

**285. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques
XXXV. Contribution à l'étude de la décharge sous forme d'effluve;
étude calorimétrique et oscillographique de l'influence exercée par
la fréquence du courant en rapport avec la production d'ozone**

par **B. Kovaliv** et **E. Briner**.

(29 IX 52)

Dans ces recherches, ainsi que dans les précédentes¹⁾, nous avons eu recours à la méthode calorimétrique en vue de mesurer le rendement énergétique de la production de l'ozone au moyen de l'effluve. Les méthodes électriques de mesure de l'énergie consommée, notamment la méthode des 3 ampèremètres, qui a été utilisée dans les recherches antérieures²⁾, ne conduisent en effet à des résultats suffisamment exacts que si le courant parcourant le circuit est sinusoïdal. Or, c'est loin d'être le cas, comme l'ont montré les recherches précédentes¹⁾ et les nôtres. En effet, des courants de différentes fréquences et de caractère apériodique viennent se superposer, lors du jaillissement de l'effluve, au courant alternatif de base alimentant l'effluveur.

Quant au jaillissement de l'effluve, rappelons qu'il ne se produit que lorsque la tension appliquée à l'effluveur dépasse une certaine valeur, dite tension critique ou simplement seuil. Mais, et c'est là un des résultats essentiels des derniers travaux effectués dans nos laboratoires³⁾, la durée du jaillissement de l'effluve n'est qu'une courte fraction de la période: la fraction pendant laquelle le diélectrique gazeux de l'effluveur est traversé par des décharges, le diélectrique solide continuant à fonctionner comme une capacité. Or, c'est pendant cette courte fraction que peuvent se produire des synthèses chimiques, notamment celle de l'ozone, par des actions simultanées, d'ordre thermique, électronique et photochimique qui, d'une façon générale, interviennent dans les décharges électriques⁴⁾. Comme nous le soulignons dans notre travail, ce sont précisément les conditions

¹⁾ *V. Spreter & E. Briner*, *Helv.* **32**, 2044 et 2524 (1949).

²⁾ *E. Briner & B. Susz*, *Helv.* **13**, 678 (1930), et *B. Susz*, thèse, Genève 1929. *E. Briner & D. Monnier*, *Helv.* **24**, 844 (1941), et *D. Monnier*, thèse, Genève 1932. *E. Briner & B. Bever*, *Helv.* **25**, 900 (1942), et *B. Bever*, thèse, Genève 1934.

³⁾ Ceux signalés en ¹⁾ et les nôtres. D'autre part, dans deux publications antérieures, *Klemens, Hinterberg & Höfer*, *Z. El. Ch.* **43**, 708 (1937), et *Manley*, *Trans. El. Soc.* **84**, 83 (1943), qui se sont aussi servis de la méthode oscillographique, ont relevé que la consommation d'énergie dans l'effluveur n'intervenait que durant une fraction de la période; mais ces auteurs n'ont pas relié, ainsi que nous l'avons fait, cette fraction de la période à l'action chimique de la décharge sous forme d'effluve.

⁴⁾ Voir à ce sujet *E. Briner*, *Arch. Sci.* **23**, 25 et 79 (1941); *Bl.* **15**, 65 (1948).

réalisées lors du jaillissement de l'effluve qui conviennent particulièrement bien à la production de l'ozone. De là le rendement beaucoup plus élevé qui caractérise ce mode de préparation de l'ozone par rapport aux autres méthodes.

Dans la «Partie expérimentale» de ce mémoire, nous insistons beaucoup sur l'impossibilité dans laquelle on se trouve de mesurer exactement l'intensité du courant traversant l'effluveur lorsque l'effluve jaillit. Cette impossibilité est le fait de la complexité, déjà relevée plus haut, des courants circulant dans l'effluveur, et dont la résultante, mesurée par les divers instruments électriques, varie selon les conditions existant dans le circuit, en particulier la grandeur de la résistance. Or, la méthode calorimétrique de mesure de l'énergie permet précisément de se libérer de cette variabilité de l'intensité mesurée électriquement. C'est pour cela que nous nous sommes efforcés d'employer cette méthode, en l'améliorant encore quelque peu, à la détermination du rendement énergétique de l'action chimique de l'effluve.

La valeur du seuil revêtant un grand intérêt pour la connaissance de l'effluve, nous lui avons consacré un paragraphe spécial, où nous exposons les différents procédés auxquels nous avons eu recours pour sa détermination; ceci concurremment avec le procédé, basé sur la mesure de l'intensité en fonction de la tension, utilisé dans le travail précédent¹⁾ et que nous avons complété sur plus d'un point.

Comme dans le travail précédent¹⁾, nous nous sommes servis d'une manière suivie de l'oscillographe cathodique. Mais cette méthode d'investigation a pu être appliquée dans des conditions plus favorables grâce à l'instrument à deux faisceaux dont nous avons pu disposer; ce qui nous a permis notamment d'opérer dans un large domaine de fréquences.

De même que précédemment, nous avons accordé une grande attention aux pointes d'intensité apparaissant à la manière de franges sur les oscillogrammes au-dessus du seuil et se superposant à la courbe de l'intensité en fonction du temps. A ce propos, nous avons pu examiner les déformations marquées subies par la courbe de l'intensité et attribuables (voir la partie expérimentale) à des harmoniques du courant de base; ces déformations exercent une certaine action sur le régime des franges.

Concernant la production d'ozone, nous avons voulu principalement étudier l'effet exercé sur l'effluve par la fréquence du courant alimentant l'effluveur. Du point de vue pratique, on peut se demander en effet si l'on trouve un avantage à opérer, pour l'obtention de l'ozone, à des fréquences plus élevées que la basse fréquence du réseau.

¹⁾ *V. Spreter & E. Briner*, loc. cit. p. 2524.

D'une façon générale, au sujet des résultats des mesures de l'action chimique des décharges électriques, il y a lieu de rappeler qu'il n'est pas toujours aisé de dégager l'effet produit par l'un ou l'autre des facteurs qu'on fait varier; car – et c'est là une caractéristique de ce domaine de recherches – les différents facteurs agissants ne sont pas indépendants les uns des autres et s'influencent d'une manière plus ou moins marquée. Ainsi, par ex., du fait que l'effluveur se comporte – presque complètement en dessous du seuil et partiellement au-dessus – comme une capacité, l'accroissement de la fréquence va déterminer, pour une même tension, une élévation de l'intensité et par conséquent de l'énergie fournie à l'effluveur. A supposer que le rendement énergétique de formation d'ozone ne soit pas modifié, on devrait enregistrer un accroissement de la production de ce corps. Mais l'augmentation de l'intensité provoque un échauffement marqué du gaz effluvé, oxygène ou air, ce qui est préjudiciable à l'ozone et agira par suite défavorablement sur le rendement. Pour obvier à cet inconvénient, il faudrait refroidir plus fortement l'effluveur ou augmenter le débit du gaz, de façon à préserver davantage l'ozone de la destruction thermique.

Ainsi, pour mettre en évidence plus nettement l'effet exercé par l'un ou l'autre des facteurs agissants, il a fallu opérer très méthodiquement en procédant à de nombreuses mesures. Dans les tableaux de nos résultats, chaque valeur indiquée est la moyenne d'au moins quatre déterminations.

Les mesures ont porté sur l'oxygène et sur l'air, le rendement de production dans l'oxygène étant toujours, comme cela est d'ailleurs connu, de beaucoup supérieur à celui obtenu pour l'air; elles ont été faites à différentes fréquences, dans des conditions variées de tension, d'intensité de courant et de débit gazeux.

