

### 328. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques XXXIV. Contribution à l'étude de la décharge sous forme d'effluve; étude oscillographique du phénomène

par V. Spreter et E. Briner.

(28 X 49)

Dans un précédent mémoire<sup>1)</sup> nous avons étudié l'effluve électrique au point de vue de l'énergie consommée lors des réactions chimiques qui interviennent. Nous avons aussi fait allusion aux relations qui existent entre la nature du gaz soumis à l'effluve et certaines grandeurs caractéristiques, telles que la tension critique, le rapport du potentiel à l'intensité ( $E/I$ ), le facteur de puissance.

Le présent article est consacré d'une part à l'effluveur lui-même en tant que capacité complexe insérée dans le circuit électrique, en reprenant notamment l'examen du rapport  $E/I$ , soit de la courbe caractéristique volt-ampère pour les différents gaz; d'autre part et surtout il sera question des particularités distinctives de la décharge sous forme d'effluve. Cette dernière étude a été facilitée par l'emploi de l'oscillographe cathodique.

Les résultats exposés dans le précédent mémoire se rapportaient principalement aux effluveurs du type tubulaire: ceux qui vont suivre concernent des effluveurs du type plan. L'effluveur du type plan, facilement démontable et dont on peut par conséquent changer les caractéristiques (dimensions, nature et épaisseur des diélectriques) se prête très bien aux mesures et aux calculs que nous nous proposons de faire.

#### *Caractéristiques des courbes $E/I$ .*

Ainsi que nous l'avons rappelé, un effluveur comportant, par exemple, deux diélectriques solides (de verre), constitue un système de trois capacités en série, et la capacité du condensateur réalisé par cet ensemble sera donné par la formule:

$$\frac{1}{C_{\text{tot}}} = \frac{1}{C_{\text{verre}}} + \frac{1}{C_{\text{gaz}}} + \frac{1}{C_{\text{verre}}}$$

pour autant que la tension reste inférieure à celle de la tension critique du gaz<sup>2)</sup>. L'effluveur à un seul diélectrique solide ne comporterait qu'un terme  $1/C_{\text{verre}}$ <sup>3)</sup>. Dans le cas de l'effluveur plan, les capacités  $C_{\text{verre}}$  et  $C_{\text{gaz}}$ , exprimées en cm, peuvent être calculées avec une bonne approximation à partir des dimensions en appliquant la formule bien connue

$$C = D \cdot \frac{S}{4 \cdot \pi \cdot e}$$

où  $S$  et  $e$  sont la surface et l'épaisseur du diélectrique et  $D$  sa constante diélectrique.

<sup>1)</sup> V. Spreter et E. Briner, *Helv.* **32**, 2044 (1949).

<sup>2)</sup> La tension critique, également désignée du nom de seuil, est celle qu'il faut atteindre pour que se produise la décharge sous forme d'effluve (voir à ce sujet notre précédent mémoire).

<sup>3)</sup> Cependant, dans la suite de notre exposé, le terme  $C_{\text{verre}}$  désignera la capacité totale des parois des effluveurs à deux diélectriques.

Toujours dans le domaine des tensions inférieures à la tension critique, le système devra satisfaire la relation bien connue applicable au condensateur

$$(a) \quad I = E \cdot \omega \cdot C$$

dans laquelle  $I$  et  $E$  désignent respectivement l'intensité et la tension efficace et  $\omega$  la pulsation du courant alternatif<sup>1)</sup>.  $C$  sera alors égal à  $C_{\text{tot}}$  calculé selon les formules indiquées plus haut; c'est ce que nous avons vérifié.

La figure 1 est un graphique représentant, d'après nos mesures, les courbes  $E/I$  relatives aux gaz que nous avons étudiés. Ces gaz sont: A,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ . Effectivement, d'après ce graphique,  $I$  croît bien linéairement avec la tension tant que celle-ci reste inférieure à la tension critique. Dans le mémoire précédent, quelques considérations ont été exposées au sujet des particularités présentées par chacun des gaz et de leur classement d'après la valeur de leur seuil.

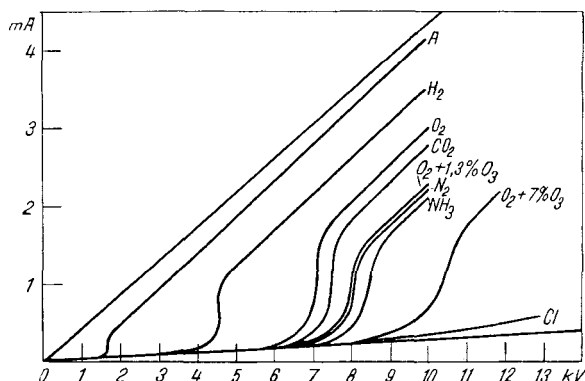


Fig. 1.

Dans la partie expérimentale, nous donnerons les résultats de calculs portant sur les valeurs relatives des capacités du gaz, pris à la température et à la pression ordinaires<sup>2)</sup>, et du diélectrique solide dans l'effluveur. Il découle de ces résultats que c'est avant tout de la capacité gazeuse que dépendra, pour une tension donnée, l'intensité du courant traversant l'effluveur.

Lorsqu'on atteint la tension critique, la décharge sous forme d'effluve apparaît; les phénomènes d'ionisation entrent en jeu; cette intervention se traduit sur le graphique par une brusque augmentation de l'intensité et une inflexion de la courbe  $E/I$ . Comme on le voit, les tensions critiques varient beaucoup d'un gaz à l'autre. Elles passent de 1700 V pour l'argon à 8200 V pour l'ammoniac<sup>3)</sup>. Pour le

<sup>1)</sup> Un effluveur ne peut fonctionner comme tel qu'en courant alternatif.

