



Contribution à l'étude de l'ionisation des gaz en présence des réactions chimiques

Maurice de Broglie, L. Brizard

► To cite this version:

Maurice de Broglie, L. Brizard. Contribution à l'étude de l'ionisation des gaz en présence des réactions chimiques. Radium (Paris), 1910, 7 (6), pp.164-169. 10.1051/radium:0191000706016401 . jpa-00242414

HAL Id: jpa-00242414

<https://hal.science/jpa-00242414>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Contribution à l'étude de l'ionisation des gaz en présence des réactions chimiques

Par Maurice de BROGLIE et L. BRIZARD.

La question du dégagement d'électricité dans les réactions chimiques est aussi vieille que la chimie moderne. Déjà en 1782, Lavoisier et Laplace signalent que l'hydrogène libéré par l'action de l'acide sulfurique sur le fer est chargé positivement, puis ils notent des manifestations électriques dans la combustion du charbon. Pouillet étudie des phénomènes de cette nature auprès des flammes et trouve négatif l'air qui environne une flamme d'hydrogène.

Berzélius rapporte des expériences qu'il est particulièrement intéressant de rappeler ici. Se basant sur les phénomènes, alors nouveaux, de l'électrolyse où les acides apparaissent à un pôle et les alcalis à l'autre, il remarque que le phosphore en brûlant produit des fumées acides, tandis que le potassium donne dans les mêmes conditions un oxyde fortement basique; puis faisant passer ces fumées auprès des plateaux d'une machine électrique, il lui paraît que dans un cas il y a déviation vers le pôle négatif, et dans l'autre en sens contraire, conformément à ce qui se passe dans l'électrolyse.

Le cas n'est malheureusement pas aussi simple et,

1. ENRIGHT, *Phil. Mag.*, 29 1890 56.

en réalité, les fumées de combustion dont il s'agit contiennent toujours des charges *des deux signes*, de sorte que c'est probablement à une dissymétrie accidentelle qu'était dû le résultat observé par Berzélius.

Ces recherches furent reprises à une époque récente par Enright¹ qui mit en évidence la conductibilité d'un grand nombre de gaz récemment préparés.

Townsend² examina l'électrisation de l'hydrogène produit par l'acide sulfurique et le fer; ayant constaté que l'électrisation persiste malgré un tampon de coton de verre, il pensa avoir montré que la conductibilité n'est pas due à la présence de parcelles d'écume ou de buée.

Il observa également que le chlore produit par le bioxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique est chargé positivement et qu'il en est de même de l'oxygène produit en chauffant le permanganate de potassium; la charge dont il s'agit ici est la charge totale du gaz, c'est-à-dire l'excès des charges d'un certain signe sur celles du signe opposé, tel qu'on peut le

1. MME CURIE, *Le Radium* Mars 1910.

2. TOWNSEND, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, (1898) 345; *Phil. Mag.*, 45 (1898) 125

mettre en évidence en recevant le gaz dans un cylindre de Faraday. Townsend a également consacré aux gaz de l'électrolyse un important travail dont le résumé figure dans l'ouvrage « Ions, électrons et corpuscules » de MM. Langevin et Abraham; Kösters¹, auteur d'études sur l'ionisation par barbotage devait être naturellement conduit à expliquer partiellement au moins par ce mécanisme l'électrisation des gaz préparés par voie humide.

Enfin on trouvera dans les travaux de MM. Barus², Schmidt³, Harms⁴ et de M. Eugène Bloch la suite des études qu'ont provoquées les propriétés électriques de l'air après son passage sur du phosphore; le dernier auteur que nous venons de citer a également consacré un chapitre de sa thèse⁵ à l'ionisation par action chimique, notamment à la mesure des mobilités des centres chargés contenus dans l'hydrogène et l'acide chlorhydrique préparés par voie humide.

Les recherches qui vont suivre ont été publiées en 1909⁶, le lecteur les rapprochera avec intérêt des travaux qui les ont accompagnées⁷⁻⁸, ainsi que des recherches de J. J. Thomson⁹, de Beattie¹⁰, Garrett et Willows¹¹ sur la conductibilité de l'air en présence des sels fortement chauffés.

Difficultés d'interprétation.