Pour ne citer que quelques résultats concernant les points qui ont spécialement retenu notre attention, nous relèverons, en ce qui concerne l'influence de la fréquence – dans la limite de nos essais effectués en série, soit de 50 à 1380 périodes à la seconde (per/sec) -- qu'on ne trouve pas d'amélioration marquée dans le rendement énergétique, mesuré calorimétriquement, de la production d'ozone lorsqu'on élève de fréquence. C'est ainsi que le rendement le plus élevé obtenu dans un de ces essais – 174 g O₃ à 0,27 % au kilowatt-heure (kWh) pour O₂ et 78 g/kWh à 0,014 % pour l'air – l'ont été à 50 per/sec et aux débits respectifs de 200 et 800 litres à l'heure (l/h). Ce sont il est vrai des rendements limites, dans ce sens qu'ils n'ont plus subi d'amélioration lorsqu'on a augmenté le débit au delà de ces valeurs¹).

¹ Nous signalerons plus loin un rendement encore plus élevé (200 g/kWh) atteint à une tension de très peu supérieure au seuil, c'est-à-dire dans des conditions inapplicables dans la pratique.

Cependant, pour l'oxygène, et à un moindre degré pour l'air, aux fréquences élevées, et notamment à 1380 per/sec, les meilleurs rendements obtenus — 140 g/kWh et 63 g/kWh — ne sont pas les rendements limites car les courbes donnant le rendement en fonction du débit (voir ces courbes plus loin) sont encore ascendantes au débit de 800 l/h; mais notre appareillage ne nous a pas permis d'opérer à des débits supérieurs.

Quant au seuil, loin d'être affecté favorablement par l'accroissement de la fréquence, comme on aurait pu s'y attendre, il subit au contraire une légère élévation lorsque la fréquence augmente.

Toutefois, on reconnaît un avantage technique à élever la fréquence, dans ce sens que, du fait du comportement capacitif de l'effluveur, celui-ci pourra travailler à une puissance accrue aux fréquences plus élevées et produire par conséquent davantage d'ozone.

Dans un prochain mémoire, nous donnerons les résultats obtenus sous pression réduite et montrant notamment la diminution très marquée que subit alors le seuil.

Partie expérimentale.

A. Appareils et méthodes de mesure.

§ 1. Appareillage.

Il comprend le dispositif calorimétrique et le circuit électrique. Nous nous sommes servis pour nos essais calorimétriques du montage déjà utilisé précédemment¹⁾ et dont le schéma a fait l'objet d'une figure à laquelle on voudra bien se reporter. L'effluveur, en verre ordinaire, du type annulaire, a les dimensions suivantes: hauteur 380 mm, diamètre extérieur 45 mm, diamètre intérieur 30 mm, épaisseur du gaz 5 mm, épaisseur du verre 1,25 mm, volume de l'espace gazeux 220 cm³.

Nous avons perfectionné le dispositif de la récupération de la chaleur en soudant à la sortie de l'effluveur un tube de verre de 5 m de long et de 8 mm de diamètre, montant en colimaçon autour de l'effluveur. Ainsi, même à un débit de 800 litres à l'heure, et malgré un fort dégagement de chaleur, le gaz effluvé n'emporte que très peu de chaleur. D'ailleurs, si le bain calorimétrique se trouve à la température ambiante, il n'est pas influencé par le gaz qui arrive.

De même que dans le mémoire précédent²⁾, l'effluveur et son prolongement sont placés dans un vase calorimétrique constitué par un récipient *Deuar* muni des mêmes accessoires. L'étalonnage se fait de la même manière.

Le circuit électrique comprend, dans le primaire, à la place d'un potentiomètre utilisé dans les recherches précédentes¹⁾, un auto-transformateur du type Variac. L'armature extérieure de l'effluveur et une des bornes du transformateur élévateur de tension sont reliées à la terre.

Pour obtenir des fréquences autres que celle du réseau (50 périodes à la sec.), seule utilisée dans le travail antérieur²⁾, nous avons eu recours à un alternateur entraîné par un moteur de 15 CV et dont nous pouvons modifier, par un changement de poulie, le couplage de manière à pouvoir opérer aux fréquences 460, 800 et 1380 périodes à la seconde. La variation de l'excitation nous permet d'ajuster à 220 V la tension donnée par l'alternateur. Pour la fréquence 460, nous avons recours à un transformateur de rapport 1:4 pour atteindre cette tension de 220 V.

¹⁾ V. Spreter & E. Briner, loc. cit. p. 2052.

²⁾ V. Spreter & E. Briner, loc. cit. p. 2053.

Dans nos essais sur la production d'ozone, nous employons l'air ou l'oxygène provenant d'un tube où ils sont sous pression. Le gaz passe dans un anémomètre permettant la mesure de débits de 20 à 800 l/h grâce à un jeu de capillaires. Puis, il circule dans un flacon laveur à H_2SO_4 et traverse une tour garnie de KOH. La pression du gaz dans l'effluveur est donnée par un manomètre à Hg placé sur le circuit gazeux avant l'effluveur. Après ce dernier et le prolongement dont il a été question plus haut, le gaz circule dans deux flacons barboteurs à plaque frittée, remplis d'une solution à 10% de KI, destinée au dosage de l'ozone.

La circulation du gaz est assurée d'une part par la pression d'entrée, d'autre part, à la sortie, par l'aspiration d'une trompe à eau. Celle-ci permet en outre d'établir, le cas échéant, une dépression dans l'effluveur, condition réalisée dans les essais dont il sera question dans le prochain mémoire. Les différents récipients sont raccordés par des tubes de verre joints bout à bout à l'aide de courts tubes en matière plastique résistant à l'ozone.

Au débit de 800 l/h, il a été reconnu nécessaire de doubler en parallèle les parties du circuit comportant des barboteurs: flacons laveurs à H_2SO_4 et à KI, chacun de ceux-ci, pris séparément, ne convenant pas à un si grand débit.

§ 2. Les méthodes de mesure électriques.

En ce qui concerne la mesure de la tension aux bornes de l'effluveur, comme dans les travaux précédents¹⁾, nous avons utilisé un voltmètre électrostatique. Mais la mesure de l'intensité a fait l'objet dans nos recherches d'une étude plus approfondie que nous avons reconnu comme nécessaire et dont il sera question plus bas. Nous avons employé deux méthodes, dont l'une seulement, utilisée dans le travail précédent¹⁾, a été prise en considération dans nos calculs. Pour ceux-ci, nous disposons alors des données suivantes:

E = tension aux bornes de l'effluveur en kilovolts,

R = résistance servant à la mesure de l'intensité par la méthode de la chute de tension en kilo-ohms,

V = tension aux bornes de R en volts,

déb = débit du gaz en litres à l'heure,

t = durée de l'effluation en minutes,

q = quantité totale d'ozone obtenue pendant l'essai, exprimée en mg.

A partir de ces données, nous calculons: l'intensité I du courant en milliampères (mA) par la loi d'*Ohm*, la puissance employée VA en volt-ampères, le pourcentage en volume (% O_3) de l'ozone dans le gaz efflué; conditions: température 18° et pression 730 mm Hg:

$$\% \text{O}_3 = \frac{q \cdot 60 \cdot 0,052}{\text{déb} \cdot t}$$

(0,052 est le facteur qui permet de passer de la quantité q en mg au volume d'ozone en litres), et le rendement énergétique mesuré électriquement R_{el} en g d'ozone par kilovolt-ampèreheure (g/kVAh):

$$R_{\text{el}} = \frac{q \cdot 60}{\text{VA} \cdot t}$$

La mesure de l'intensité.

La méthode qui nous a fourni la valeur de l'intensité servant aux calculs consiste à mesurer, à l'aide d'un voltmètre électrostatique, la chute de tension aux bornes d'une résistance élevée parcourue par le courant sortant de l'effluveur. C'est celle que l'on doit à *Warburg*²⁾. Les valeurs ainsi obtenues seront désignées par le symbole I_{ch} .

Mais, en vue de comparaison, nous avons eu recours à un électrodynamomètre de la maison *Hartmann & Braun*, possédant deux sensibilités: de 0,5 à 15 mA et de 1 à 30 mA. Nous désignerons par le symbole I_{a} les indications données par cet instrument. Nous verrons plus loin combien différentes sont les valeurs indiquées par les deux méthodes lorsque l'effluve jaillit.

¹⁾ *V. Spreter & E. Briner*, loc. cit. p. 2053.