<sup>2)</sup> On sait combien est important le facteur pression du gaz dans toutes les questions touchant au passage de l'électricité.

<sup>3)</sup> Nous donnons ces valeurs à titre comparatif; elles n'ont rien d'absolu, car elles dépendent évidemment des caractéristiques de l'appareil.

chlore, les tensions données par notre installation à haute tension n'ont pas permis d'atteindre sa tension critique qui est très élevée. L'ozone<sup>1)</sup> doit également avoir une tension critique très élevée, car il suffit de faibles proportions d'ozone dans l'oxygène pour augmenter notablement le seuil du gaz. C'est la raison pour laquelle, dans un effluveur fonctionnant pour la production de l'ozone, on doit, avec la concentration croissante en ozone, constamment élever la tension si l'on veut maintenir constante l'intensité. Des résultats numériques de nos mesures sur cette question sont donnés dans la partie expérimentale.

En augmentant toujours la tension, au-dessus du seuil, on constate que la courbe E/I redevient rectiligne, mais elle présente une pente bien plus forte que précédemment. Tout se passe comme si la capacité de l'effluveur avait beaucoup augmenté<sup>2)</sup>. On peut même, ainsi qu'on l'a mentionné dans le précédent mémoire, envisager le cas extrême réalisé lorsque le gaz, par suite d'une ionisation intense, possède une conductibilité atteignant celle d'un conducteur métallique. La capacité du système est alors celle qui se rapporte aux diélectriques solides (verre). En remplissant l'effluveur de mercure, nous avons pu vérifier que la capacité ainsi réalisée a bien la valeur trouvée par le calcul et que c'est précisément celle qui est propre au verre. Ainsi rempli de mercure, l'effluveur se comporte comme un simple condensateur et la courbe E/I devient une droite répondant à l'équation

$$(b) \quad I = E \cdot \omega \cdot C_{\text{verre}}$$

Sur le graphique, les courbes E/I des différents gaz s'inscrivent toutes dans l'espace compris entre les deux droites concourantes représentant les équations (a) et (b).

*Additivité des tensions.* — La tension aux bornes d'un effluveur à deux diélectriques solides est la somme de trois tensions correspondant aux chutes de potentiel dans les di-

<sup>1)</sup> D'autres gaz, tels que la vapeur d'eau, le pentoxyde d'azote, se comportent comme l'ozone; en ce qui concerne la vapeur d'eau, on s'explique ainsi l'influence défavorable exercée par l'humidité présente dans l'air ou dans l'oxygène sur la production de l'ozone dans un effluveur. Le mode d'action de ces gaz est sans doute en rapport avec leur *affinité électronique*, c'est-à-dire leur tendance à fixer les électrons résultant de l'ionisation du gaz et qui se déplacent dans le champ régnant entre les parois de l'effluveur. Du nombre et de la vitesse de ces électrons dépend, tout au moins en partie, l'intensité du courant. On conçoit donc la relation qui peut exister entre l'affinité électronique et l'intensité du courant. L'affinité électronique est presque nulle pour les gaz rares et l'hydrogène; elle va croissant avec l'électronégativité du gaz et devient très forte pour le chlore. Conformément à ceci, un gaz n'ayant comme l'argon que peu d'affinité pour les électrons tend à se comporter comme un conducteur parfait lorsque la tension augmente.

Au sujet de l'affinité électronique, voir notamment l'ouvrage de *M. Laporte* «Les phénomènes élémentaires de la décharge électrique dans les gaz», Paris 1933.

<sup>2)</sup> Lorsqu'un gaz est ionisé, tout se passe comme si sa constante diélectrique augmentait brusquement. A ce sujet, voir entre autres, les travaux de *C. Gutton*, C. r. **184**, 441 (1927); Ann. Phys. **14**, 5 (1929); **13**, 62 (1930) et Phys. Rev. **33**, 195 (1929).

électriques solides et dans le gaz<sup>1</sup>). Considérant toujours l'effluveur comme trois capacités associées en série, nous avons vérifié que, jusqu'au voisinage du seuil, les chutes de potentiel sont bien inversement proportionnelles aux capacités et qu'il y a additivité de ces 3 tensions. Comme il est avantageux d'avoir une chute de tension dans le gaz qui soit, par rapport à la tension totale, aussi grande que possible, il faut donc que la chute de tension dans le diélectrique solide soit petite. Ces conditions sont réalisées dans les effluveurs à parois minces.

Notons enfin qu'un effluveur, en raison de sa nature capacitive, laisse passer un courant alternatif d'autant plus intense que sa fréquence est plus élevée.

*Nature de la décharge sous forme d'effluve.* En réalité, l'effluve est un phénomène très complexe qui exclut, dans le domaine de tension où l'effluve jaillit, l'application aux effluveurs des formules relatives aux condensateurs. C'est ce que montre l'analyse des phénomènes telle qu'elle a pu être faite au moyen de méthodes oscillographiques, dont les résultats vont être exposés.

Rappelons d'abord que certains auteurs, comme *Warburg*<sup>2</sup>) puis *Ehrlich* et *Russ*<sup>3</sup>) ont cru pouvoir attribuer la consommation d'énergie dans un effluveur en fonctionnement à une diminution de l'angle de phase entre la tension et l'intensité, par analogie avec un condensateur dont la résistance, normalement très grande, viendrait à diminuer.

