique

par E. Briner, H. Höfer et J. J. Kundig.

(7 V 47)

Dans toute une série de mémoires publiés antérieurement dans ce journal¹⁾, on a indiqué des rendements énergétiques de production de différents corps (spécialement de l'oxyde d'azote et d'acide cyanhydrique), tels qu'ils ont été obtenus au moyen de l'arc alimenté par des courants de fréquence croissante, allant de 50 cycles/sec. à 10⁷ cycles/sec.²⁾

Aux basses et moyennes fréquences, on dispose, pour les déterminations de la puissance de l'arc, d'instruments, utilisés couramment pour les mesures électriques, notamment le wattmètre; les résultats obtenus sont suffisamment exacts pour permettre d'en tirer, comme on l'a fait dans les publications de ce laboratoire, quelques déductions théoriques ou pratiques concernant l'action chimique de l'arc électrique. Mais il n'en est plus de même lorsque l'arc est alimenté par des courants de fréquence élevée, pour lesquels les mesures de puissance sont réputées difficiles. Dans ce cas, les puissances mises en œuvre dans l'arc, données indispensables pour le calcul des rendements, avaient alors été déterminées par un procédé basé sur l'emploi de l'oscillographe cathodique³⁾. Or, au cours de recherches faites ces dernières années sur le sujet, nous avons constaté que la méthode oscillographique pouvait comporter de graves causes d'erreur, telle qu'elle avait été utilisée aux fréquences élevées. C'est ainsi que la mesure de l'intensité au moyen d'instruments thermiques, celle de la tension et du facteur de puissance au moyen de l'oscillographe, nécessitent la mise à la terre d'un des points du circuit et une adaptation judicieuse de la valeur du condensateur dit «diviseur de tension»⁴⁾.

¹⁾ Les principaux seront cités plus loin.

²⁾ Dans la suite, la désignation cycles/sec. accompagnant le terme fréquence sera sous-entendue.

³⁾ On trouvera des descriptions plus ou moins détaillées de cette méthode dans les publications suivantes: *B. Siegrist*, thèse, Genève 1936 et *J. Desbaillets*, thèse, Genève 1938 et des exposés plus sommaires dans *B. Siegrist, Ch. Wakker et E. Briner*, *Helv.* **19**, 287 (1936) et *E. Briner, J. Desbaillets et H. Paillard*, *Helv.* **21**, 115 (1938).

⁴⁾ Ce point n'a pas été suffisamment précisé dans certaines des études précédentes; voir pour la signification et l'utilité du diviseur de tension les descriptions, dans les mémoires susmentionnés, de l'appareillage et des méthodes de travail.

Après ces constatations, nous avons jugé nécessaire d'avoir recours à d'autres méthodes de mesure des puissances de l'arc, afin de pouvoir soumettre à un contrôle certaines des valeurs obtenues, en haute fréquence, à l'aide de la méthode oscillographique.

Nous avons tout d'abord mis au point une méthode photométrique; mais celle-ci ne s'est pas montrée utilisable aux fréquences supérieures à 10^6 . Nous nous sommes adressés alors à des procédés calorimétriques qui, tels que nous les avons établis, ont pu être employés jusqu'à et y compris la fréquence 10^7 ; c'est d'ailleurs pour ce domaine de fréquences qu'il s'agissait tout spécialement de disposer d'une méthode de mesure autre que la méthode oscillographique. Malheureusement, les procédés calorimétriques ne fournissent d'indications que sur la puissance de l'arc; l'intensité et la tension et, par conséquent, le facteur de puissance échappent donc aux mesures.

Dans la partie expérimentale, nous reviendrons en les précisant sur les réserves qu'il y a lieu de faire concernant l'emploi des méthodes oscillographiques et sur les conditions à réaliser pour éviter de trop fortes erreurs dans cet emploi; nous décrirons les méthodes photométrique et calorimétrique auxquelles nous avons eu recours, et nous en comparerons les résultats avec ceux que nous a donnés la méthode oscillographique.

Au sujet de la méthode photométrique, on relèvera que les rendements énergétiques de production de l'oxyde d'azote, déterminés en appliquant cette méthode aux opérations faites à la fréquence 10^6 , sont du même ordre et varient dans le même sens que ceux qui ont été mesurés précédemment, pour cette même fréquence, à l'aide de la méthode oscillographique.

Pour la fréquence 10^7 , la méthode calorimétrique utilisée aux puissances pas trop faibles et la méthode oscillographique, appliquée dans les conditions requises, donnent des résultats relativement concordants. En outre, toujours dans le domaine des puissances où les contrôles calorimétriques ont été possibles, diverses constatations faites ont été de nature à nous renseigner sur le sens dans lequel les rendements énergétiques varient lorsqu'on abaisse les puissances.

Pour préciser les caractères de cette évolution — ce qui est important pour la connaissance des phénomènes — il y a lieu de rappeler qu'en ce qui concerne l'action chimique de l'arc deux régimes sont à considérer: 1^o un régime de forte intensité, associée à des tensions relativement faibles et à des puissances relativement élevées; c'est le régime d'arc proprement dit; 2^o un régime de faible intensité, associée à de fortes tensions et à des puissances moins élevées¹).

¹) Dans divers mémoires précédents, nous avons proposé de désigner ce deuxième régime du nom de régime d'effluves ou d'étincelles-effluves; mais étant donné le passage continu d'un régime à l'autre, et pour ne pas prêter à équivoque, nous croyons préférable de baser la distinction des 2 régimes sur les valeurs de l'intensité. Voir les publications citées au début et en outre *E. Briner*, Bl. [5], 4, 1325 (1937) où l'on trouvera la littérature concernant ce sujet.

Au point de vue du mécanisme de l'action chimique de la décharge électrique, ces deux régimes se différencient par le fait que dans le deuxième régime, la part qui, dans les synthèses, revient aux actions électroniques¹⁾ — elles sont dues aux collisions activantes entre les molécules et les électrons ou ions fortement accélérés par les potentiels élevés — est plus grande que dans le régime d'arc où ce sont les actions thermiques qui dominent. Des constatations semblables ont été faites dans nos mesures portant sur les basses fréquences. Cependant, des améliorations de rendement réalisées lorsqu'on passe du régime d'arc proprement dit au régime de faibles intensités sont plus marquées en haute fréquence en conformité avec ce qui a été indiqué dans les travaux précédents. Mais, en raison des causes d'erreur de la méthode oscillographique, les valeurs notables des accroissements de rendement qui, dans plusieurs des séries précédentes d'essais ont été enregistrées au fur et à mesure que les intensités décroissent à la fréquence de 10^7 , deviennent de plus en plus aléatoires²⁾.