²⁾ *Warburg Z. techn. Phys.* **4**, 450 (1923).

Pour nous placer d'abord dans des conditions simples, nous avons opéré à basse tension sans effluveur et sans transformateur élévateur de tension. A l'aide du «Variac» branché sur le réseau, nous faisons varier la tension aux bornes d'un circuit comportant l'électrodynamomètre et une résistance de 20000 ohms, aux bornes de laquelle nous mesurons la chute de tension. Les valeurs de I_d sont supérieures de 5% à celles de I_{ch} pour la même tension. On peut donc dire que les deux méthodes donnent des résultats suffisamment concordants.

Dans une autre série d'essais, nous introduisons le transformateur élévateur de tension et l'effluveur. Celui-ci est traversé par un courant d'oxygène de 20 l/h sous 500 mm Hg. En série, entre l'armature extérieure et la terre, nous intercalons l'électrodynamomètre et la résistance servant à mesurer la chute de tension. Nous avons fait des mesures avec deux montages: dans l'un, l'électrodynamomètre est placé avant la résistance, dans l'autre après. Les mesures ont montré que les valeurs de I_d et de I_{ch} sont indépendantes de l'ordre. Cela prouve que chaque appareil laisse passer tout le courant mesuré par l'autre. En raison de cette indépendance, nous ne mentionnerons qu'un seul couple de valeurs I_d et I_{ch} dans les colonnes se rapportant à la désignation: «appareils en série».

D'autre part, nous avons branché un seul dispositif à la fois, soit l'électrodynamomètre, soit la résistance, et nous avons noté les valeurs obtenues pour l'intensité à la même tension. Les résultats de ces mesures figurent dans le tableau I sous la désignation: «appareils séparés». Pour les deux cas, appareils en série et séparés, nous avons fait de nombreuses mesures de l'intensité en fonction de la tension et aux différentes fréquences, au-dessous et au-dessus du seuil. Les résultats qui figurent dans le tableau I sont les moyennes de plusieurs mesures.

Tableau I.

Fréqu.	Tension	Appareils en série			Appareils séparés		
		I_d	I_{ch}	I_d/I_{ch}	I_d	I_{ch}	I_d/I_{ch}
En dessous du seuil							
50	6 kV	*	0,1	—	*	0,1	—
460	6 kV	1,2	1,3	0,95	1,33	1,4	0,95
800	6 kV	1,95	1,85	0,95	2,1	1,9	1,1
1380	6 kV	3,3	3,3	1,0	3,6	3,8	0,95
En dessus du seuil							
50	9 kV	1,2	0,8	1,5	3,65	0,7	5,2
460	9 kV	3,5	3,5	1,0	5,7	3,8	1,5
800	9 kV	8,1	7,6	1,07	14,0	9,6	1,45
1380	9 kV	11,8	11,2	1,05	14,5	11,6	1,25

*) L'électrodynamomètre n'étant pas assez sensible pour mesurer le courant à 50 per/seconde en dessous du seuil, on n'a pas pu calculer le rapport I_d/I_{ch} pour cette condition.

Les constatations suivantes résultent de l'inspection du tableau. Au-dessous du seuil, les valeurs de I_d et de I_{ch} sont voisines les unes des autres et par conséquent le rapport I_d/I_{ch} , qui permet de passer d'un dispositif à l'autre, se rapproche de l'unité.

Au-dessus du seuil, c'est-à-dire lorsque l'effluve jaillit, on note de grandes différences entre les résultats des deux méthodes, aussi bien pour les appareils en série que pour les appareils séparés. Nous relèverons aussi que les différences sont bien plus marquées à 50 per/sec qu'aux fréquences élevées.

On notera le rôle important joué par la résistance servant à la mesure de l'intensité par la méthode de la chute de tension. Nous nous en sommes rendu compte par l'accroissement des valeurs de I_d lorsqu'on passe du montage en série au montage séparé.

La méthode oscillographique nous a permis de confirmer cette influence de la résistance sur le régime de l'effluve¹⁾. (Nous reviendrons plus loin sur cette constatation.) Aussi avons nous dû choisir pour chaque fréquence la plus petite résistance possible et non pas mesurer la chute de tension sur une partie variable d'une résistance totale constante. De cette façon, nous avons une perturbation minimum de la marche de l'effluveur et des valeurs de l'intensité comparables pour une fréquence donnée, et non des valeurs absolues, qui ne seraient d'ailleurs pas exactes.

Cette variabilité avec les conditions réalisées dans le circuit de l'intensité mesurée, soit avec la méthode de *Warburg*, soit surtout en utilisant l'électrodynamomètre, montre le caractère approximatif de la détermination de la puissance ou de l'énergie consommée par l'effluveur lorsque l'effluve jaillit²⁾.

C'est pour cette raison que la méthode calorimétrique, déjà utilisée à plusieurs reprises dans ce laboratoire, et sur laquelle nous reviendrons dans le paragraphe suivant, est la seule qui permette d'accéder à une connaissance suffisamment exacte de l'énergie consommée par un effluveur en marche.

§ 3. Méthode de mesure calorimétrique.

Les avantages de la méthode calorimétrique sur la méthode électrique pour la mesure de l'énergie consommée dans l'effluveur résultent des travaux précédents et des considérations exposées plus haut. Pour la description de cette méthode, nous renvoyons à l'exposé accompagné d'une figure qui a été donnée³⁾.

En outre, opérant dans des conditions différentes de fréquence du courant, de débit et de pression du gaz effluvé, nous avons dû adapter les mesures à ces conditions en faisant intervenir différentes corrections. Pour simplifier, nous introduisons celles-ci sous forme de termes s'ajoutant algébriquement à l'élévation de température mesurée dans une détermination. Les corrections se rapportent 1^o à l'énergie consommée par la formation de la quantité d'ozone dosée à la sortie de l'effluveur; cette correction est désignée par ΔT_{O_3} ; 2^o, au refroidissement ou au réchauffement des gaz suivant la différence de température à l'entrée et à la sortie de l'effluveur; cette correction est désignée par ΔT_{gaz} .

Pour le calcul lui-même, précisons que l'énergie totale, W_{tot} , fournie et consommée dans l'effluveur, comprend une partie chimique W_{O_3} correspondant à l'ozone formé, sortant de l'effluveur, et une autre partie, la plus importante, qui se retrouve sous forme de chaleur dégagée dans l'effluveur et qui est mesurée calorimétriquement par l'élévation de température; nous la désignons par W_{cal} . Nous pouvons donc écrire:

$$W_{\text{tot}} = W_{\text{cal}} + W_{O_3};$$

le rendement énergétique de production d'ozone, mesuré calorimétriquement (R_{cal}) sera alors:

$$R_{\text{cal}} = W_{O_3}/W_{\text{tot}} \text{ 4)}.$$

Prenant maintenant en considération ces valeurs telles que nous les avons exprimées, en élévations de température pour la mesure calorimétrique, nous pouvons poser:

$$\Delta T_{\text{tot}} = \Delta T_{\text{cal}} + \Delta T_{O_3} + \Delta T_{\text{gaz}}$$

¹⁾ Il y a lieu de préciser que la méthode de la chute de tension pour mesurer l'intensité a été tout d'abord utilisée par *Warburg* (loc. cit.). Ni lui, ni les auteurs qui ont ensuite utilisé la méthode, ne paraissent avoir étudié l'influence exercée par la grandeur de la résistance du circuit.

²⁾ La variabilité de I_{ch} avec R nous avait déjà été signalée par l'un des collaborateurs du laboratoire, M. E. Palluy, Ing. Chim., qui s'est également occupé de mesures semblables.

³⁾ *V. Spreter & E. Briner*, loc. cit. p. 2051.

⁴⁾ Dans le travail précédent, W_{O_3} n'a pas été pris en considération, il est loin d'être négligeable, car le rendement énergétique de 100 g/kWh réalisé dans plusieurs de nos essais, correspond à 8% du rendement énergétique théorique de la production d'ozone. Ainsi, du fait que W_{tot} est réduit à W_{cal} , les rendements énergétiques indiqués dans le mémoire précédent sont quelque peu supérieurs aux valeurs exactes.