Mais les observations faites au moyen de l'oscillographe sont venues modifier complètement cette conception en montrant que la décharge sous forme d'effluve ne se produit que pendant une fraction plus ou moins brève de la période du courant alternatif traversant l'effluveur. C'est donc aux déterminations oscillographiques qu'il faut s'adresser pour être fixé sur la nature exacte de l'effluve en rapport avec les actions chimiques qui s'y produisent.

A notre connaissance du moins, l'étude oscillographique de la décharge sous forme d'effluve a fait jusqu'à présent l'objet de deux publications: celle de *A. Klemenc, Hinterberger et Höfer*<sup>4</sup>) et celle de *T. C. Manley*<sup>5</sup>).

*Klemenc* et ses collaborateurs ont constaté que, lors du passage de l'effluve, la courbe représentant la variation de la tension avec le temps ( $e/t$ ) est une sinusoïde presque parfaite, tandis que l'oscillogramme représentant les variations de l'intensité avec le temps ( $i/t$ ) est beaucoup plus complexe.

A la sinusoïde quelque peu déformée correspondant au courant d'alimentation se superposent régulièrement, à chaque alternance, des successions rapides de pointes d'intensité très marquées, dont chacune constitue une brève décharge. Leur ensemble peut

<sup>1</sup>) Si les deux diélectriques solides ont les mêmes dimensions, on doit s'attendre à ce que les capacités des deux parois aient la même valeur et que les chutes de tension dans les deux diélectriques soient identiques. Ceci n'est vrai que lorsque les deux armatures de l'effluveur sont directement reliées aux bornes du transfo. H. T., ce dernier étant isolé par rapport à la terre. Habituellement, pour des raisons de sécurité, une des bornes est à la terre; dans ce dernier cas, la capacité de l'armature qui est à la terre a une valeur passablement plus élevée que celle qui est à la H. T., et les chutes de potentiel ne sont plus symétriques dans les deux parois de l'effluveur.

<sup>2</sup>) *Warburg*, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik **6**, 181 (1909) et Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **1903**, 382.

<sup>3</sup>) *Ehrlich* et *Russ*, Z. f. Elektroch. **19**, 330 (1913).

<sup>4</sup>) *A. Klemenc, Hinterberger et Höfer*, Z. f. Elektroch. **43**, 708 (1937).

<sup>5</sup>) *T. C. Manley*, Trans. Electr. Soc. **84**, 83 (1943).

être assimilé par conséquent à des oscillations de fréquence beaucoup plus élevée que celle du courant d'alimentation.

Dans nos propres essais, nous avons reconnu aussi la production de cette succession de pointes d'intensité, qui se présentent sur l'écran de l'oscillographe comme des sortes de franges surmontant une partie de la courbe d'intensité (v. fig. 4). Nous verrons plus loin l'importance qu'il faut attribuer à ces franges, et celle de leur rapport avec l'intervention des actions chimiques.

En superposant les deux courbes  $e/t$  et  $i/t$  du courant d'alimentation, *Klemenc* et ses collaborateurs notent aussi (ainsi que nous l'avons également constaté), ce dont nous soulignons l'importance, que la courbe  $e/t$  est décalée en arrière (angle de phase voisin de  $\pi/2$ ) sur la courbe  $i/t$ <sup>1</sup>).

Dans son récent travail, *T.C. Manley* a bien reconnu la nature intermittente du phénomène de l'effluve en distinguant à chaque alternance une période sombre et une période lumineuse<sup>2</sup>), celle-ci correspondant à la décharge et s'accompagnant d'une dépense d'énergie; mais il nie l'existence de ces successions de pointes d'intensité (franges). Il attribue l'observation qu'en ont faite *Klemenc* et ses collaborateurs à la présence d'humidité dans l'effluveur ou à de mauvaises connexions.

Quant à nous, comme nous l'avons déjà dit, et comme nous l'exposerons plus en détail ci-après, nous avons bien pu confirmer la production des franges et nous avons pu en attribuer l'absence, dans les essais de *Manley*, au montage adopté par cet auteur pour la connexion de l'oscillographe au circuit. En effet, ce montage, ainsi qu'il est indiqué dans la partie expérimentale, exclut l'arrivée dans l'oscillographe de courant de haute fréquence. Effectivement, en reproduisant le montage de *Manley*, nous avons constaté que les franges disparaissaient.

En revanche, en superposant, à l'aide d'un commutateur électronique, comme nous l'avons fait nous-même, les courbes  $e/t$  et  $i/t$ , *Manley* a bien enregistré un décalage équivalant à un angle de phase de  $\pi/2$ , entre ces deux courbes.

Nos déterminations oscillographiques, dont la technique est décrite sommairement dans la partie expérimentale, ont abouti aux résultats suivants: La courbe  $e/t$  est une sinusoïde parfaite quelle que soit la tension; en revanche, la courbe  $i/t$ , où  $i$  est l'intensité du courant d'alimentation (courant de base) à la fréquence du réseau (50 cycles/sec), est une sinusoïde assez déformée. La fig. 2 est une photographie de l'oscillogramme représentant la courbe  $i/t$  (2 alternances) dans le domaine des tensions inférieures au seuil. La fig. 3 montre comment la partie de la courbe  $i/t$ , suivant immédiatement le passage à travers l'axe, se résout en une zone plus ou moins brillante. Cette zone correspond à la fraction de l'alternance durant laquelle se succèdent les pointes d'intensité dont il a été question plus haut. En réalité ces pointes d'intensité apparaissent sur l'écran de l'oscillographe comme une multitude de fins traits verticaux dont l'ensemble constitue une sorte de frange surmontant la courbe  $i/t$ . Sur la photographie, on ne voit pas ces pointes d'une manière très nette, car la

<sup>1</sup>) Dans le mémoire précédent (loc. cit.), p. 2046, dernière ligne, nous avons écrit par erreur: l'angle de déphasage n'exécède pas quelques degrés; il y a lieu de modifier en: l'angle de déphasage ne diffère de  $\pi/2$  que de quelques degrés.