On trouvera plus loin, dans la partie expérimentale, d'autres indications sur les caractéristiques de ces deux régimes. Nous relèverons notamment les résultats trouvés en opérant à un régime mixte, réalisé par un réglage spécial de l'oscillateur. Nous exposerons en outre quelques considérations sur la nature du facteur de puissance de l'arc alimenté par un courant alternatif aux différentes fréquences; car, dans nos expériences, la nature et la valeur de ce facteur de puissance, se rattachent, dans une certaine mesure, au régime de l'arc et aux effets chimiques produits par ce dernier.

Au sujet des applications, à une échelle industrielle, de l'arc à haute fréquence pour les synthèses chimiques, il y a lieu de noter, à la suite de nos diverses expériences récentes, qu'il ne se présente pas sous un aspect aussi favorable que nous l'avions espéré.

D'une part, en effet, les rendements énergétiques sont diminués du fait que l'on ne retrouve sur l'arc qu'une partie plus ou moins réduite de la puissance fournie à l'oscillateur; et d'autre part, comme on l'a souligné, le régime plus particulièrement favorable aux syn-

¹⁾ Voir la note 1, p. 1006.

²⁾ C'est le cas notamment pour la synthèse d' HNO_3 (voir notamment *E. Briner, B. Siegrist et H. Paillard*, Helv. **19**, 1074 (1936) et *E. Briner, J. Desbaillets, F. Richard et H. Paillard*, Helv. **22**, 1096 (1939)). Il en est de même des rendements mesurés au moyen de la méthode oscillographique dans les synthèses de l'acide cyanhydrique (voir notamment *E. Briner, J. Desbaillets et H. Paillard*, Helv. **21**, 115 (1938); *E. Briner, H. Höfer*, Helv. **23**, 826 et 1054 (1940) et *E. Briner, H. Höfer*, Helv. **24**, 188 (1941)); dans les synthèses de l'acétylène (voir notamment *E. Briner, J. P. Jacob et J. Desbaillets*, Helv. **21**, 1570 (1938) et *E. Briner, J. D. de Wera et J. P. Jacob*, Helv. **24**, 1010 (1941)); dans la synthèse d' NH_3 , *E. Briner et J. Desbaillets*, Helv. **21**, 478 (1938) et pour la production de l'ozone au moyen de l'arc, *E. Briner, J. Desbaillets et H. Höfer*, Helv. **23**, 323 (1940).

thèses chimiques est un régime de puissance relativement faible, ce qui n'est pas un avantage technique.

Cependant des essais semi-industriels, auxquels il a été fait allusion dans un mémoire précédent¹⁾, auraient conduit à des rendements de l'ordre de 200 gr. d' HNO_3 au kWh. Dans le four d'une puissance de quelques kW, utilisé pour ces essais effectués à des fréquences un peu supérieures à 10^7 , l'arc jaillissait, entre des électrodes verticales, avec une très grande régularité malgré la vitesse extrêmement élevée de passage des gaz. Cette régularité était due à l'influence stabilisante, maintes fois relevée dans les travaux cités plus haut, de la haute fréquence; intervenait aussi comme condition favorable la circulation sur l'arc des gaz en dépression, dont l'avantage, en de certains cas, a également été mentionné dans plusieurs mémoires antérieurs.

Ainsi, des conclusions définitives concernant la valeur pratique des améliorations que l'on peut réaliser en faisant appel aux fréquences élevées pour les synthèses chimiques opérées au moyen de l'arc électrique, ne pourront être énoncées qu'après de nouveaux travaux, effectués à une échelle de puissance plus étendue, et conduisant à des résultats plus significatifs.

Toutefois, sans aller jusqu'aux fréquences élevées, qui entraînent les inconvénients relevés plus haut, il est possible d'obtenir des améliorations de rendement intéressantes en alimentant l'arc avec des courants alternatifs de fréquences modérées, tels qu'ils peuvent être produits à l'aide d'alternateurs²⁾.

Partie expérimentale.

Méthode photométrique.

Nous décrivons ci-après sommairement³⁾ la méthode qui a été mise au point pour le contrôle des puissances mesurées au moyen des procédés oscillographiques; pour des raisons qui seront indiquées plus loin, la méthode n'a pu être utilisée que pour des fréquences ne dépassant pas 10^6 . Elle comprend les déterminations des grandeurs suivantes: l'intensité i , la tension e et le facteur de puissance k , dont le produit eik donne la puissance réelle mise en jeu dans l'arc.

Pour la production du courant à la fréquence 10^6 , nous nous sommes servis de l'oscillateur décrit dans les publications citées plus haut.

¹⁾ *E. Briner, J. Desbaillets, F. Richard et H. Paillard*, loc. cit., où il est fait mention des essais entrepris par la Société hydro-électrique Aigueblette-Bourget, dont les procédés ont fait l'objet des brevets français Nos 828113 et 840913. — Un journal de vulgarisation a signalé récemment (*La Radio pour Tous*) des rendements élevés de production de l'oxyde d'azote atteints au moyen d'arcs à haute fréquence, à des puissances de l'ordre de 40 kW; mais n'ayant pu obtenir jusqu'à présent, de renseignements plus précis sur ces essais, nous donnons cette indication sous toutes réserves.

²⁾ Cf. *Ch. Wakker et E. Briner*, *Helv.* **19**, 320 (1936), où l'on indique des améliorations de l'ordre de 40% dans les rendements de production de HNO_3 lorsqu'on passe de la fréquence 50 à la fréquence 1800.

³⁾ Voir pour plus de détails la thèse de *J. J. Kundig*, Genève 1944.

Mesure de l'intensité: Nous avons utilisé un milliampèremètre à thermocouple du type souvent employé dans les précédentes recherches.

Mesure de la tension: Cette mesure a été effectuée au moyen d'un voltmètre à tubes diodes que nous avons fait établir spécialement¹⁾ à cet effet. Cet instrument a été étalonné à la fréquence du réseau et vérifié à la fréquence 10^6 de la façon suivante: on l'a connecté aux bornes extrêmes de deux lampes à incandescence tubulaires montées en série qui constituent une résistance de réactance négligeable à la fréquence considérée; ces lampes ont été placées à une distance convenable d'un photomètre à cellule photo-électrique et l'on a noté les valeurs indiquées par le voltmètre et le photomètre. On a monté ensuite, sans les déplacer par rapport au photomètre, les lampes de la même façon aux bornes d'une tension basse fréquence réglable et mesurable au moyen d'un voltmètre ordinaire et l'on a ajusté la tension de manière que ce dernier indique la même valeur que lors de la première lecture. La tension basse fréquence s'est trouvée concorder d'une manière satisfaisante avec la tension mesurée en haute fréquence²⁾.