Rappelons que pour être traduite en énergie, l'élévation de température doit être rapportée à l'élévation ΔT_0 , fournie par l'étalonnage; celle-ci correspond à une énergie égale à 1 wattheure (Wh). On aura alors pour l'énergie W fournie et consommée dans l'effluveur et exprimée en Wh, la valeur $W = \Delta T / \Delta T_0$. Passant à la puissance P mise en jeu, si la durée de l'effluation t est exprimée en min., nous avons:

$$P = \Delta T_{\text{tot}} \cdot 60 / \Delta T_0 \cdot t \text{ en watts};$$

(dans nos mesures, nous avons trouvé $\Delta T_0 = 0,58^\circ/\text{Wh}$). Ainsi, on aura:

$$R_{\text{cal}} = q \cdot \Delta T_0 / \Delta T_{\text{tot}} \text{ en g O}_3/\text{kWh}.$$

Soulignons encore que cette détermination du rendement est indépendante des erreurs commises sur la mesure de l'intensité lors de l'effluation. Toutes les grandeurs, figurant dans les calculs, soit: ΔT_{tot} , t , q , 0,58, etc. peuvent être déterminées avec une précision de l'ordre de quelques %.

Le facteur de puissance k , nombre par lequel il faut multiplier la puissance en volt-ampères VA pour avoir la puissance en watt P , est donné par le quotient

$$k = P/\text{VA} = R_{\text{el}}/R_{\text{cal}}.$$

Ce facteur est donc forcément affecté par les erreurs commises sur les mesures de l'intensité.

§ 4. Méthode oscillographique.

Les déterminations oscillographiques faites précédemment¹⁾ ont porté sur des essais effectués avec l'effluveur plan et à la fréquence de 50 per/sec. Dans nos recherches, nous avons opéré avec l'effluveur annulaire dont il a été question plus haut et qui se prête aux déterminations calorimétriques. Ainsi, nous pouvons rechercher les liaisons existant entre les constatations oscillographiques et le rendement énergétique mesuré calorimétriquement. Dans notre étude, nous avons également utilisé, combiné occasionnellement au commutateur électronique, l'oscillographe *Cossor* à un faisceau (ces appareils ont été signalés précédemment¹⁾). Mais en outre, nous avons eu recours à un oscillographe à double faisceau²⁾; celui-ci nous a permis d'opérer à des fréquences supérieures, allant jusqu'à 1380 per/sec, pour lesquelles le commutateur électronique, combiné à l'oscillographe à un seul faisceau, ne pouvait plus donner d'indication suffisamment nette.

Dans nos essais, nous avons modifié le montage qui permet d'obtenir sur l'écran la courbe de l'intensité en fonction du temps. A cet effet, nous avons branché en série sur le circuit électrique, entre l'armature extérieure et la terre, une résistance de 50 à 1100 ohms, très faible par rapport à celle de l'effluveur. La chute de tension ainsi réalisée, de l'ordre de quelques dixièmes de volt, est portée par un amplificateur à lampes, jusqu'à une tension de 50 volts, celle-ci étant nécessaire pour obtenir une déviation suffisante du faisceau.



Fig. 1.

¹⁾ V. Spreter & E. Briner, loc. cit. p. 2527.

²⁾ Monsieur Jean Monti, électricien, constructeur de cet appareil, a bien voulu le mettre à notre disposition pendant un certain temps. Nous lui en exprimons notre vive reconnaissance, de même que pour toutes les précieuses indications qu'il nous a données.

Sur l'écran de l'oscillographe à double faisceau (voir fig. 1), on distingue facilement les deux courbes obtenues. Celle relative à la tension, $e = f(t)$, est une sinusoïde très peu déformée, tandis que la courbe de l'intensité, $i = f(t)$, est la résultante de plusieurs harmoniques dont l'intensité et le nombre varient avec la fréquence¹). Ces harmoniques apparaissent sur la courbe de l'intensité par le fait que, pour parvenir aux appareils enregistreurs, le courant traverse l'effluveur. Ce dernier, comme toute capacité, laisse passer un courant d'autant plus intense, pour une même tension, que sa fréquence est plus grande. Ainsi, les harmoniques, dont les fréquences: $3n$, $5n$ ou $7n$, apparaissent plus marquées par rapport à la sinusoïde de l'intensité de base, de fréquence n , après l'effluveur qu'à la sortie du transformateur²). Or, c'est précisément à cet endroit que l'on a connecté le dispositif servant à observer la courbe de la tension en fonction du temps.

Nous rappelons ici, en les complétant sur certains points essentiels, les constatations qui ont été exposées dans le précédent mémoire³). Lorsque l'effluve jaillit, le déphasage entre les courbes $e = f(t)$ et $i = f(t)$ se maintient et la courbe de l'intensité de base est surmontée, lorsque la résistance ohmique du circuit n'est pas trop grande, d'une série de fines pointes qui ont été désignées du nom de franges dans le mémoire précédent³). Ces franges résultent de phénomènes aperiodiques, il est donc impossible de les synchroniser par un ajustement du balayage horizontal. Si la résistance ohmique du circuit est suffisamment élevée, les pointes des franges diminuent jusqu'à disparaître même. Mais, à cet endroit de la courbe, celle-ci se soulève en s'épaississant.

Les clichés nous montrent que le temps exact pendant lequel jaillit l'effluve dans le gaz n'est qu'une partie du temps total de passage du courant dans l'effluveur. En effet, la partie frangée, ou soulevée et épaissie, occupe au maximum la moitié de la courbe de l'intensité de la demi-période. D'autre part, grâce à l'oscillographe à double faisceau, il nous a été possible de constater que les franges se produisent au moment du maximum de la courbe de la tension, c'est-à-dire au moment où l'intensité est décroissante.

§ 5. Détermination du seuil.

Le seuil, ou tension critique, est une donnée particulièrement caractéristique de l'effluve, puisqu'elle marque l'entrée en jeu de ce mode de décharge dans un gaz.

Le jaillissement de l'effluve se signale par divers phénomènes qui peuvent servir à la détermination du seuil: des effets électriques; comme la brusque élévation de l'intensité ou du facteur de puissance; des effets lumineux; apparition d'une luminosité et modification, sur l'écran de l'oscillographe, de la courbe de l'intensité en fonction du temps; un effet acoustique: production d'un bruissement caractéristique; un effet thermique: croissance accrue de la température du bain calorimétrique; et une action chimique: en particulier la production de l'ozone.

Pour illustrer quelques-unes des actions de l'effluve servant à mettre en évidence le seuil, nous donnons les observations faites, pour 460 per/sec par ex., à un débit d'oxygène de 100 l/h. En dessous du seuil, nous notons pour la tension de 10,0 kV une élévation de température de 0,17° par heure, une intensité de 2 mA, un facteur de puissance de 0,015 et aucune production d'ozone. En dessus du seuil, à 10,2 kV, la concentration d'ozone est de 0,3%, l'élévation de température de 1,86°/h, l'intensité de 2,35 mA et le facteur de puissance de 0,15.

La méthode qui se prête le mieux à des déterminations quantitatives est le tracé de la courbe de l'intensité en fonction de la tension appliquée $I = f(E)$. C'est celle qui a été utilisée dans le précédent travail⁴); mais nous en avons encore approfondi l'étude et lui avons consacré une place plus grande dans notre exposé.

¹) Ces harmoniques ont été simplement signalées, mais non étudiées, par *T. C. Manley*, loc. cit.

²) Cette interprétation nous a été indiquée par Monsieur *H. Poizat*, chargé de cours d'Electricité appliquée. Nous le remercions du concours qu'il nous a prêté à cette occasion.

³) *V. Spreter & E. Briner*, loc. cit., p. 2527.

⁴) *V. Spreter & E. Briner*, loc. cit., p. 2525.