Précisons d'abord la question qui nous occupe afin d'en déterminer exactement le sens.

D'une manière schématique, si nous imaginons

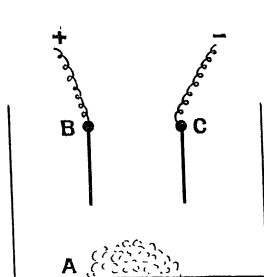


Fig. 1.

qu'en A (fig. 1), au fond d'un récipient, se produise une réaction chimique, et qu'au-dessus, en B et C, se trouvent les deux plateaux d'un condensateur à des potentiels différents, on observe souvent un transport d'électricité entre les deux plateaux, comme

si l'atmosphère comprise entre ces plateaux était ionisée.

Cette conductibilité peut être attribuée à diverses causes.

D'abord la réaction chimique elle-même, c'est-à-dire le bouleversement moléculaire qui se passe en

A, pourrait, par un processus analogue à celui de la radio-activité, donner naissance à un rayonnement qui, en traversant le gaz, y formerait des ions. Un rayonnement suffisamment pénétrant pour traverser une lame métallique mince rendrait alors possible d'observer une conductibilité même en dehors d'une enceinte fermée contenant les matières réagissantes.

Disons de suite que, malgré tout l'intérêt que présenterait une telle hypothèse, aucune expérience, que nous sachions, n'est venue jusqu'ici la confirmer.

On est alors conduit à expliquer l'ionisation du gaz en BC soit par un rayonnement peu pénétrant, soit par une émission superficielle de charges comme dans le phénomène de Hertz, soit par un dégagement d'un gaz ionisé ou de fumées chargées.

Enfin, en même temps que la réaction chimique, peuvent se produire des phénomènes susceptibles par eux-mêmes, indépendamment de la réaction, de rendre l'atmosphère conductrice.

Ainsi certains corps, en particulier les métaux et les oxydes métalliques, portés à l'incandescence, donnent lieu à une émission de charges; avec l'argent le phénomène se produit même à une température beaucoup plus basse, ne dépassant pas 200 degrés¹.

Les gaz qui barbotent en bulles fines dans l'eau ou les solutions salines sont conducteurs.

Enfin les cristaux chauffés éclatent, décrépitent, et lancent des parcelles solides, chargées par un phénomène analogue au frottement ou par clivage.

Or un grand nombre de réactions chimiques sont accompagnées de phénomènes tels que ceux que nous venons de citer. Aussi est-il difficile en général, lorsqu'une conductibilité est observée, de savoir si elle doit être attribuée directement à la réaction chimique elle-même, ou au contraire n'en être pour ainsi dire qu'un effet secondaire dû aux phénomènes parasites dont nous venons de parler.

Cependant si, en examinant un grand nombre de réactions, on constate que seules celles qui sont accompagnées des causes physiques d'ionisation précédemment citées donnent lieu à une conductibilité, on pourra fortement incliner à penser que, en général, la réaction chimique seule, à basse température, sans barbotages, sans décrépitements, sans production de lumière, n'a pas tendance à provoquer une émission de charges électriques dans le gaz ambiant.

Modes d'observation.

Pour étudier la conductibilité du gaz, nous avons employé concurremment trois dispositifs qui présentent chacun des avantages et des inconvénients.

1. Condensateur cylindrique (fig. 2). Un courant du gaz à étudier passe à l'intérieur d'un long condensateur cylindrique, entre les armatures duquel on

1. RÖSTERS. *Wied. Ann.*, 1899.

2. BARUS. Experiments with ionised air.

3. *Ann. d. Phys.*, 1905.

4. *Phys. Zeitschrift*, 1902.

5. E. BLOCH. *Thèse* 1904, p. 105 et suivantes.

6. DE BROGLIE et BRIZARD. *C. R.* (1^{er} juin, 14 juin, 20 nov. 1909, 18 avril 1910).

7. L. BLOCH. *C. R.*, 26 juillet, 8 nov. 1909, 14 mars 1910.

8. REBOUL. *C. R.*, 12 juillet 1909.

9. J. J. THOMSON. *Conduction of electricity through gases*.

10. BEATTIE. *Phil. mag.*, 1901.

11. GARRETT et WILLOWS. *Phil. mag.*, 1904.

1. STRUTT. *Phil. Mag.*, (1902) 98.

établit un champ électrique. L'une des armatures est maintenue à un potentiel constant, l'autre, primitivement au sol, est ensuite reliée à un électromètre.