*Mesure du facteur de puissance*³⁾: Ce facteur a été déterminé une fois pour toutes de la manière suivante:

a) Une première mesure a été faite sur le four à l'arc en notant d'une part la tension et l'intensité — dont le produit donne la puissance apparente — et d'autre part, l'intensité du courant anodique de l'oscillateur.

b) Le four a été remplacé par des lampes à incandescence du type mentionné plus haut, et l'on a rétabli le courant anodique de l'oscillateur à la valeur notée dans la première mesure sans modifier le couplage des selfs. Le nombre de lampes montées en série a été déterminé de façon que la tension totale soit approximativement égale à la tension aux bornes du four telle qu'elle a été mesurée auparavant. Ainsi, à égalité de courant anodique, la puissance absorbée par les lampes est égale à la puissance réelle absorbée par le four lors de la première mesure.

c) La puissance absorbée par les lampes a été déterminée au moyen du photomètre et d'un étalonnage en basse fréquence (voir plus haut). Le facteur de puissance s'obtient en faisant le quotient de la puissance réelle à la puissance apparente. Il a été trouvé égal à $0,95 \pm 0,05$ pour les conditions de nos opérations. Il convient à ce sujet de noter que les courbes de tension et d'intensité⁴⁾ se rapprochant sensiblement d'une sinusoïde, on peut attribuer pour la fréquence 10^6 au facteur de puissance la signification d'un $\cos \varphi$ ⁵⁾.

En nous servant de la méthode photométrique, nous avons procédé à quelques déterminations de rendements énergétiques de production de l'oxyde d'azote $\text{NO}^6)$. Voici (tableau 1) les valeurs obtenues dans deux de ces déterminations. Les conditions communes à ces essais sont: la pression 730 mm Hg, à laquelle l'air circule dans le four; le débit de l'air 81 l/h.; la nature des électrodes fil de cuivre; l'écartement des électrodes 7 mm.

Les lettres ont les significations suivantes: e, tension de l'arc en volts; i, intensité en milliampères; F, fréquence en cycles/sec.; P, puissance en watts; C, concentration en % en volume de NO ; R, rendement en grammes d'acide nitrique au kWh⁶⁾.

¹⁾ Construction de *J. Monti*, radioélectricien, Genève.

²⁾ Voir thèse *J. J. Kundig* les indications sur les causes d'erreur de la méthode.

³⁾ Le principe de cette méthode nous a été suggéré par *M. Luthi*, professeur de radio-électricité à l'Ecole des Arts et Métiers à Genève.

⁴⁾ Voir les oscillogrammes donnés dans les mémoires cités note ³⁾ p. 1005.

⁵⁾ Voir plus loin le paragraphe concernant cette question dans la partie consacrée à l'arc alimenté par un courant à la fréquence de 10^7 .

⁶⁾ Pour tout ce qui concerne l'analyse de l'oxyde d'azote et le calcul des rendements énergétiques exprimés en gr. HNO_3 au kWh, voir les mémoires cités à la note ³⁾ p. 1005.

Tableau 1.

e	i	F	P	C	R
900	125	50	100	1,1	28
700	115	10 ⁶	77	1,21	40

Comme on le voit, l'accroissement de la fréquence de 50 à 10⁶ a eu pour effet de porter le rendement de 28 à 40 gr. au kWh.

Dans les recherches précédentes¹⁾, où les mesures à la fréquence 10⁶ ont été faites au moyen de la méthode oscillographique, le passage de la fréquence 50 à la puissance 10⁶ avait donné lieu à des améliorations de rendement de cet ordre; mais les rendements en valeur absolue avaient été cependant un peu moins élevés (meilleur rendement: 34,8 gr. HNO₃ au kWh)²⁾.

Comparant toujours avec les résultats obtenus en utilisant la méthode oscillographique, nous trouvons que celle-ci a conduit aussi pour le facteur de puissance à des valeurs très voisines de l'unité.

On peut donc conclure de ces différentes constatations que la méthode photométrique apporte une confirmation des résultats enregistrés au moyen de la méthode oscillographique pour ce qui concerne la fréquence 10⁶.

Mais, la méthode photométrique n'a pu être appliquée à la mesure de la puissance de l'arc alimenté par des courants de fréquence supérieure à 10⁶, par suite de l'intervention des effets capacitifs et inductifs devenus plus marqués qui gênent les mesures. Pour les essais de contrôle concernant l'arc alimenté par des courants à la fréquence 10⁷, nous avons eu recours à la méthode calorimétrique exposée ci-après:

Méthode calorimétrique.

Cette méthode convient pour toutes les fréquences jusqu'à celle de 10⁷ comprise. Nous l'avons appliquée selon deux modalités: l'une (A) convenant aux puissances supérieures à 25 W de l'arc; l'autre (B), moins exacte, à laquelle nous avons dû faire appel pour un contrôle portant sur des puissances plus faibles.

A. En principe, le tube laboratoire où jaillit l'arc est immergé dans le liquide calorimétrique, dont on mesure les élévations de température; celles-ci, selon la technique de ce genre de mesures, fourniront alors la valeur de l'énergie de l'arc et par conséquent de sa puissance.

A première vue, un tel procédé apparaît comme beaucoup plus compliqué qu'une mesure faite au moyen d'une méthode purement électrique, comportant la lecture directe d'instruments appropriés. Malgré cela, elle a été à plusieurs reprises employée, tout au

¹⁾ B. Siegrist, loc. cit., et B. Siegrist, Ch. Wakker et E. Briner, loc. cit.

²⁾ Cette différence est attribuable d'une part au modèle de four utilisé dans les présentes recherches, il comporte notamment une injection directe du gaz sous les électrodes qui sont en forme de corne et, d'autre part, au débit plus élevé.

moins comme moyen de contrôle, dans les recherches effectuées dans ce laboratoire¹⁾ sur l'action chimique des décharges électriques; cela précisément à cause des difficultés rencontrées dans la mesure du facteur de puissance, tel qu'il intervient dans l'énergie consommée dans les décharges électriques de différente nature, notamment les décharges sous forme d'effluve.