L'intensité est mesurée, soit par la méthode de la chute de tension, soit par l'électrodynamomètre. Il convient de remarquer ici que, s'agissant de variations de l'allure de la courbe $I = f(E)$, il n'est pas nécessaire de connaître les valeurs absolues de l'intensité. Ainsi, le tracé de la courbe peut se faire aussi bien avec I_d qu'avec I_{ch} , les valeurs de la tension, lues sur le voltmètre électrostatique, étant, elles, absolues. En augmentant progressivement la tension aux bornes de l'effluveur, nous enregistrons une intensité croissante. Deux facteurs interviennent dans cette croissance: d'une part, l'augmentation de l'ionisation, d'autre part, une extension des surfaces entre lesquelles jaillit l'effluve¹⁾.

La courbe présente l'allure indiquée sur la figure 2. Nous la décrivons avec plus de détails et de précisions qu'il n'en a été donné dans le mémoire précédent²⁾; ces données résultent de l'étude approfondie que nous avons faite. L'intensité croît d'abord lentement et linéairement (région *a*). Cette allure s'explique par le fonctionnement en capacité pure de l'effluveur. Dans cette région, l'intensité obéit à la relation $I = E\omega C$, dans laquelle ω est la pulsation et C la capacité du circuit, lequel comprend un diélectrique gazeux et un diélectrique solide (verre).

Puis, brusquement, la courbe monte verticalement (région *b*), nous atteignons alors le seuil. Ensuite la courbe présente une pente de plus en plus accentuée (régions *c* et *d*). Mais au-dessus d'une certaine tension, on enregistre une diminution de la pente (région *e*) et la croissance devient de nouveau linéaire. L'intensité pourrait alors être représentée par la relation $I = E\omega C'$ dans laquelle le terme C' , qui ne représente plus la capacité pure, a une valeur plus grande que la capacité C .

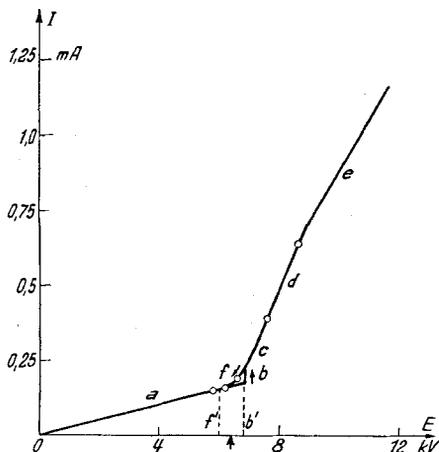


Fig. 2.

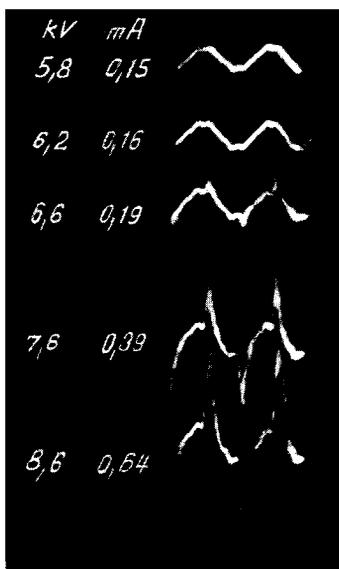


Fig. 3.

Pour compléter les observations dont il a été rendu compte dans le mémoire précédent²⁾ en y ajoutant une donnée importante, nous avons étudié ce qui se passe lorsqu'on revient en arrière en diminuant la tension. Nous avons pu alors constater que la courbe dans la descente ne repasse pas tout à fait par le même tracé que dans la montée. Il n'y a pas de chute brusque (répondant au seuil) de l'intensité; mais une diminution régulière

¹⁾ En observant dans l'obscurité l'effluveur, on constate très nettement l'augmentation des surfaces d'effluation lorsqu'on augmente la tension.

²⁾ V. Spreter & E. Briner, loc. cit. p. 2524.

(région *f*) qui aboutit à la région montante *a*. En raison de ces observations, nous avons pris, comme valeur du seuil, non pas celle *b'* qui correspond à la région *b*, mais une valeur moyenne entre *b'* et *f'*, lieu où la courbe de descente rejoint celle de montée. Nous nous trouvons en présence d'un phénomène analogue, mais moins marqué que celui des pointes d'allumage observées dans le cas d'une décharge sous forme d'arc. Dans ce cas, en effet, la tension requise pour l'établissement de l'arc est beaucoup plus forte que celle qui correspond à son extinction.

Ces résultats peuvent être illustrés par les observations sur l'écran de l'oscillographe. Voici quelques constatations à ce sujet, faites en notant sur l'oscillogramme les modifications éprouvées par la courbe $i = f(t)$ lorsqu'on augmente ou diminue la tension appliquée à l'effluveur (fig. 3). Elles sont en rapport avec le graphique (fig. 2) qui a été établi pour la fréquence 50 per/sec.

En dessous du seuil, dans la région *a*, quand l'effluveur fonctionne comme une capacité, la courbe $i = f(t)$ est une sinusoïde plus ou moins déformée par les harmoniques. La tension continuant à croître, les franges apparaissent brusquement; nous atteignons alors le seuil: l'intensité croît fortement, région *b*. Les pointes des franges apparaissent de plus en plus intenses et l'intensité croît plus rapidement (régions *c* et *d*).

La succession de ces phénomènes se produit dans l'ordre inverse lors de la diminution de la tension, à cette différence près que les franges disparaissent progressivement.

Lorsque la résistance ohmique du circuit n'est plus négligeable par rapport à la capacité de l'effluveur, l'apparition des franges est remplacée, comme on l'a dit plus haut, par une déformation de la courbe de base et un épaissement dont l'apparition indique bien que l'on se trouve au-dessus du seuil.

Comme autre méthode électrique de déterminer le seuil, on peut aussi avoir recours à celle du facteur de puissance, puisqu'il mesure l'intensité en phase par rapport à l'intensité totale. L'effluve résonnant à une intensité en phase uniquement, il est normal que son apparition influence le facteur de puissance. Mais celui-ci nécessite pour sa connaissance toute une série de mesures calorimétriques et électriques, de sorte que ce procédé ne conduira pas rapidement à la détermination du seuil.

B. Résultats.

Ils se rapportent tous à des essais effectués, les gaz, oxygène ou air, circulant à la pression ordinaire (730 mm Hg env.).

§ 1. Influence de la fréquence.

Les résultats ont été obtenus aux fréquences de 50, 460, 800 et 1380 per/sec, dans différentes conditions de débit, en vue d'étudier l'influence de la fréquence sur le rendement, le régime des franges et le seuil.

Sur le rendement. Pour permettre de se rendre compte de l'ensemble des résultats donnés partiellement dans le tableau II et obtenus pour le rendement calorimétrique, nous avons reproduit dans les fig. 4 et 5 le tracé des courbes; dans la fig. 4, on a porté le rendement en fonction du log. du débit à différentes fréquences et dans la fig. 5 le rendement en fonction de la fréquence à différents débits.

Considérons d'abord les valeurs trouvées à la fréquence 50 per/sec au débit croissant de 20 à 800 l/h. Comme on le voit sur le tableau ou sur le graphique, une augmentation du débit entraîne une amélioration des rendements énergétiques, mais ceux-ci atteignent, déjà à un débit relativement modéré, des valeurs qui ne varient plus d'une façon très marquée. On notera cependant un maximum peu accusé atteint pour l'oxygène au débit de 100 l/h environ, alors que pour l'air nous nous trouvons en présence d'un palier à partir de 50 l/h.

Pour mettre en évidence l'influence de la fréquence, nous donnons sur le même tableau II un extrait des résultats enregistrés à la fréquence de 1380 per/sec, la plus élevée à laquelle nous ayons opéré. Pour l'oxygène, un fort débit exerce une action particulièrement favorable en soustrayant l'ozone formé à la destruction thermique. On remarque,

en effet, que le rendement passe de 33 à 140 g/kWh lorsque le débit augmente de 20 à 800 l/h. D'après l'allure de la courbe, il continuera à augmenter avec le débit. Pour l'air, au contraire, un palier est atteint au débit de 400 l/h.