<sup>2</sup>) Examinant, par la méthode du miroir tournant, la lumière émise par un effluveur en fonctionnement, *Klemenc* et ses collaborateurs avaient mis en évidence, d'une manière très nette, la succession de ces périodes. On peut donc bien dire que l'effluve s'allume et s'éteint à nouveau à chaque alternance du courant.

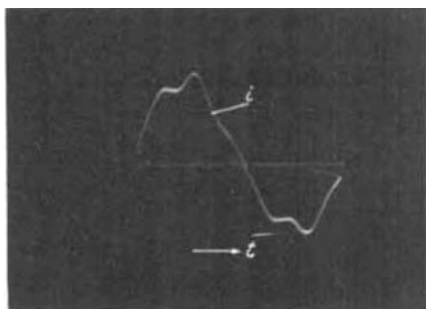


Fig. 2.

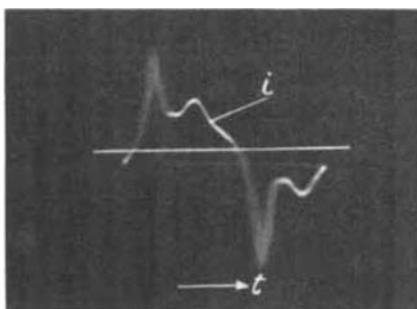


Fig. 3.

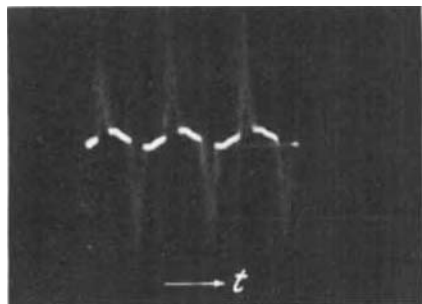


Fig. 5.

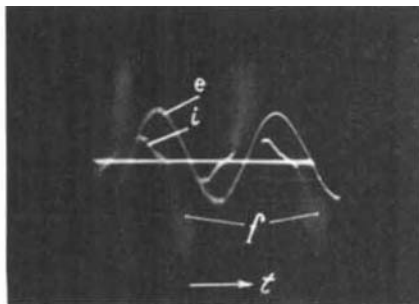


Fig. 6.

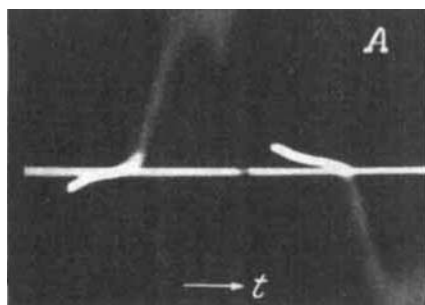


Fig. 7.

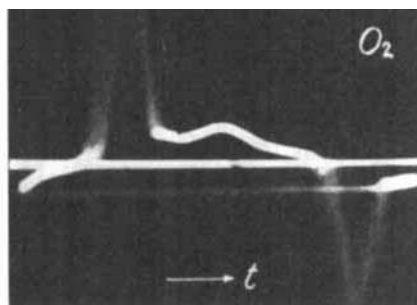


Fig. 8.

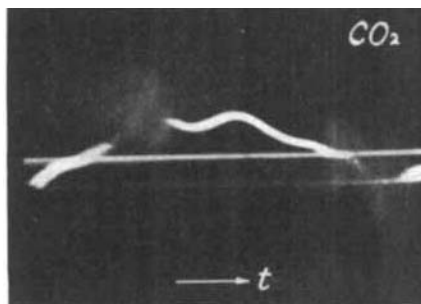


Fig. 9.

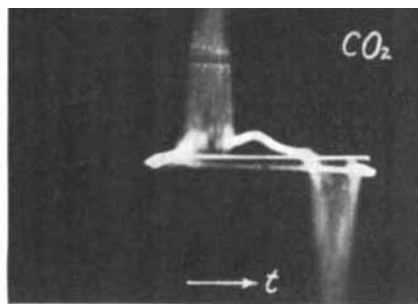


Fig. 10.

durée des décharges qu'elles représentent est trop brève par rapport à la pose nécessaire. Suivant la nature du gaz, la zone des franges couvre une partie plus ou moins grande de l'alternance. Mieux qu'une photographie, un schéma (v. fig. 4) permet de se rendre compte de l'aspect réel de la courbe  $i/t$ .

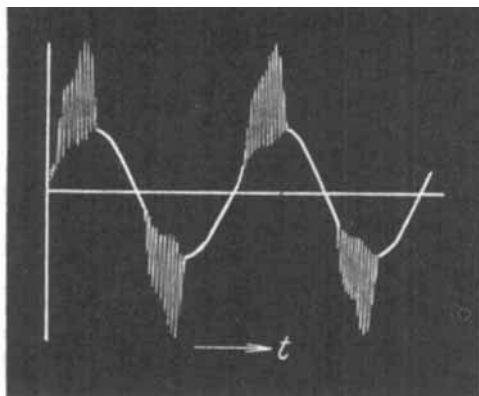


Fig. 4.

La hauteur de ces pointes donne une indication de leur intensité par rapport à l'intensité du courant de base; des mensurations approximatives nous ont montré que les intensités instantanées peuvent être de l'ordre de plusieurs centaines de fois celle du courant de base. La fig. 5 rend compte de ces constatations.