Mais dans tous ces essais, la méthode calorimétrique n'avait été employée que pour les basses fréquences. Nous ne pensions pas pouvoir y recourir pour les mesures aux fréquences de l'ordre de 10^6 et au-dessus, auxquelles nous avons opéré en nous servant de notre oscillateur; nous redoutions en effet de trop forts échauffements résultant des pertes diélectriques dans le liquide calorimétrique, qui doit être avant tout un très bon isolant. Cependant, comme des hydrocarbures bien purifiés peuvent comporter de faibles coefficients de pertes diélectriques²⁾, nous avons procédé à des essais en employant une huile de paraffine pure. Nous avons reconnu alors qu'effectivement, en y immergeant le four, il ne se produisait — tout au moins dans les conditions de nos opérations — que de faibles échauffements par perte diélectrique. Ci-après quelques indications relatives au dispositif calorimétrique.

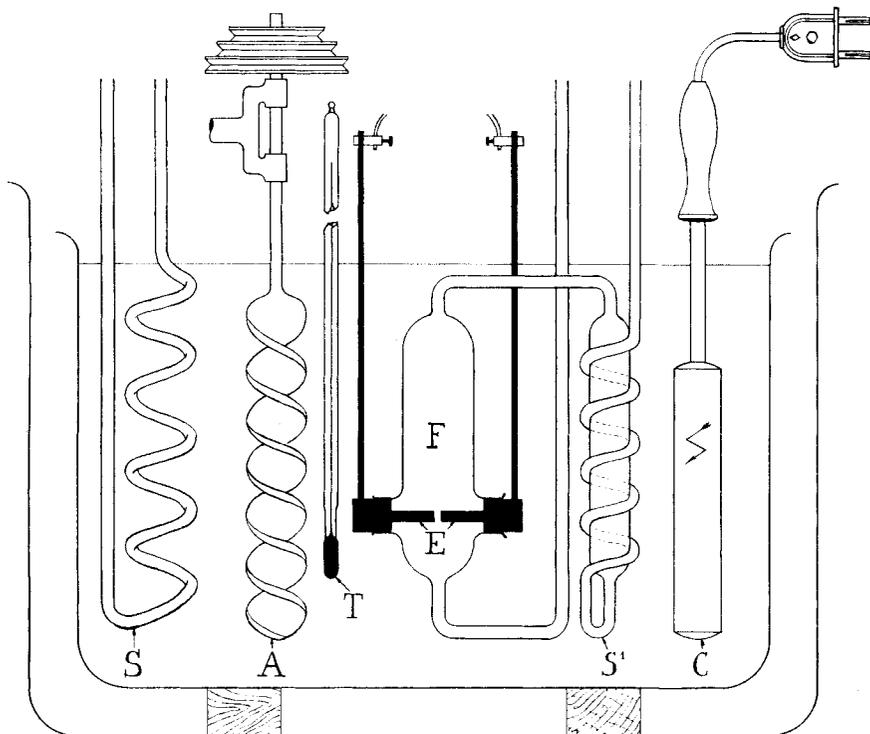


Fig. 1.

¹⁾ Citons notamment, pour les mesures de puissance de l'arc en basse fréquence, *E. Briner et Ch. Wakker*, *Helv.* **15**, 959 (1932), et thèse *Ch. Wakker*, Genève 1932 (liquide calorimétrique huile de paraffine) et pour la mesure de la puissance de la décharge électrique dans un effluveur, *E. Briner et B. Susz*, *Helv.* **13**, 678 (1930) et *B. Susz*, thèse Genève 1929; *E. Briner et D. Monnier*, *Helv.* **24**, 844 (1941) et *D. Monnier*, thèse Genève 1932 (dans ces dernières mesures on a utilisé le toluène comme liquide calorimétrique, car il s'agissait d'opérer aussi à de basses températures).

²⁾ Ce renseignement nous a été donné par M. le Dr. *A. van der Wyk*, que nous tenons à remercier bien sincèrement du service qu'il nous a rendu en cette occasion.

L'enceinte calorimétrique fig. 1 est constituée par deux vases de verre, l'un extérieur (capacité 5 litres environ), l'autre intérieur (capacité 3 litres environ); ces deux vases et la couche d'air comprise entre eux forment un ensemble fonctionnant suffisamment bien comme calorifuge pour la précision à atteindre dans nos mesures. Le liquide calorimétrique introduit dans le vase intérieur est, comme il a été dit, de l'huile de paraffine pure (2 kg environ). Dans ce liquide sont immergés: le four électrique F, avec les fils conducteurs amenant le courant aux électrodes E, celles-ci pénétrant dans le four par des tubes pourvus de joints en caoutchouc (caoutchouc synthétique peu attaqué par l'huile de paraffine), assurant une certaine élasticité du système; le corps de chauffe C formé par un fil de nichrome enroulé en spirale (résistance 13,8 ohms); le thermomètre calorimétrique T permettant de mesurer la température au 2/100 de degré près; l'agitateur A, qui est une petite hélice en verre; un serpentín de verre S par lequel on fait passer un courant d'eau froide afin de rétablir après chaque essai à peu près la même température initiale dans le calorimètre; un deuxième serpentín de verre S¹, fixé sur le tube de sortie des gaz du four. Ce dernier a pour but de permettre aux gaz de se refroidir suffisamment pour que toutes la chaleur dégagée par l'arc soit bien conservée dans le calorimètre. Nous nous en sommes assurés par des observations thermométriques sur un thermomètre à la sortie du serpentín.

Les déterminations calorimétriques proprement dites comprennent la mesure de l'échauffement ΔT du liquide calorimétrique lors du passage de l'arc pendant un temps donné t (généralement 10 à 15 minutes); la lecture finale était faite 2 minutes après l'essai, ce qui est nécessaire pour que la température soit rendue bien uniforme dans le liquide par l'agitation.