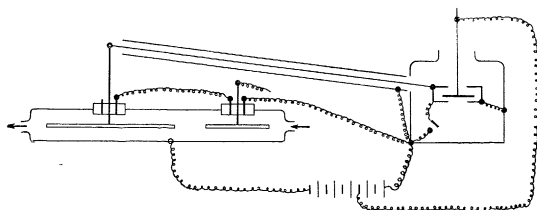


Fig. 2.

Le champ dirige les charges d'un signe sur l'armature reliée à l'électromètre qui accuse leur arrivée par une déviation suivant le sens du champ; on peut ainsi déceler l'existence dans le gaz de charges de tel ou tel signe.

Ce dispositif se prête à la mesure des mobilités, surtout dans le cas où la conductibilité est due à des gros ions; mais la mesure exige une longue série d'observations pendant lesquelles il peut être difficile de maintenir la source d'ionisation constante.

2. Un procédé plus simple, mais qui ne donne pas la valeur des mobilités, consiste à produire la réaction dans le condensateur même (fig. 5). Un condensateur

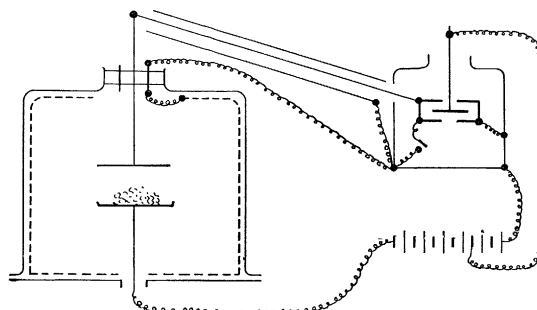


Fig. 3.

plan horizontal se trouve à l'intérieur d'une cloche de verre qui limite l'étendue de l'atmosphère étudiée. La réaction se fait entre les plateaux, soit en déposant les matières réagissantes sur le plateau inférieur, si elles sont solides ou liquides, soit en les faisant simplement dégager dans la cloche si elles sont gazeuses. Le plateau inférieur est maintenu à un potentiel constant; le plateau supérieur communique avec l'électromètre.

Dans ce dispositif, les produits de la réaction entrent immédiatement en contact avec les armatures du condensateur; on peut ainsi mettre en évidence aussi bien les petits ions que les gros. Mais d'autre part il peut conduire, si on n'y prend garde, à différentes erreurs d'interprétation. Par exemple, des poussières ou des fumées se dégageant d'une réaction produite sur le plateau inférieur, peuvent ne pas être électrisées par la réaction, et emporter néanmoins avec elles des charges prises au plateau, puisqu'elles ont fait partie un instant de sa surface. Des poussières con-

ductrices, même non chargées, se déposant sur la paroi intérieure de la cloche et les supports isolants des plateaux, peuvent aussi donner une conductibilité parasite, d'où la nécessité de l'emploi d'anneaux de garde et de protections électrostatiques suffisantes.

3. Méthode ultramicroscopique (fig. 4). — C'est la méthode que nous avons le plus fréquemment em-

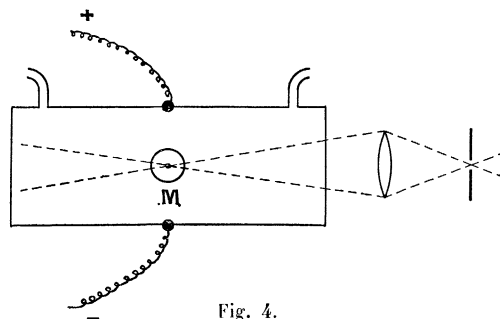


Fig. 4.