Comment peut-on, des observations oscillographiques, tirer des conclusions relatives au mécanisme de la production de la décharge sous forme d'effluve? Pour répondre à cette question, il faut se rappeler que l'effluve jaillit entre deux surfaces isolantes: les diélectriques solides; et qu'au-dessus du seuil la couche gazeuse cesse de se comporter comme un diélectrique. A chaque alternance du courant, c'est-à-dire à chaque demi-période, les deux faces internes du diélectrique se chargent; l'une étant de signe contraire à l'autre. Au début de l'alternance suivante, lorsque la tension s'annule pour changer de sens, par suite de la conductibilité créée, les charges accumulées s'écoulent à travers le gaz sous forme d'une multitude de petites étincelles d'une durée très brève.

Notre attention a été spécialement attirée par la fréquence des oscillations correspondant aux pointes d'intensité, soit par la durée de ces petites décharges. A ce propos notons que les fortes intensités dont il a été question ne sont possibles que grâce à l'ionisation intense qui crée une bonne conductibilité du milieu gazeux pendant la décharge, et que d'autre part ces courants intenses ne peuvent traverser le diélectrique solide que du fait de leur fréquence élevée. Il est donc

intéressant de connaître l'ordre de grandeur de ces fréquences, ou de la durée T de ces décharges.

Nous avons fait un calcul, très grossièrement approximatif, en nous basant sur la formule:

$$T = \frac{1}{n} = \frac{2\pi \cdot C \cdot E}{I} \quad \text{où } n = \text{fréquence};$$

elle n'est autre que la formule (b) (dans laquelle  $\omega$  est remplacé par  $2\pi/T$ ) bien que celle-ci ne soit applicable qu'à un courant sinusoïdal; or ce n'est certainement pas le cas ici. La valeur de I est évaluée par la méthode décrite plus haut; E est une tension de l'ordre de grandeur de la tension efficace aux bornes de l'effluveur et la capacité C est celle des parois ( $C_{\text{verre}}$ ). La fréquence ainsi trouvée est d'environ  $10^4$ , ce qui correspond à une durée  $\frac{1}{2} \cdot 10^{-4}$  sec., étant donné que chacune de ces pointes d'intensité appartient au domaine d'une seule alternance, en raisonnant toujours comme si l'on se trouvait en présence d'un courant alternatif sinusoïdal.

Warburg<sup>1)</sup> avait bien signalé que la décharge sous forme d'effluveur s'accompagne de la production de courants dont la fréquence est plus élevée que celle du courant de base. Il attribuait à ces courants une fréquence comprise entre  $10^5$  et  $10^6$ , mais il pensait que ces courants n'interviennent pas dans les réactions chimiques dont l'effluveur est le siège.

Reprenant la question, Klemenc et ses collaborateurs<sup>2)</sup> trouvent que la fréquence de ces courants doit être comprise entre  $10^4$  et  $10^5$  périodes par seconde, sans faire mention du rôle que ces courants pourraient jouer dans les réactions chimiques.

*Consommation d'énergie.* Il semble bien établi que dans un effluveur traversé par la décharge, la tension présente par rapport à l'intensité un déphasage en arrière de  $\pi/2$ ; le courant serait donc totalement déwatté. En ce cas, comment expliquer la consommation d'énergie d'un effluveur en fonctionnement? Notre opinion sur cette question est que pratiquement toute l'énergie est dépensée à alimenter les petites décharges qui apparaissent sur l'oscillogramme sous forme de franges.

Comme il l'a été dit plus haut, durant une partie de l'alternance du courant de base, l'effluveur se comporte comme un condensateur qui se charge (période sombre); durant une autre partie de l'alternance, il se décharge en accomplissant dans le gaz un travail (période lumineuse). Ce travail réside dans des processus tels qu'activation, ionisation d'atomes ou de molécules, et dans la dissociation de molécules; or ces réactions nécessitent passablement d'énergie. C'est à ce travail que se rapporte le facteur de puissance k qui a fait l'objet d'une étude dans notre précédent mémoire.

<sup>1)</sup> Warburg, loc. cit.

<sup>2)</sup> Klemenc, loc. cit.



Certains gaz, comme A, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, après avoir donné lieu à ces phénomènes retournent instantanément à leur état initial, tandis que d'autres, comme CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>, subissent une décomposition ou, comme O<sub>2</sub>, une transformation (en ozone), toutes réactions également consommatrices d'énergie<sup>1</sup>). Précisément la production d'ozone, si facile à déceler et si démonstrative de l'action chimique de l'effluve peut être invoquée à l'appui de notre manière de voir. En effet, nous avons observé que dès que les conditions sont réalisées pour la formation des franges sur l'oscillogramme, le courant d'oxygène traversant l'effluveur se charge d'ozone.

A ce sujet, il y a lieu de relever que dans l'effluve, par le fait même qu'il est constitué d'une succession de petites décharges réparties dans l'ensemble du gaz et ne jaillissant que pendant une partie de la période du courant, la densité d'énergie est relativement minimale et l'échauffement du gaz est beaucoup plus faible que, par exemple, dans la décharge sous forme d'arc. Les conditions qui règnent dans l'effluve sont donc particulièrement favorables à la formation de l'ozone<sup>2</sup>).

*Déphasage de la courbe e/t par rapport à i/t.* Afin de nous assurer que la diminution de l'angle de phase entre ces deux courbes, pour un effluveur en fonctionnement, était une réalité, ainsi que certains auteurs cités plus haut l'avaient affirmé, nous avons fait construire un *commutateur électronique*. Cet appareil permet d'observer simultanément ces deux courbes sur l'écran de l'oscillographe.