L'étalonnage du dispositif calorimétrique a été fait de la manière suivante: après l'essai, l'huile de paraffine est ramenée à la température initiale de l'essai, comme il a été dit, par passage d'un courant d'eau froide dans le serpentín. On fait alors passer dans le corps de chauffe un courant d'intensité i et de tension e , mesuré aux bornes du corps de chauffe (mesures faites au moyen d'un instrument *Hartmann & Braun*, type Multavi). L'intensité du courant est réglée de telle façon que, durant un temps t égal à celui de l'essai proprement dit, l'élévation de température $\Delta T'$ du liquide calorimétrique est voisine de ΔT . Si $\Delta T'$ était rigoureusement égal à ΔT , l'énergie électrique eit , dégagée lors de l'étalonnage, serait rigoureusement égale à l'énergie dégagée par l'arc; il en serait de même de la puissance ei puisque t est constant. Mais il n'est pas nécessaire que ΔT et $\Delta T'$ soient rigoureusement égaux, ce qui exigerait de laborieux tâtonnements. Il suffit simplement que l'écart entre $\Delta T'$ et ΔT ne soit que de quelques dixièmes de degré; car on peut alors ramener à la valeur cherchée par une simple proportion arithmétique. La puissance est alors donnée par l'expression:

$$P = \frac{ei \Delta T}{\Delta T'}$$

Voici du reste, à titre d'indication, un exemple d'application de la méthode calorimétrique; il s'agit de l'un des essais effectués à la fréquence 10⁷:

	Durée	Température du laboratoire	Température du liquide calorimétrique		Différence
			initiale	finale	
Essai . . .	15'	18,7 ^o	19,02 ^o	24,34 ^o	5,32 ^o
Etalonnage	15'	18,3 ^o	18,60 ^o	24,22 ^o	5,62 ^o

Appliquant la relation ci-dessus en notant que dans l'étalonnage $i = 1,45$ et $e = 20,2$, d'où $ei = 29$, on a:

$$P = \frac{29 \times 5,32}{5,62} = 27,5 \text{ W.}$$

Un contrôle effectué en opérant avec un arc de basse fréquence dont la puissance a été mesurée avec des instruments appropriés a donné les résultats suivants:

puissance dégagée, mesurée électriquement	22,2 W.
„ „ „ calorimétriquement	21,9 W.

Ainsi, la méthode calorimétrique s'est montrée exacte à moins de 2% près.

Causes d'erreur affectant la méthode calorimétrique utilisée en haute fréquence. Comme il a été dit, il importait surtout de s'assurer du degré d'exactitude de la méthode calorimétrique lorsqu'on l'applique à la fréquence de 10^7 , pour laquelle les résultats fournis par la méthode oscillographique nous ont paru suspects. La validité de la méthode calorimétrique ayant été contrôlée aux basses fréquences, la seule cause d'erreur qui pouvait affecter son exactitude en haute fréquence résidait dans l'échauffement produit par les pertes diélectriques. Il était donc indispensable d'évaluer les effets calorifiques dus à ces pertes.

A cet effet, nous avons appliqué au four, immergé dans l'huile de paraffine servant de liquide calorimétrique, la tension à la fréquence 10^7 fournie par notre oscillateur utilisé pour la production de l'arc. L'échauffement de l'huile de paraffine, étalonné comme il a été décrit, est une mesure des pertes diélectriques. Elle donne la valeur de la correction à apporter aux déterminations calorimétriques pour en déduire la puissance réelle de l'arc.

Dans une première série d'essais, nous avons mesuré l'échauffement de l'huile pendant un temps donné, l'arc n'étant pas amorcé. Les tensions étant alors celles fournies par l'oscillateur fonctionnant en circuit ouvert, sont beaucoup plus élevées que celles qui interviennent lorsque l'arc jaillit; il en est de même par conséquent des pertes diélectriques et de la correction.

Dans ces conditions, nous avons trouvé que la puissance dissipée dans le diélectrique était de l'ordre de 2 watts, alors que l'échauffement total correspondant à l'arc fonctionnant représente une puissance de 20 watts. Ainsi établie, la correction serait alors de 10%.

Comme elle est trop élevée — pour les raisons indiquées plus haut — nous avons, dans une deuxième série d'expériences, appliqué au four une tension à peu près égale à celle de l'arc jaillissant dans les conditions mêmes des opérations de synthèse. Un instrument de mesure des tensions en très haute fréquence nous faisant défaut pour nous indiquer quelles sont les tensions de marche, nous avons eu recours à l'artifice suivant: nous avons monté, en dehors du calorimètre et en parallèle sur le premier four, un second four, identique au premier, et dans lequel nous avons amorcé et fait jaillir l'arc dans les conditions mêmes des opérations proprement dites. Les tensions sur le four immergé dans le calorimètre et dans lequel l'arc ne jaillissait pas, sont alors bien celles pour lesquelles les pertes diélectriques doivent être mesurées.

Les mesures faites nous ont montré que les échauffements correspondant aux pertes diélectriques ne représentent plus que 1 watt pour un échauffement total correspondant à 30 watts; la correction due aux pertes diélectriques tombe alors à 3%, ce qui est amplement suffisant pour le contrôle que nous avons à faire.

Nous avons en outre procédé à un contrôle des pertes diélectriques en opérant à la fréquence 10^6 , pour laquelle nous avons indiqué un certain nombre de résultats dans les travaux précédents et dans le présent mémoire. Comme on pouvait le prévoir, les pertes diélectriques ont été beaucoup plus faibles, c'est-à-dire tout à fait négligeables.

Le point suivant mérite encore de retenir l'attention en ce qui concerne le contrôle des mesures de rendement: en toute rigueur, il y aurait lieu d'ajouter à l'énergie dégagée sous forme de chaleur celle qui est absorbée par les synthèses réalisées au moyen de la décharge; cas de l'oxyde d'azote et de l'acide cyanhydrique, par lesquels les processus de synthèse ont une résultante endothermique. Une correction en sens inverse devrait être faite, si les processus de synthèse ont une résultante exothermique: le cas de l'ammoniac. Mais ces corrections qui ne portent que sur quelques % peuvent être négligées.

B. Désirant soumettre à un contrôle calorimétrique les mesures oscillographiques faites dans le domaine des puissances plus faibles, où les intensités, plus faibles également elles-mêmes, correspondent à des tensions plus élevées — régime de faibles intensités — nous n'avons pu nous servir du dispositif calorimétrique A. Celui-ci présente en effet différents inconvénients, notamment sa capacité électrique qui, dans les conditions d'utilisation précitées, est trop grande et, en outre, l'impossibilité de le rapprocher suffisamment de l'oscillateur en vue de diminuer la longueur des connexions.

Pour éviter ces inconvénients, nous avons été amenés à simplifier le dispositif, en sortant le four du vase calorimétrique, le gaz lui-même circulant dans le four constituant alors le fluide calorimétrique. La différence de température du gaz à l'entrée et à la sortie du four est en effet une mesure de l'énergie libérée par l'arc. Dans ces conditions, le four a pu être disposé immédiatement au-dessus de l'oscillateur.

La détermination se fait alors en faisant fonctionner l'arc jusqu'à atteindre une différence constante entre la température de sortie et la température d'entrée des gaz dans le four; ce régime correspond dès lors à un régime déterminé de puissance. Pour mesurer cette puissance, on a procédé à un étalonnage en faisant passer dans le four un arc de basse fréquence (50 cycles/sec.) réglé de façon à réaliser la même élévation de température dans des conditions identiques de débit d'air, de distance des électrodes et de position des thermomètres. Il est alors permis de poser l'égalité de la puissance en haute et en basse fréquence. Cette dernière a été mesurée selon la méthode indiquée plus haut pour le contrôle du dispositif calorimétrique A.