ployée. Rappelons-en rapidement les détails essentiels. Elle consiste à observer au microscope le gaz contenu dans une petite boîte et éclairé par un faisceau étroit de lumière perpendiculaire à l'axe du microscope. S'il existe des poussières en suspension dans le gaz, la lumière qu'elles diffusent latéralement permet de les déceler par vision ultramicroscopique. Deux parois opposées métalliques peuvent être portées à des potentiels différents. Les particules observées sont alors dirigées par le champ dans un sens ou dans l'autre suivant le signe de leurs charges, ou restent indifférentes à l'action du champ si elles sont neutres. Cette méthode est très précieuse à différents points de vue: elle est rapide et se contente de très faibles quantités de matière; elle montre immédiatement les proportions relatives des différents centres, positifs, négatifs ou neutres, et renseigne en même temps sur la multiplicité possible de leurs charges; elle donne les mobilités par la seule mesure du temps que met un centre chargé pour parcourir une longueur connue dans le champ optique du microscope. Enfin elle est sensiblement à l'abri de toute fausse interprétation.

On peut même, par ce procédé, avoir encore des renseignements sur l'ionisation du milieu gazeux quand la réaction chimique ne libère pas de particules visibles, par exemple, en chauffant un carbonate ou un oxyde pulvérulent décomposable à basse température; les corps pulvérulents, non parfaitement desséchés laissent en effet dégager, quand on les chauffe légèrement, une buée composée de très petites particules d'eau d'un rayon de quelques $\mu\mu$ seulement¹ animées d'un mouvement brownien très intense et électriquement neutres. Quand cette fine suspension est mélangée à un milieu gazeux ionisé, les ions se fixent sur les particules qui se déplacent désormais plus ou moins rapidement dans un champ électrostatique. Des expériences directes de contrôle montrent

1. M. de BROGLIE, *Le Radium*, Juillet 1909.

que ce procédé détourné permet bien d'arriver à des résultats concluants.

Réactions étudiées. — Résultats.

Les nombreuses réactions que nous avons étudiées peuvent se classer suivant les résultats obtenus, en plusieurs groupes.

A. — Réactions sans rupture de surface liquide ou cristalline.

1^o Réactions se produisant à froid entre matières gazeuses.

Quand le produit de la réaction est condensable, la méthode ultramicroscopique est directement applicable, c'est le cas des fumées qui se produisent à l'air humide en présence des corps suivants :

Trichlorure de phosphore,	Fluorure de silicium,
Pentachlorure de phosphore,	Gaz chlorhydrique, bromhydrique,
Trichlorure d'arsenic,	Acide azotique fumant,
Tétrachlorure d'étain,	Acide sulfurique fumant,
Pentachlorure d'antimoine,	Anhydrides sulfurique, etc.

Le gaz ammoniac donne des fumées en présence du chlore, du gaz chlorhydrique, de l'acide azotique, de l'ozone. Toutes les fumées ou brouillards formés dans ces réactions sont composés de particules non chargées ; on peut, en exposant aux rayons du radium le gaz qui les contient, les charger et vérifier ainsi par la différence de cette seconde observation et de la première qu'une charge unité eût été décelée.

Nous insistons sur la réaction que donne l'ozone en présence de l'ammoniaque (formation de sels ammoniacaux solides) parce qu'elle montre que la destruction d'un corps tel que l'ozone, dans la formation duquel les phénomènes électriques jouent un si grand rôle, s'effectue sans donner naissance à des centres chargés.

2^o Doubles décompositions :

Dans la formation de précipités, tels que le chlorure d'argent, les sulfates et carbonates insolubles, les hydrates métalliques dans la neutralisation des acides par les bases, etc., il n'y a aucune ionisation manifestée dans le gaz ambiant.

3^o Décomposition par voie sèche de corps amorphes pulvérulents.

En chauffant légèrement des corps tels que : acétate de calcium, oxyde de plomb, carbonate de plomb, oxyde de mercure, etc., on ne constate aucun phénomène électrique, et la fine suspension d'humidité qui se dégage toujours des poudres chauffées se compose de très petites particules neutres, tandis qu'il s'effectue des transformations chimiques. Avec l'oxyde d'argent on peut observer la présence de charges électriques, mais cette exception apparente s'explique facilement. L'émission de charges persiste en effet après la décomposition totale de l'oxyde et est due à l'argent mis en

liberté ; ce métal a, en effet, été signalé par Strutt comme émettant des charges à température basse.