Tableau II.

Symboles et abréviations:

- déb. débit du gaz, en litres à l'heure.
 E. tension, en kilovolts, aux bornes de l'effluveur.
 I. intensité du courant, en milliampères.
 VA. puissance apparente consommée, en voltampères.
 t. durée de l'effluation, en minutes.
 ΔT_{cal} élévation de température du bain, mesurée en degrés.
 P. puissance réelle mise en jeu, en watts.
 k. facteur de puissance.
 q. quantité d'ozone obtenu pendant l'essai, en mg.
 $\% O_3$ pourcentage en volume de O_3 dans le gaz effluvé.
 R_{cal} rendement énergétique mesuré calorimétriquement en gO_3/kWh .
 $R_{él}$ rendement énergétique mesuré électriquement en $g O_3/kVAh$.
 ∞ fréquence en per/sec.

déb.	E.	I.	VA.	t.	ΔT_{cal}	P.	k.	q.	$\% O_3$	R_{cal}	$R_{él}$
<i>Oxygène. 50 ∞.</i>											
20	12,0	0,75	9,0	20	0,63	3,8	0,42	165	1,17	135	54,0
50	12,0	0,74	9,0	30	0,82	3,5	0,39	270	0,56	160	62,1
100	12,0	0,66	7,9	30	0,75	3,0	0,38	264	0,27	174	66,3
200	12,0	0,66	7,9	30	0,77	3,1	0,39	260	0,14	171	66,0
400	12,0	0,62	7,4	30	0,77	3,0	0,41	248	0,065	165	67,0
800	10,7	0,61	6,6	30	0,66	2,7	0,41	220	0,033	159	66,1
<i>Air. 50 ∞.</i>											
20	12,0	0,56	6,8	30	0,51	1,9	0,27	64	0,33	68,5	19
50	12,0	0,63	7,5	30	0,60	2,2	0,29	82	0,17	76	22
100	12,0	0,60	7,2	30	0,70	2,5	0,35	94	0,098	77	26
200	12,0	0,56	6,8	30	0,70	2,4	0,35	90	0,046	74	26
400	12,0	0,64	7,7	30	0,73	2,5	0,35	100	0,026	73	26
800	11,5	0,66	7,6	30	0,75	2,8	0,37	107	0,014	78	28
<i>Oxygène. 1380 ∞.</i>											
20	11,3	12,4	140	1	0,74	80	0,57	44	6,8	33	19
100	11,3	14,2	162	1	0,89	97	0,60	111	3,5	69	41
400	10,9	14,0	152	1	0,78	90	0,59	170	1,3	114	67
800	10,5	14,0	147	1	0,74	85	0,58	200	0,77	140	81
<i>Air. 1380 ∞.</i>											
20	12,0	11,0	132	1	0,50	52	0,39	17,5	2,74	20	8,0
100	11,8	12,0	142	1	0,60	64	0,45	42,5	1,32	40	18,0
400	11,0	11,9	131	1	0,58	63	0,48	64,4	0,50	62	29,6
800	10,9	12,6	137	1	0,65	72	0,52	75,4	0,29	63	32,9

D'une façon générale, on voit que, dans les conditions de nos opérations, on ne trouvera pas, du point de vue du rendement, un avantage à élever la fréquence puisque le meilleur résultat enregistré l'a été pour la fréquence du réseau (50 per/sec). Cependant, du point de vue pratique, il pourra être avantageux d'avoir recours à une fréquence plus

élevée, qui permet à l'effluveur d'opérer à une puissance plus élevée. Dans certaines usines, les batteries d'effluveurs travaillent à la fréquence de 500 per/sec¹.

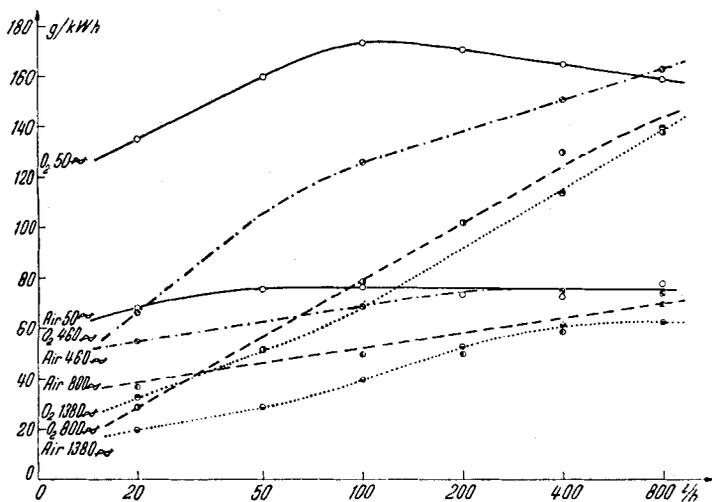


Fig. 4.

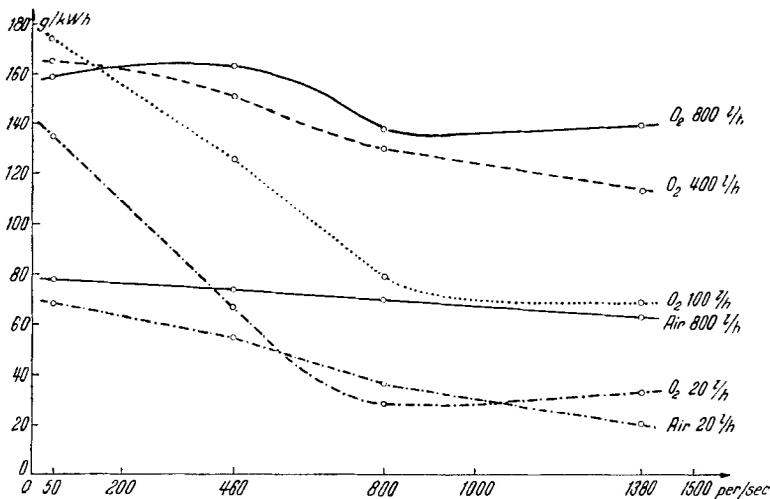


Fig. 5.

Sur les oscillogrammes et sur le régime des franges. Les clichés relatifs à ce paragraphe ont été pris au débit de 100 l/h, dans les mêmes conditions électriques que les essais calorimétriques sur les rendements; ils se rapportent aux courbes $i = f(t)$.

Pour l'oxygène, à 50 per/sec, fig. 6, les franges sont très fines et longues, elles occupent environ le tiers de la demi-période. A 460 per/sec, fig. 6, elles sont plus courtes et occupent la moitié de la demi-période. A 800 per/sec, fig. 7, la courbe de base se soulève fortement

¹) M. P. Otto, L'ozone et ses applications, Bl. Soc. Fr. Electriciens, Tome IX, n° 90 (1929).

et les franges paraissent encore plus courtes. Le minimum placé au milieu de la demi-période est dû à l'influence de l'harmonique d'ordre 3 principalement. A 1380 per/sec, fig. 7, la courbe de base se soulève d'une manière encore plus nette, sous l'effet du passage de l'effluve seulement, car, à cette fréquence, la courbe de base est une sinusoïde très peu déformée par les harmoniques.



Fig. 6.

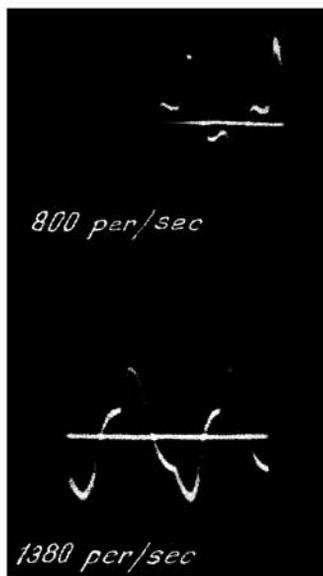


Fig. 7.

Pour l'air, nous faisons les mêmes constatations.