Les causes d'erreur de la méthode oscillographique. Nous précisons ci-après les causes d'erreur que comporte cette méthode, ainsi que les précautions à prendre pour les éviter ou les atténuer. Il y a lieu de relever que ces causes d'erreur n'interviennent d'une façon appréciable qu'aux fréquences supérieures à 10^6 .

Ainsi qu'il a été indiqué plus haut, ces erreurs portent sur la tension, sur l'intensité et, en raison du procédé de calcul employé¹⁾, sur le facteur de puissance²⁾.

En ce qui concerne la mesure de la tension, nous avons relevé que dans les mesures précédentes on n'avait pas toujours accordé assez d'attention à la capacité que devait avoir le condensateur utilisé comme diviseur de tension³⁾ pour trouver des valeurs correctes de la tension.

Si la capacité du condensateur-diviseur de tension est trop faible par rapport à celle que représentent les deux plaques de l'oscillographe modèle *Cossor* (capacité 6 cm.), la longueur du trait ne représente pas la tension à mesurer. De plus, il importe aussi, pour obtenir une mesure correcte, que l'un des points du circuit soit mis à la terre. Afin de réaliser cette condition, nous avons cherché à l'aide de l'oscillographe le point du circuit du plus faible potentiel contre terre. Ce point, qui se trouve sur l'une des bobines de couplage de l'oscillateur, a pu être mis à terre sans compromettre la stabilité de l'arc. Utilisant alors un diviseur de tension d'une capacité de 1 à 2 cm. et en prenant quelques autres précautions, notamment l'emploi de connexions blindées, les causes d'erreur sont très fortement atténuées. C'est ainsi, par exemple, qu'un contrôle de la tension effectué au moyen du voltmètre à diodes⁴⁾ a donné une valeur relativement concordante avec celle de la mesure oscillographique.

1) Nous renvoyons toujours pour les détails d'application de la méthode oscillographique à la note ²⁾ de la page 1008.

2) Nous reviendrons plus loin sur le caractère de ce facteur dans le cas d'un arc aux différentes fréquences.

3) Rappelons ici que le diviseur de tension est le coefficient qui permet de traduire en volts la longueur — mesurée sur l'écran de l'oscillographe — du trait correspondant à la tension, compte tenu de la sensibilité de l'oscillographe indiquée plus loin.

4) C'est l'instrument dont il a été question plus haut dans l'exposé concernant la méthode photométrique.

Mesures de l'intensité. Comme il a été dit plus haut, les valeurs indiquées par le milliampèremètre thermique utilisé peuvent varier suivant la place de l'instrument dans le circuit. A ce sujet, nous avons fait les constatations suivantes: dans le cas où le circuit n'est pas mis à la terre ou dans le cas où il est mis à la terre, mais où l'instrument se trouve dans la partie du circuit sous tension contre terre, les intensités mesurées, l'arc étant éteint — elles devraient être négligeables — atteignent des valeurs relativement élevées, ce qui montre manifestement l'inexactitude des mesures. Par contre, lorsque l'instrument est placé dans l'autre partie du circuit (ce dernier toujours mis à la terre par l'un de ses points), on enregistre encore des intensités, l'arc étant éteint, mais elles sont beaucoup plus faibles; d'après leur ordre de grandeur, elles sont attribuables à la capacité du condensateur formé par le four, ses électrodes et l'ensemble calorimétrique. C'est dans ces conditions que nous avons opéré pour la mesure de l'intensité de l'arc; il faut cependant remarquer que les valeurs obtenues dépendant de la longueur des connexions, ces longueurs doivent donc être réduites au minimum.

Contrôle calorimétrique de la méthode oscillographique.

Nous résumons ci-après les résultats découlant de plusieurs séries d'essais portant sur la synthèse de NO.

I.

Nous nous sommes d'abord servis du dispositif calorimétrique A dans lequel le four est immergé dans le bain de paraffine.

Méthode oscillographique. Fréquence 10⁷. Tension: la longueur du trait sur l'écran de l'oscillographe est égale à 40 mm. D'après l'étalonnage, qui donne pour le coefficient du diviseur de tension la valeur 10 (en tenant compte de la sensibilité de l'oscillographe: 1,17 V/mm), cette longueur correspond à une tension de 470 volts.

Intensité mesurée par un instrument thermique: 80 milliampères.

Facteur de puissance $K = \cos \varphi^1$. Sa valeur a été déterminée d'après la méthode de calcul exposée dans les publications antérieures. On a trouvé $k = \cos \varphi = 0,8$. Dans ces conditions expérimentales, on a opéré avec un couplage relativement lâche des selfs de l'oscillateur; l'oscillogramme de puissance est une ellipse arrondie, ce qui correspond à un régime d'arc². (Voir plus loin fig. 2.)

Le déphasage, dû à un effet capacitif, provient de la capacité de l'ensemble du dispositif calorimétrique; car lorsque le four n'est pas immergé dans le vase calorimétrique, le $\cos \varphi$ est très voisin de l'unité, l'oscillogramme de puissance est une ellipse dont le grand axe se confond avec l'axe des tensions. La preuve est qu'on se trouve dans le même cas lorsqu'on fait débiter l'oscillateur sur des lampes à incandescence tubulaires, dont la résistance est ohmique. On réalise d'ailleurs le déphasage observé pour le four immergé dans le calorimètre en montant les résistances ohmiques susmentionnées en parallèle sur le four dans le calorimètre, l'arc n'étant naturellement pas allumé.

La mesure du courant à vide (courant capacitif) permet également de calculer le $\cos \varphi$ d'après la relation ci-dessous

$$\frac{I_{\text{cap}}}{I_{\text{tot}}} = \sin \varphi$$

déduite du schéma vectoriel. Dans cette relation, le courant total I_{tot} et le courant capacitif I_{cap} sont bien entendu mesurés à tension constante. On trouve ainsi pour le $\cos \varphi$ la valeur 0,75 qui concorde assez bien avec celle déterminée par la méthode oscillographique (0,8).

¹) Nous précisons plus loin la raison qui fait qu'à cette fréquence le facteur de puissance de l'arc peut être identifié au \cos d'un angle φ de déphasage.

²) Nous reviendrons plus loin sur ce point.

De ces déterminations résulte pour la puissance la valeur $e i \cos \varphi = 470 \times 0,08 \times 0,8 = 30$ watts.