Nous ne sommes jamais parvenus à mettre en évidence la moindre variation dans le déphasage entre la courbe e/t et la courbe i/t, qui reste toujours très voisin de  $\pi/2$ . La fig. 6 montre qu'il en est bien ainsi, la sinusoïde de la tension (courbe e) est bien déphasée en arrière d'approximativement  $\pi/2$  par rapport à la courbe i, relative au courant de base (le temps va de gauche à droite).

On remarquera que la zone des franges (f) apparaît précisément dans le temps, au moment où la valeur de la tension décroît pour s'annuler et changer de sens.

<sup>1</sup>) Ces réactions résultant pour une part d'actions électroniques — chocs, sur les molécules, d'électrons ou d'ions — l'énergie mise en œuvre serait en rapport avec le potentiel d'ionisation du gaz considéré; de là peut-être les variations du facteur de puissance d'un effluveur suivant le gaz qu'il enferme. A ce sujet, voir notre précédent mémoire (loc. cit.).

<sup>2</sup>) Cependant de l'ozone, en quantité notable, a pu être obtenu au moyen de l'arc (*E. Briner, J. Desbaillets et H. Höfer, Helv. 23, 323 (1940)*), si celui-ci jaillit à une faible intensité dans de l'oxygène circulant à pression réduite et à grand débit. Ces conditions — faible densité d'énergie répartie dans le gaz, durée très brève de contact du gaz avec la décharge — sont favorables à la formation de l'ozone; elles sont réalisées, comme on vient de le montrer, à un degré encore beaucoup plus élevé dans l'effluve; de là les rendements énergétiques satisfaisants obtenus dans la production de l'ozone au moyen de ce mode de décharge.

*Individualité du gaz à l'égard du phénomène des franges.* Pour tous les gaz étudiés, la courbe  $i/t$ , vue à l'oscillographe, a toujours eu la même allure générale, telle qu'elle a été décrite précédemment. Néanmoins la nature des différents gaz se manifeste par des particularités dans le détail des franges. A titre d'exemple, nous donnons la reproduction de quelques oscillogrammes représentant deux alternances de la courbe  $i/t$  de trois gaz parmi les plus caractéristiques.

Tout d'abord la courbe de l'argon (fig. 7). On remarque d'emblée l'ampleur de la zone des franges et la fraction importante de l'alternance qu'elle occupe (plus de la moitié). Ceci est certainement en rapport avec le bas potentiel d'ionisation et la faible tension critique de ce gaz. La fig. 8 est la courbe de l'oxygène, établie pour une même intensité du courant de base (même amplitude de la sinusoïde). La zone des franges est beaucoup moins étendue que précédemment et n'intéresse plus qu'une petite fraction de l'alternance (environ  $\frac{1}{4}$ ).

Les fig. 9 et 10 se rapportent au  $\text{CO}_2$ ; elles présentent une particularité en ce sens que la zone des franges, au lieu de surmonter la sinusoïde de base, comme c'est le cas pour la plupart des gaz, couvre une partie de cette courbe. Quelques petites décharges s'inscrivent de part et d'autre de la sinusoïde de base. Dans l'état actuel de nos connaissances de la question, nous ne pouvons pas nous prononcer encore sur les causes de cette particularité. En ce qui concerne les caractères de la décharge sous forme d'effluve — notamment la production des franges — tels que nous les avons analysés et décrits ci-dessus, il y a lieu de relever qu'ils se manifestent dans des conditions et à des degrés d'intensité qui pourraient différer si l'on faisait varier la pression et la fréquence<sup>1</sup>).

### Partie expérimentale.

*L'effluveur plan.* — Afin de pouvoir faire varier à notre gré les caractéristiques de l'effluveur, nous avons eu recours, dans cette partie de nos recherches, à un effluveur du type plan. Celui-ci comporte un cadre séparateur en carton bakélinisé de 0,3 cm d'épaisseur, dont les dimensions extérieures sont  $20 \times 30$  cm et les dimensions intérieures  $14 \times 24$  cm. En empilant des cadres identiques de 0,1 cm d'épaisseur, on peut augmenter l'épaisseur de la couche gazeuse. De part et d'autre de ce cadre s'appliquent les deux diélectriques solides, sur lesquels on pose les armatures métalliques en relation avec la source de courant à haute tension. Les armatures sont en feuille d'étain ( $14 \text{ cm} \times 24 \text{ cm}$ ). L'ensemble est maintenu en place par deux épaisses plaques de serrage en carton bakélinisé que l'on peut rapprocher au moyen de vis et d'écrous placés en périphérie. La circulation du gaz se fait par deux conduits ménagés dans l'épaisseur du cadre séparateur et dont les ouvertures sont diagonalement opposées (voir fig. 11).

En ce qui concerne l'alimentation ainsi que les mesures de la tension et de l'intensité, nous avons employé les mêmes méthodes que lors de notre précédente recherche.

Pour les raisons que nous avons indiquées, il importait que le diélectrique solide fût aussi mince que possible, l'importance des phénomènes se rapportant au diélectrique gazeux s'en trouvant par là accrue. Une partie de nos essais a été effectuée avec un diélectrique constitué par de la feuille de verre de 0,085 cm d'épaisseur.

<sup>1</sup>) Des mémoires seront ultérieurement consacrés aux résultats obtenus sur ces questions.

La capacité  $C_{\text{verre}}$ , exprimée en  $\mu\text{F}$ , peut se calculer, en première approximation à l'aide de l'expression

$$C = D \frac{S}{4 \pi \cdot e \cdot 9 \cdot 10^5}$$

où  $D$  = constante diélectrique du verre prise ici égale à 7;  $S$  = surface d'une armature soit  $340 \text{ cm}^2$ ; et  $e$  = épaisseur totale du diélectrique soit  $2 \times 0,085 \text{ cm}$ .