B. — Réactions vives avec ruptures de surfaces de liquides inactifs par barbotage.

L'acide azotique concentré au contact de liquides organiques tels que la benzine, l'essence de térébenthine, etc., donne des réactions très violentes avec dégagement brusque de bulles gazeuses ; malgré ce barbotage, les produits obtenus ne contiennent pas de charges (pourvu bien entendu qu'il n'y ait pas inflammation) ; ce résultat est en accord avec le fait que le liquide où se produit le dégagement gazeux est inactif par barbotage.

C. — Réactions à froid ou à température peu élevée, avec ruptures de surfaces.

1^o Les gaz récemment préparés par voie humide sont, comme on le sait, ionisés, mais les particularités de leur ionisation s'expliquent bien par le barbotage : on peut, du reste, en faisant passer de l'air à travers un tissu très serré, reproduire très sensiblement les conditions de barbotage qui sont réalisées dans les dégagements gazeux ; l'agitation faible de la surface permet alors de superposer au premier milieu liquide une couche séparée (de plusieurs millimètres à quelques centimètres d'épaisseur) d'un liquide plus léger et non miscible.

Les bulles, en passant du premier milieu dans le second, éprouvent un ralentissement dans leur montée, dû à plusieurs causes : traversée de la surface de séparation superficiellement tendue, diminution de force ascensionnelle par suite de la poussée hydrostatique moindre et lest de liquide inférieur ; elles ont tendance à se rassembler et à se briser moins violemment à la surface supérieure liquide-gaz.

Un examen attentif du phénomène montre nettement qu'une enveloppe du liquide inférieur accompagne les bulles à travers le milieu supérieur et retombe après l'éclatement ; la surface liquide, pulvérisée par la petite explosion, appartient donc, en partie au moins, au liquide inférieur et rend pratiquement très difficile de raisonner dans ces conditions comme si un seul liquide participait au barbotage.

L'examen, par les méthodes électrométriques et ultramicroscopiques, du gaz sortant montre en effet que, même si le milieu supérieur appartient à la catégorie des liquides inactifs par barbotage¹, une partie des centres produits est chargée électriquement et porte même des charges multiples ; l'ionisation cependant est notablement moindre que dans le cas où la couche supérieure de liquide inactif n'existe pas, ce que les considérations précédentes peuvent expliquer.

Ces résultats expérimentaux sont à rapprocher des

1. DE BROGLIE. C. R. 2^e sem. (1907), 472. — *Ann. de Phys. et Ch.*, Janvier 1909.

effets signalés récemment par M. L. Bloch¹ dans l'étude de l'ionisation de l'hydrogène récemment préparé par voie humide, et qui l'ont conduit à conclure « que l'ionisation par voie chimique (humide) est, comme l'ionisation par barbotage, un phénomène superficiel; les divergences observées entre les deux cas pouvant tenir à la différence de grandeur qui existe entre les bulles formées par voie chimique et les bulles les plus petites formées par barbotage ».

En répétant ces expériences, nous avons toujours trouvé une complète analogie avec le cas précédemment décrit (en constatant une ionisation même dans le cas où le liquide supérieur est inactif). Un faisceau lumineux dirigé au-dessus de la surface liquide-gaz permet, de plus, de comparer les phénomènes observés, avec ou sans couche de liquide inactif superposé, dans le cas du dégagement de l'hydrogène.

Les caractères du dégagement sont nettement modifiés par la présence d'une couche de benzine; avant de verser cette couche, les bulles, éclatant à la surface de l'eau acidulée, projettent dans le gaz des couronnes de fumée constituées par de fines particules; dès qu'on verse sur le liquide une couche de benzine, les bulles arrivent à la surface avec une vitesse notablement diminuée et éclatent moins violemment, les couronnes de fumée sont plus rares et il se manifeste, au contraire, une abondante pluie de gouttes beaucoup plus grosses. En outre, à chaque éclatement de bulle, une enveloppe d'eau acidulée retombe à travers la benzine (même avec une couche de plusieurs centimètres de ce liquide); c'est à la présence de cette eau acidulée, active par barbotage, que nous attribuons l'ionisation du gaz.

La méthode ultramicroscopique permet de constater de plus qu'un certain nombre de centres portent des charges multiples, qui peuvent donner à une particule, même assez grosse, une mobilité considérable. Tout ceci est bien conforme au rôle prépondérant du barbotage dans la charge des gaz préparés par action chimique en milieu liquide actif.