Méthode calorimétrique. En opérant comme on l'a indiqué plus haut, on a trouvé pour la puissance la valeur 37 watts.

La concordance ne porte guère que sur l'ordre de grandeur, mais en raison des causes d'erreur de la méthode oscillographique, on peut la considérer comme suffisante.

Dans des conditions expérimentales à peu près analogues, on a trouvé pour les rendements énergétiques de production de l'oxyde d'azote et par la méthode calorimétrique des valeurs de l'ordre de 20 à 25 gr. d'acide nitrique au kWh, à la fréquence 10^7 . En basse fréquence (50 cycles), les rendements ont été aussi de cet ordre, de même qu'à la fréquence 10^6 ; à la fréquence 2000, les rendements ont été un peu plus élevés, 30 gr. d'acide nitrique environ au kWh. Dans tous ces essais, l'air circulait dans le four à la pression atmosphérique et au débit de 20 l/h.

II.

Pour opérer à des intensités plus faibles, nous avons eu recours pour le contrôle calorimétrique au dispositif B, décrit plus haut. Voici les résultats obtenus pour la fréquence 10^7 .

Méthode oscillographique. Tension 1400 V.; intensité 40 milliampères; facteur de puissance 0,3; puissance 17 W.; rendement 52 gr./kWh.

Méthode calorimétrique. Puissance 25 W; rendement 45 gr. HNO_3 /kWh.

Pour réaliser ces conditions de faible intensité, nous avons eu recours à un couplage serré¹⁾ des selfs de l'oscillateur; le régime de la décharge est alors le régime de faible intensité; l'oscillogramme de puissance est une ellipse très aplatie (voir plus bas fig. 2). Dans ce cas, la mesure oscillographique de la puissance est encore moins exacte; car la précision diminue avec l'abaissement de l'intensité.

Quant au facteur de puissance, sa valeur, beaucoup plus faible ($\cos \varphi = 0,3$), est attribuable à l'influence de la capacité du four et des connexions, car l'effet de cette capacité est plus marqué, du fait de la tension de l'arc qui augmente notablement avec la diminution de l'intensité. Cette diminution du $\cos \varphi$ pour cette raison ressort de la relation déjà citée

$$\sin \varphi = \frac{I_{\text{cap}}}{I_{\text{tot}}}$$

qui, combinée avec $\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi = 1$, donne

$$\cos \varphi = \frac{1}{I_{\text{tot}}} \sqrt{I_{\text{tot}}^2 - I_{\text{cap}}^2}$$

D'après cette expression, $\cos \varphi$ doit tendre vers 0 lorsque I_{tot} tend vers I_{cap} ; la variation dans ce sens se produira donc d'autant plus rapidement que la tension, et par conséquent I_{cap} , qui lui est proportionnel, augmente avec la diminution de I_{tot} (régime de faible intensité).

Pour mettre en évidence les relations entre les conditions de fonctionnement de l'arc et les rendements énergétiques de production de l'oxyde d'azote, nous rassemblons les principaux résultats obtenus dans le tableau 2, dans lequel les lettres ont la même signification que dans le tableau 1: Le débit de l'air 20–21 l/h. est le même pour tous les essais.

¹⁾ C'est le couplage auquel se rapportent les essais signalés plus haut (*E. Briner, J. Desbaillets, F. Richard*) dans lesquels l'effet du couplage avait déjà fait l'objet de quelques mesures.

Tableau 2.

méthode	F	E	I	cos φ	P	R
oscillogr. . . .	10 ⁷	470	80	0,8	30	25—30
„	10 ⁷	1400	40	0,3	17	52
calorimétr. . .	10 ⁷				37	20—25
„	10 ⁷				25	45
„	50				26	37
„	50				52	23

Comme on le voit, en haute fréquence (10⁷), les rendements sont notablement plus élevés au régime de faible intensité¹⁾ qu'au régime d'arc, ce qui se produit aussi en basse fréquence. Mais au régime de faible intensité, les rendements sont plus élevés en haute fréquence qu'en basse fréquence.

Des constatations semblables avaient été faites dans le travail déjà cité²⁾, dans lequel (les conditions expérimentales étant un peu différentes) les rendements avaient progressivement augmenté au fur et à mesure de la diminution de l'intensité qui est accompagnée aussi d'une forte décroissance du cos φ . Le passage du régime d'arc au régime de faible intensité s'était pareillement manifesté par un aplatissement de l'ellipse des oscillogrammes de puissance (tracé au moyen d'un autre type d'oscillographe cathodique: l'oscillographe *Dufour*).

Dans ce même travail³⁾, la comparaison des spectrogrammes de l'arc aux différentes fréquences avaient fait apparaître, aux fréquences élevées, une intensification des bandes de l'oxyde d'azote et de l'azote ionisé, ce qui atteste, conformément aux vues rappelées plus haut, que l'excitation et l'ionisation sont favorisées par les fréquences élevées.

Réalisation, à la fréquence 10⁷, d'un régime mixte. On a vu qu'en agissant sur le couplage des selfs de l'oscillateur, on pouvait obtenir soit le régime d'arc (couplage lâche, oscillogramme de puissance: ellipse arrondie), soit le régime de faible intensité (couplage serré, oscillogramme de puissance: ellipse aplatie) (fig. 2).

Par un couplage intermédiaire bien déterminé, il a été possible de réaliser un régime mixte, se manifestant sur l'oscillogramme de puissance par l'existence simultanée des 2 ellipses, l'une aplatie, l'autre arrondie (fig. 2)⁴⁾.

Les oscillogrammes d'intensité obtenus en faisant varier la vitesse du balayage nous ont montré que ce phénomène était dû, comme on pouvait du reste s'y attendre, à un passage d'un régime à l'autre, modulé par la fréquence du réseau, la périodicité étant en effet le double de la fréquence du réseau. Il s'agit donc d'un effet de la composante alternative, de la tension redressée du courant alimentant l'oscillateur.

¹⁾ Ce régime est associé aussi à une faible puissance, comme il a été indiqué plus haut.

²⁾ *B. Siegrist*, loc. cit.; *B. Siegrist*, *Ch. Wakker* et *E. Briner*, loc. cit.

³⁾ *B. Siegrist*, loc. cit.; *E. Briner*, *B. Siegrist* et *B. Susz*, *Helv.* **21**, 134 (1938).

⁴⁾ Un cliché représentant aussi ce phénomène d'une manière particulièrement nette avait déjà été obtenu auparavant par *B. Siegrist* (fig. 6, p. 1349, *Briner*, Bl., loc. cit.).