L'observation directe de l'écran nous donne quelques indications de plus sur les franges. D'une part, elles sont plus longues; d'autre part, nous sommes dans de meilleures conditions pour déterminer la fréquence d'apparition de ces pointes. A 50 per/sec, avec l'oscillographe à double faisceau, nous pouvons étaler la courbe et dénombrer approximativement à 30 les pointes couvrant un quart de période. Chaque pointe représente une période du phénomène des franges — en supposant que le phénomène est régulièrement périodique, ce qui n'est pas le cas. Dans le temps considéré, un quart de période, la fréquence sera donc 120 fois plus grande que la fréquence de base, soit 6000 per/sec. C'est au même ordre de grandeur, également très approximatif, que celui auquel on est parvenu dans le travail précédent¹⁾.

Aux fréquences plus élevées, sans pouvoir déterminer de la même manière la fréquence des franges, nous nous rendons compte qu'elle croît avec celle du courant alimentant l'effluveur; pour 1380 per/sec, elle serait de l'ordre de grandeur de 10^5 per/sec.

En faisant croître le débit de 20 à 800 l/h, nous n'avons pas observé de différence entre les oscillogrammes obtenus en gardant constante l'intensité, et ceci s'est répété à toutes les fréquences. Le débit n'a donc pas d'influence sur le régime des franges.

Sur le seuil. Nous donnons dans le tableau III les valeurs en kV obtenues pour le seuil au débit de 50 l/h et mesuré de trois manières différentes: oscillographiquement (Osc); par l'apparition des franges sur l'écran; et sur la courbe $I = f(E)$, en mesurant I par la méthode de la chute de tension (I_{ch}) ou au moyen de l'électrodynamomètre (I_d).

¹⁾ V. Spreter & E. Briner, loc. cit. p. 2531.

Tableau III.

Fréquence	Air			Oxygène		
	Osc.	I _{ch}	I _d	Osc.	I _{ch}	I _d
50	9,2	9,4	9,4	8,9	8,7	9,2
460	10,1	10,3	10,3	9,6	9,6	9,6
800	8,7	8,8	9,1	8,4	8,3	8,2
1380	9,8	9,5	10,2	9,3	9,2	9,2

Comme on voit, les trois méthodes donnent à peu près les mêmes valeurs pour le seuil. Cependant, il est difficile de dégager l'influence de la fréquence sur le seuil. En effet, celui-ci est très sensible aux déformations de la courbe $i = f(t)$, comme nous avons pu nous en rendre compte par d'autres essais qui seront exposés dans un prochain mémoire. L'irrégularité de la valeur du seuil s'explique par conséquent par une plus ou moins grande déformation de la sinusoïde de base. En comparant les résultats aux deux fréquences extrêmes, quand la déformation est la plus faible, on constate que l'accroissement de la fréquence tend à élever le seuil¹⁾.

Le débit n'a pas d'influence sur le seuil, mais bien sur la caractéristique $I = f(E)$, qui se rapproche de l'axe des ordonnées quand le débit s'élève. Ce résultat est dû au fait qu'à un débit plus élevé correspond une concentration en ozone plus faible; or, comme nous le verrons et comme il a déjà été signalé²⁾, la présence de ce corps diminue l'intensité pour une même tension.

§ 2. Influence de la concentration en O₃.

D'après ce que l'on peut prévoir en raison de l'instabilité de l'ozone et comme l'expérience l'a montré assez généralement, un accroissement de la concentration ne peut être que défavorable au rendement. De plus, comme il a été signalé dans le mémoire précédent²⁾ avec les raisons explicatives (plus forte affinité électronique de l'ozone), la présence de l'ozone élève le seuil. Pour compléter les résultats indiqués dans le travail précédent, dans lequel un effluveur plan a été utilisé, nous avons procédé à des séries d'expériences faites avec un effluveur annulaire, qui a permis des déterminations du rendement calorimétriques. Nous avons consacré quelques essais à l'étude de l'influence de l'ozone sur le seuil. Mais les résultats en seront donnés dans le prochain mémoire, car ils ont été obtenus pour les gaz circulant à pression réduite, afin de permettre d'opérer à des pressions plus faibles; les conclusions de ces résultats peuvent d'ailleurs être étendus à la pression ordinaire.

§ 3. Influence de l'intensité.

Il n'est pas aisé de dégager l'influence propre exercée par l'intensité lorsque l'on fait varier aussi la fréquence; car l'élévation de celle-ci a pour effet d'accroître l'intensité.

Pour mettre néanmoins en évidence d'une manière quantitative l'influence de l'intensité, nous avons opéré aux deux fréquences, 50 et 800 per/sec, en faisant pour chacune d'elle deux séries d'essais, l'une peu au-dessus du seuil, c'est-à-dire à une intensité relativement très faible, et l'autre notablement au-dessus, le débit étant de 100 l/h. Les intensités ont été mesurées par la méthode de la chute de tension. Voici les résultats obtenus (Tab. IV).

Il ressort de ce tableau qu'à fréquence constante, et comme on pouvait s'y attendre, le rendement calorimétrique diminue avec l'accroissement de l'intensité, c'est-à-dire avec l'accroissement de la puissance. Mais c'est aussi à la fréquence la plus faible (50 per/sec)

¹⁾ Ceci contrairement à ce qui se passe pour les pointes d'allumage de l'arc dans l'air, lesquelles diminuent d'une façon très marquée lorsqu'on élève la fréquence, au point de disparaître complètement à 10⁷ per/sec. *B. Siegrist, Ch.-H. Wakker & E. Briner, Helv. 19, 287 (1936)*, et *B. Siegrist*, thèse, Genève 1936.

²⁾ *V. Spreter & E. Briner*, loc. cit. p. 2535.

que le rendement le plus élevé (200 g/kWh) a été atteint; car, à tension égale, l'intensité augmentant avec la fréquence, un régime de faible intensité est réalisé le mieux à basse fréquence.

Tableau IV.

Fréquence	50	50	800	800
Tension en kV	9,5	12,0	8,9	11,0
Intensité en mA	0,19	0,66	3,6	14,7
Puissance cal. en W	0,035	3,0	2,3	86,0
Pourcentage en O ₃	0,004	0,27	0,15	3,5
Facteur de puissance	0,02	0,38	0,07	0,53
Rendement _{él} en g/kVAh	3,9	66,3	9,3	41,6
Rendement _{cal} en g/kWh.	200	174	129	79

Au sujet du rendement électrique, on remarque qu'il s'écarte d'autant plus, dans le sens d'une diminution, du rendement calorimétrique que l'intensité est plus faible. Ce résultat s'explique par le fait qu'aux tensions légèrement supérieures au seuil, le facteur de puissance est encore très voisin de zéro et par conséquent le courant, dont l'intensité mesurée est faible, traverse l'effluveur en majeure partie par capacité. Ainsi, une petite fraction du courant seulement produit de l'ozone et dégage de la chaleur dans le calorimètre.

Du point de vue pratique, il convient de souligner que les conditions les meilleures — celles répondant aux intensités et aux puissances les plus faibles — ne sont pas intéressantes pour la production industrielle de l'ozone. C'est d'ailleurs un phénomène assez fréquent dans les problèmes touchant l'action chimique des décharges électriques, que le rendement énergétique soit avantagé par une diminution de l'intensité de la décharge.

§ 4. Influence de la résistance additionnelle.

Dans l'introduction, nous avons signalé le rôle important joué par la résistance additionnelle R dans le fonctionnement de l'effluveur, notamment dans le phénomène des franges. Ci-après, nous exposons quelques résultats touchant cette question. Pour les besoins des mesures, nous avons fait varier la résistance R dans une large étendue: de 5 à 120 kohms, lorsque nous avons employé la méthode de la chute de tension. C'est alors à 50 per/sec que la résistance doit être la plus forte; aussi avons-nous choisi cette fréquence pour la première série d'essais, celle portant sur la détermination du rendement.