On trouve  $C_{\text{verre}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \mu\text{F}$ .

$C_{\text{gaz}}$  se calcule en prenant  $D = 1$  et  $e = 0,3 \text{ cm}$ ; on trouve alors pour  $C$  une valeur égale à  $9,1 \cdot 10^{-5} \mu\text{F}$ . Dans un tel appareil la capacité gazeuse est, on le voit, bien inférieure à celle des parois.

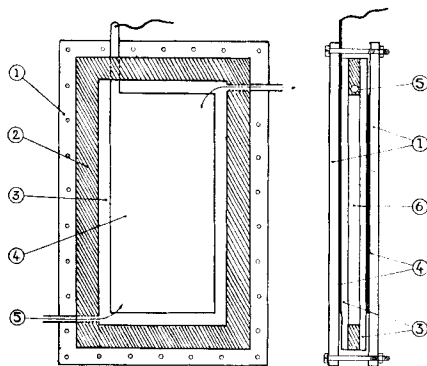


Fig. 11.

*Effluveur plan.*

- 1: Plaque de serrage. 2: Cadre séparateur. 3: Diélectrique solide.  
4: Armature. 5: Entrée et sortie du gaz. 6: Diélectrique gazeux.

Il en résulte que c'est avant tout de la capacité gazeuse que dépendra, pour une tension donnée, l'intensité du courant traversant l'effluveur. Le calcul donne la valeur de  $8,5 \cdot 10^{-5} \mu\text{F}$ , pour la capacité totale de l'effluveur<sup>1)</sup>; ainsi, en dessous du seuil, pour une même tension et une même fréquence, l'intensité du courant serait réduite au 1/15 environ de sa valeur, par l'interposition du gaz.

*Courbes caractéristiques E/I.* — Nous avons tracé les courbes caractéristiques  $E/I$  ( $E$  en  $\text{kV}$ , porté en abscisse et  $I$  en  $\text{mA}$  portée en ordonnée) correspondant aux gaz suivants:  $\text{A}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ , pris à la pression atmosphérique et à la température ambiante, et pour une fréquence du courant d'alimentation de 50 cycles/seconde. Ces gaz ont été au préalable purifiés chimiquement et desséchés. Pour obtenir une bonne reproductibilité des courbes  $E/I$ , il faut avoir soin de «rincer» l'effluveur, durant un temps suffisant, avec le gaz que l'on se propose d'étudier.

L'examen de la fig. 1 montre que les courbes  $E/I$  des différents gaz sont comprises entre deux droites passant par l'origine des axes de coordonnées. La moins inclinée de ces droites répond à l'équation (a),  $I = E \cdot \omega \cdot C_{\text{tot}}$ .  $C_{\text{tot}}$  a précisément la valeur  $8,5 \cdot 10^{-5} \mu\text{F}$ , trouvée par le calcul. L'autre droite est celle représentant l'équation (b),  $I = E \cdot \omega \cdot C_{\text{verre}}$  (gaz remplacé par du mercure).  $C_{\text{verre}}$  y a la valeur  $1,3 \cdot 10^{-3} \mu\text{F}$  trouvée plus haut.

*Influence de l'ozone sur la courbe E/I de l'oxygène.* — En soumettant de l'oxygène à l'action de l'effluveur, ce gaz se transforme peu à peu en ozone; mais cette transformation n'est jamais totale, car la réaction s'accompagne d'une destruction de l'ozone formé et l'on atteint au bout d'un certain temps un équilibre de régime. La concentration de l'oxygène en ozone, correspondant à cet état d'équilibre, dépend en premier lieu de la température.

<sup>1)</sup> Nous avons vérifié l'actitude de cette valeur au moyen d'un capacimètre.

La formation d'une plus ou moins grande quantité d'ozone dans l'oxygène ne va pas sans avoir une répercussion sur la caractéristique E/I de l'oxygène pur. A ce propos, nous avons constaté, ainsi que l'avaient déjà fait *Ehrlich* et *Russ*<sup>1)</sup>, qu'à égalité de tension l'intensité du courant diminue fortement lorsqu'augmente la concentration en ozone<sup>2)</sup>. Dans la fig. 1, deux courbes se rapportent à de l'oxygène contenant respectivement 1,3% et 7% d'ozone; elles montrent clairement la diminution de l'intensité du courant provoquée par la présence de ce composé. Effectivement, la présence d'ozone dans l'oxygène se fait également sentir sur la valeur du seuil qui augmente avec la concentration en ozone. Avec l'effluveur plan décrit plus haut, le seuil de l'oxygène pur se trouve à environ 6,5 kV; il monte à plus de 9 kV pour une concentration de 7% d'ozone. Pour tracer la courbe correspondant à l'oxygène pur, il est donc indispensable de faire circuler ce gaz très rapidement à travers l'effluveur, de manière que la concentration en ozone demeure la plus faible possible.

*Cas du chlore.* — Ainsi qu'il ressort de l'examen de la fig. 1, la courbe E/I se rapportant au chlore ne présente aucun point d'inflexion et ne s'éloigne que très peu de la droite définie par l'équation (a). En effet, avec l'effluveur plan et le transformateur H.T. utilisés pour ces essais, il ne nous a pas été possible de soumettre ce gaz à l'action de l'effluveur. Le maximum de tension du transformateur (13 kV) était encore inférieure au seuil du chlore.