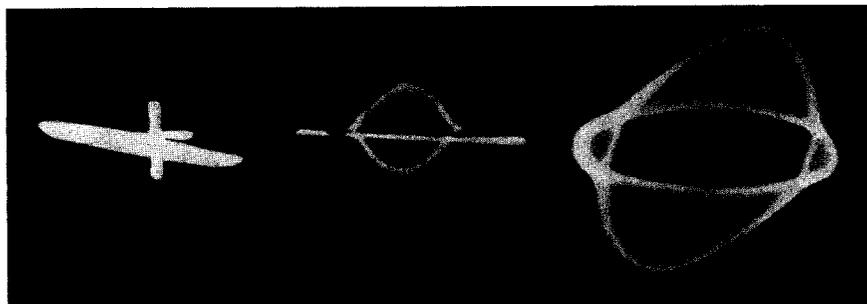


Fig. 2.

Régime de faible intensité Régime de forte intensité Régime mixte (oscillogramme agrandi)

En ce qui concerne les rendements énergétiques d'une synthèse opérée au moyen de l'arc, on pouvait se demander si ce régime mixte leur était favorable. Les essais effectués sur la synthèse de l'oxyde d'azote ont montré qu'il n'apportait pas d'amélioration, par rapport au rendement correspondant au régime d'arc proprement dit; celui-ci détruisant probablement par son action thermique les proportions plus fortes d'oxyde d'azote formées par les actions électroniques¹⁾.

Remarques sur le facteur de puissance de l'arc aux différentes fréquences. Selon sa définition habituelle, le facteur de puissance est le coefficient (k) par lequel on doit multiplier la puissance apparente: produit de la tension e par l'intensité i , pour obtenir la puissance réelle $P = eik$. Mais ce facteur ne représente le \cos d'un angle de déphasage φ entre la tension et l'intensité que si le courant est rigoureusement sinusoïdal. Or, comme le montrent les oscillogrammes de la tension²⁾, cette condition n'est réalisée qu'aux fréquences élevées. Aux basses (50) ou moyennes (1400—2000) fréquences, auxquelles se rapportent de nombreuses séries d'essais faits dans ce laboratoire, les oscillogrammes de tension sont caractérisés par des pointes d'allumage d'autant plus marquées que la fréquence est plus faible²⁾; elles correspondent aux excédents de tension nécessaires au réallumage de l'arc à chaque alternance. Comme à ces fréquences le dispositif de l'arc ne comporte ni effet capacitif, ni effet inductif, ce sont ces pointes qui sont la cause du retard de l'intensité sur la tension et par conséquent des valeurs de k inférieures à 1.

Dans les essais à la fréquence 10^6 , les pointes d'allumage sont faiblement marquées²⁾ et les oscillogrammes de la tension sont de ce fait caractérisés par une allure assez voisine de la sinusoïde. Comme à cette fréquence la capacité du dispositif de l'arc est négligeable et qu'il n'y a pas d'effet inductif, le facteur de puissance k auquel on peut alors attribuer la valeur d'un $\cos \varphi$ est voisin de 1; c'est ce que nous avons trouvé dans les recherches précédentes, faites au moyen de la méthode oscillographique et dans les présentes recherches où nous avons eu recours à la méthode photométrique.

Aux fréquences 10^7 , les oscillogrammes de tension et d'intensité sont des sinusoïdes à peu près parfaites²⁾, mais le dispositif de l'arc représente une capacité qui n'est plus négligeable surtout aux faibles intensités où les tensions sont élevées. C'est en raison de l'intervention de cet effet capacitif que le facteur de puissance $k = \cos \varphi$ peut prendre les valeurs bien inférieures à l'unité, signalées plus haut; car il n'y pas encore à tenir

¹⁾ Comme il a été relevé antérieurement; voir notamment le mémoire d'ensemble cité dans la note ¹⁾ p. 1006, p. 1349.

²⁾ Voir les planches des articles cités au début de ce mémoire.

compte d'un effet inductif, lequel serait attribuable à l'inertie des particules chargées -- cet effet ne pouvant intervenir qu'à des fréquences beaucoup plus élevées¹⁾).

Nous avons jugé utile de relever ces points qui ne sont pas toujours assez précisés dans les mémoires relatifs à l'action chimique des décharges électriques. D'ailleurs, comme on a pu le voir dans ce mémoire et dans les précédents, il y a des liaisons entre le facteur de puissance et la nature de la décharge, ce qui est important pour l'effet chimique produit.

RÉSUMÉ.

Une étude critique de la méthode oscillographique, utilisée dans les recherches précédentes pour la détermination des puissances mises en jeu dans l'arc électrique, a mis en évidence certaines causes d'erreurs qui affectent cette méthode en haute fréquence (10^7), et les précautions qu'il y a lieu de prendre pour les atténuer.

Du fait de ces causes d'erreurs, les rendements énergétiques relativement élevés, indiqués dans plusieurs mémoires précédents, pour la production de différents corps, notamment NO et HCN, au moyen de l'arc électrique en haute fréquence et aux faibles puissances, sont aléatoires; de ce fait, l'application industrielle de l'arc électrique à haute fréquence ne se présente pas sous un aspect aussi favorable qu'on l'avait escompté.

Cependant, comme le montre le contrôle des résultats par des méthodes calorimétriques établies à cet effet, on réalise bien, en conformité avec ce qui a été indiqué précédemment, des améliorations de rendement énergétique plus marquées en haute qu'en basse fréquence, lorsqu'on passe du régime des fortes intensités du courant (régime d'arc proprement dit) au régime de faibles intensités, ce dernier régime étant plus favorable aux synthèses chimiques dues aux actions électroniques.

Dans la partie expérimentale, de nouvelles constatations ont été faites sur les particularités de ces deux régimes et d'un régime mixte, réalisé par un réglage spécial de l'oscillateur. De plus, et toujours en rapport avec l'effet chimique de l'arc électrique, quelques précisions ont pu être apportées relativement à la nature et à la valeur du facteur de puissance de l'arc aux différentes fréquences.

Pour le contrôle de la méthode oscillographique, on a eu recours aussi, pour la fréquence 10^6 , à un procédé photométrique; les rendements énergétiques de NO ainsi mesurés sont du même ordre et varient dans le même sens que ceux qui ont été déterminés à l'aide de la méthode oscillographique.

Genève, Laboratoire de chimie technique, théorique et d'électrochimie, Avril 1947.

¹⁾ *A. v. Engel et Steenbeck*; Elektrische Gasentladungen, Berlin 1934, tome 2, p. 195.