Sur le rendement. La mesure de l'intensité se fait soit par la méthode de la chute de tension, donc avec R, soit avec l'électrodynamomètre, donc sans R; dans ce dernier mode, les lectures ont été divisées par 1,5, rapport I_d/I_{ch} indiqué pour ces conditions dans le tableau I. Nous donnons dans le tableau V un extrait des résultats obtenus à 50 per/sec, pour l'air circulant à un débit de 50 l/h.

Tableau V.

	Avec R.	Sans R.
Tension en kV	12,0	12,0
Intensité en mA	0,63	1,6
Puissance cal. en W	2,2	3,27
Pourcentage en O ₃	0,17	0,4
Facteur de puissance	0,29	0,17
Rendement _{él} en g/kVAh	22,0	21,0
Rendement _{cal} en g/kWh.	76,0	122,0

En comparant les résultats des deux colonnes, on constate que, malgré l'accroissement de l'intensité, de la puissance et de la concentration en ozone, le rendement calori-

métrique est plus élevé lorsque l'intensité est mesurée sans résistance additionnelle. On voit ainsi combien la résistance, introduite dans le circuit pour la mesure de l'intensité par la méthode de la chute de tension, peut influencer défavorablement le rendement, tel qu'il a pu être déterminé exactement par la méthode calorimétrique¹).

Sur les oscillogrammes. Nos essais, relatifs aux influences sur les oscillogrammes et sur le seuil, ont été faits en intercalant différentes résistances: 0, 50 ou 100 kohms, entre le transformateur élévateur de tension et l'effluveur. Cette variation de résistance n'a pas d'influence sur les oscillogrammes en dessous du seuil, car elle est très petite par rapport à la capacitance de l'effluveur; celle-ci est de $43 \cdot 10^6$ ohms à 50 per/sec et de $1,56 \cdot 10^6$ ohms à 1380 per/sec.

Au-dessus du seuil, la résistance additionnelle provoque une diminution de la hauteur des pointes des franges, ce qui a été signalé dans la partie expérimentale p. 2291. L'effet est d'autant plus marqué que la fréquence est plus élevée, c'est-à-dire que la capacitance de l'effluveur est plus faible. Il est d'autre part proportionnel à la résistance, comme le montre la fig. 8; cette dernière se rapporte à l'oxygène effluvé à la fréquence de 1380 per/sec, sous une tension de 10,8 kV, et circulant au débit de 50 l/h.

Des mesures comparatives du rendement pour les deux régimes de franges extrêmes, avec $R = 0$ et $R = 10^6$ ohms, ont également été faites; le gaz circulant sous pression réduite²).

Sur le seuil. Aux différentes fréquences, le seuil n'est pas influencé, quel que soit le dispositif employé pour le déterminer. Par contre, si nous traçons la courbe caractéristique $I_d = f(E)$ — intensité mesurée par l'électrodynamomètre de manière à ne pas introduire de résistance — nous constatons au-dessus du seuil que la résistance abaisse l'intensité. Nous obtenons alors, avec et sans résistance, deux courbes se recouvrant au-dessous du seuil et qui divergent légèrement au-dessus à mesure que la tension croît.

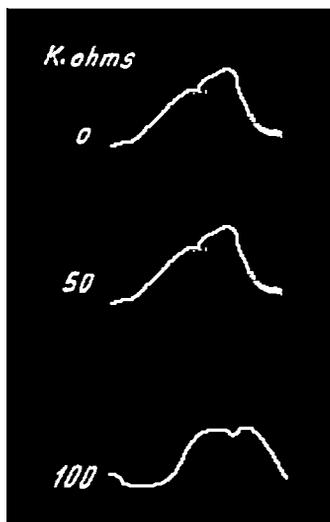


Fig. 8.

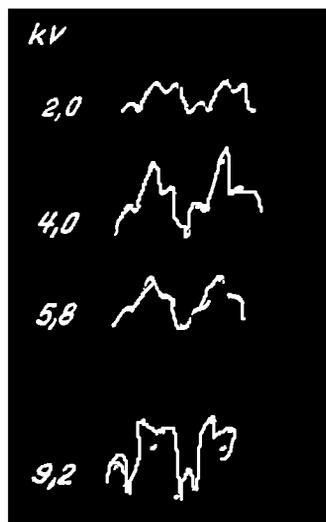


Fig. 9.

§ 5. Influence des harmoniques.

Etude oscillographique en dessous du seuil. Avec notre montage, les harmoniques dont nous avons parlé plus haut, produisent à la fréquence de 50 per/sec une déformation

¹) Des essais semblables ont été effectués à 1380 per/sec, mais le gaz circulait sous pression réduite; les résultats en seront donnés dans le prochain mémoire.

²) Les résultats en seront indiqués dans un prochain mémoire.

faible, mais nette, sur la sinusoïde du courant de base. Aux fréquences plus élevées, 460 et 800 per/sec, de très fortes déformations se manifestent. Mais, à une fréquence encore supérieure, 1380 per/sec, la sinusoïde de base redevient presque parfaite. Ces phénomènes dus aux harmoniques apparaissent d'ailleurs déjà en dessous du seuil; ils ne sont donc pas en rapport de cause à effet avec le passage de l'effluve. En fait, les harmoniques proviennent du générateur et de la combinaison du transformateur utilisé¹⁾ avec la capacité de l'effluveur, ce système formant un circuit oscillant ayant sa fréquence propre.

Il est à noter que les harmoniques et leur effet diffèrent selon les diverses conditions réalisées dans le circuit. Les harmoniques varient avec la tension, c'est-à-dire avec le degré de saturation du transformateur élévateur de tension; on les modifie aussi en changeant de transformateur ou d'effluveur, en intercalant dans le circuit primaire un transformateur additionnel, ou encore en changeant l'excitation du générateur. A titre d'exemple, la fig. 9 montre les oscillogrammes, répondant à la fréquence de 800 per/sec, de la courbe $i = f(t)$ pour des tensions croissantes.

En ce qui concerne l'influence des harmoniques sur les franges, le seuil et le rendement, nous y reviendrons dans le prochain mémoire, relatif aux essais à pression réduite.

Tous les résultats exposés dans ce paragraphe et les deux précédents font ressortir la dépendance des phénomènes des conditions réalisées dans le circuit.

RESUMÉ.

Pour la mesure du rendement énergétique de la production d'ozone par l'effluve, nous avons utilisé une méthode calorimétrique perfectionnée; celle-ci est indépendante des mesures de l'intensité du courant, dont la détermination, lorsque l'effluve jaillit, comporte diverses causes d'erreur que nous avons étudiées.

La méthode oscillographique nous a permis de mettre en évidence et d'étudier toute une série de particularités caractéristiques des décharges jaillissant dans l'effluveur; en particulier, l'intervention d'harmoniques du courant alimentant l'effluveur. Le seuil (tension appliquée à l'effluveur au-dessus de laquelle jaillit l'effluve) déterminé par cette méthode concorde avec les valeurs trouvées par d'autres procédés, tels que l'étude des points singuliers de la caractéristique ou l'apparition de l'ozone.

Les mesures de rendement de la production de l'ozone ont été effectuées sur l'oxygène et sur l'air, à la température et à la pression ordinaires, dans un large intervalle de fréquences (50 à 1380 per/sec) et de débits (20 à 800 l/h). On a atteint le rendement le plus élevé (200 g/kWh) dans le cas de l'oxygène à la fréquence de 50 per/sec et au débit de 100 l/h, pour une faible intensité. Mais du point de vue pratique, il peut être avantageux d'avoir recours à une fréquence supérieure, car elle permet de faire travailler l'effluveur à une puissance plus forte.

Nous tenons à remercier très vivement l'«*Aluminium-Fonds*», Neuhausen, dont les subventions ont grandement facilité l'exécution de ce travail.

Nous exprimons également notre reconnaissance à Monsieur *H. Paillard*, Chef de travaux, pour le concours qu'il nous a prêté.

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

¹⁾ Celui-ci travaille du reste à une puissance bien inférieure à celle pour laquelle il a été construit.