*Etude oscillographique.* — Nous avons étudié au moyen de l'oscillographe à rayons cathodiques les courbes représentant la tension et l'intensité du courant traversant l'effluveur soit en dessous, soit en dessus de la tension critique. Les conclusions que nous avons pu tirer de cette étude ont été exposées dans la partie introductive.

L'appareil utilisé lors de ces observations était du type à cathode émissive, de la marque Cossor. En réglant la fréquence du balayage, on peut obtenir sur l'écran une image nette représentant une ou plusieurs alternances du courant ou de la tension. Pour observer la courbe se rapportant à la tension, on court-circuite les bornes de l'effluveur par une très grosse résistance (10 mégohms); une partie de la chute de potentiel dans cette résistance est appliquée aux plaques de déflexion (Py) de l'oscillographe. Lors de ces essais, nous avons pris soin de relier à la terre une des bornes du transformateur ainsi qu'une des armatures de l'effluveur.

Pour obtenir la courbe représentant l'intensité, on insère dans le circuit, entre l'effluveur et la terre une résistance de 20000 à 50000  $\Omega$  suivant l'intensité du courant et l'on relie l'oscillographe aux bornes de cette résistance. Dans ces conditions, nous avons toujours obtenu des courbes *i/t* présentant les particularités décrites précédemment; à savoir des sinusoides plus ou moins déformées surmontées de franges. Même lorsque varient les caractéristiques de l'effluveur, soit par exemple l'épaisseur du gaz ou la nature et l'épaisseur des diélectriques, la courbe *i/t* s'est toujours manifestée sous cet aspect.

En ce qui concerne l'absence de franges observée par *T.C. Manley*, nous l'attribuons, comme il l'a été dit plus haut, à une erreur de montage de l'oscillographe dans le circuit. Cet appareil était connecté entre la terre et une des bornes du transformateur H.T. de telle sorte que, pour être décelés, les courants de fréquence élevée produisant les franges devaient traverser le transformateur. Or ce dernier agit à leur égard comme une self de choc ou d'arrêt, c'est-à-dire en ne laissant passer que les composantes basse fréquence (fréquence d'alimentation). Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que les sinusoides observées par *T.C. Manley* fussent parfaitement unies et continues, comme les décrit l'auteur. Nous avons d'ailleurs reproduit le montage en question: les franges disparaissent effectivement.

*Effet de la variation de l'épaisseur et de la nature du diélectrique.* — Nous indiquons encore ci-après quelques résultats obtenus sur ce sujet grâce à la commodité que présente l'effluveur plan pour ce genre de mesures.

<sup>1)</sup> *Ehrlich* et *Russ*, Z. Elektroch. **19**, 336 (1913).

<sup>2)</sup> Comme nous l'avons dit dans la première partie, cette action est attribuable au fait que l'ozone doit avoir un seuil particulièrement élevé. *D. Monnier* (Thèse, Genève 1932) a signalé qu'à égalité de tension, l'intensité du courant diminue avec la décroissance du débit; ceci s'interprète par le fait que la concentration augmente avec la diminution du débit.

Nous avons fait quelques essais en changeant la nature du diélectrique; le carton bakérisé s'est avéré un excellent diélectrique, résistant en particulier très bien à l'action de l'ozone. Au point de vue énergétique, les rendements sont semblables à ceux obtenus avec le verre.

Nous avons également expérimenté des diélectriques très épais (verre de 4 mm d'épaisseur); à égalité de tension, l'intensité du courant devient très faible, mais le rendement énergétique ne se trouve que peu modifié. Ceci montre à quel point l'énergie dissipée dans le diélectrique solide reste faible par rapport à l'énergie totale consommée par l'effluveur.

#### RÉSUMÉ.

L'effluve et son action chimique ont été étudiés à l'aide d'un effluveur plan se prêtant bien aux mesures et aux calculs. On a établi pour les gaz A, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, les courbes caractéristiques de la tension aux bornes de l'effluveur en fonction de l'intensité du courant qui le traverse; les gaz se différencient fortement les uns des autres par leur tension critique ou seuil, valeur de la tension à partir de laquelle l'effluve jaillit, et la couche de gaz cesse de se comporter comme une capacité pure. Dans le cas de O<sub>2</sub>, l'augmentation marquée de la tension avec la concentration en ozone est attribuée à une tension critique élevée de ce dernier gaz.

L'emploi d'un oscillographe cathodique et d'un commutateur électronique a permis d'analyser le mécanisme de production de l'effluve, en mettant en évidence le caractère intermittent, signalé déjà par quelques auteurs, de ce mode de décharge.

La structure de l'effluve consiste en une succession de pointes d'intensité très marquées, surmontant la courbe de l'intensité de base (aspect de franges) et se succédant rapidement; dans nos essais, la fréquence de ces pointes d'intensité a été de l'ordre de 10<sup>4</sup>—10<sup>5</sup>, pour un courant de base de fréquence 50.

Le travail accompli par le courant pour produire des activations, ionisations, dissociations et des transformations chimiques est localisé dans la zone des franges, car le courant de base est à peu près totalement déwatté. Effectivement, on n'enregistre la formation de l'ozone que dans les conditions où les franges apparaissent sur l'oscillogramme de l'intensité.

Nous tenons à remercier très vivement la «*Fondation pour bourses dans le domaine de la Chimie*» qui a permis à l'un de nous (V. S.) de se consacrer à ces recherches.

Notre reconnaissance va aussi à l'«*Aluminium-Fonds*», Neuhausen, dont les subventions nous ont été utiles pour l'acquisition de divers instruments électriques nécessaires à nos mesures.

Laboratoires de Chimie technique,  
théorique et d'électrochimie de l'Université de Genève.