2° *Les fumées obtenues en projetant dans l'eau des corps tels que :*

l'anhydride phosphorique, l'anhydride sulfurique, le

1. C. R. (1910), 4, 695.

perchlorure de phosphore, le sodium, ou dans l'alcool l'anhydride chromique, le sodium, sont chargées.

On voit donc que des corps tels que l'anhydride sulfurique donnent des fumées d'acide chargées ou non suivant que la réaction s'effectue en projetant ce corps dans l'eau ou en l'exposant simplement à l'air humide; la réaction chimique est cependant la même, mais dans un cas il y a déchirement de surface et non dans l'autre.

5° En chauffant des cristaux, il y a très souvent décrépitation et l'ultramicroscope montre alors la présence de particules plus ou moins grosses et généralement fortement chargées; on peut très facilement expliquer par ce fait l'électrisation des gaz naissants, qui sont produits dans ces conditions. Nous avons vu que lorsque ce caractère manque (acide carbonique de certains carbonates amorphes) on ne constate plus de charges électriques.

4° En regardant à la loupe la surface d'un morceau de sodium exposé à l'air humide, on y voit une quantité de petites bulles qui se forment et éclatent en projetant des débris chargés par un mécanisme voisin du barbotage; il faut cependant signaler que deux auteurs allemands, MM. Haber et Just¹, ont été amenés à conclure à l'existence d'électrons mis en liberté par l'oxydation des métaux alcalins, même en l'absence de toute action photo-chimique.

D. — Réactions avec incandescence.

Dans les réactions chimiques, accompagnées d'incandescence, il faut naturellement s'attendre à trouver une forte ionisation, c'est en effet ce qu'il est facile de constater sur les fumées de métaux brûlant à l'air ou dans l'oxygène, sur les chlorures obtenus en projetant l'arsenic et l'antimoine projetés en poudre dans le chlore (quand il y a incandescence), les poussières qui distillent pendant la combustion du soufre, etc.

Nous reviendrons sur le cas des gaz issus des flammes qui a déjà fait l'objet de plusieurs travaux; mentionnons simplement que dans le cas de la flamme d'oxyde de carbone, qui ne donne naissance à aucun produit condensable et même de certaines flammes hydrogénées quand on prend les précautions néces-

1. Ann. der Physik, 1909.

2. DE BROGLIE. C. R., 1910, p. 1425 — C. R. Juillet 1910.

A. Réactions sans rupture de surfaces	Réactions à froid entre gaz	pas de conductibilité.
	Double décomposition	pas de conductibilité.
	Décomposition par voie sèche de corps amorphes à température peu élevée.	pas de conductibilité.
B et C. Réactions avec rupture de surfaces	Rupture de surfaces inactives par barbotage	pas de conductibilité.
	Gaz préparés par voie humide	conductibilité.
	Réactions vives par projection dans l'eau	conductibilité.
	Gaz préparés par voie sèche avec décrépitemment de cristaux	conductibilité.
D. Réactions avec incandescence	Oxydation du sodium à l'air humide.	faible conductibilité.
	Combustions vives.	conductibilité.
	Métaux dans l'oxygène, le chlore, etc	conductibilité.
	Flammes	conductibilité.
E. Réactions avec luminescence	Oxydation du phosphore (Schmidt, Harms, E. Bloch).	conductibilité.
	Phosphorescence (à chaud) du soufre, de l'arsenic (L. Bloch)	pas de conductibilité.
	Phosphorescence du sulfate de quinine (hydratation) (Le Bon, Miss Gates).	conductibilité.

saires, la mobilité des ions produits conduit à des chiffres tout à fait comparables à ceux que l'on a obtenus pour les ions des rayons de Röntgen.

Quant à la *luminescence* on peut voir dans le tableau ci-joint qu'elle peut-être ou non accompagnée de conductibilité.

Conclusion.

Nous sommes loin d'avoir envisagé toutes les réactions possibles, mais il nous semble que la conducti-

bilité du gaz ambiant, dans les cas que nous avons considérés, suit d'assez près la présence ou l'absence des causes parasites d'ionisation déjà signalées, pour qu'on puisse en général leur attribuer cette conductibilité à l'exclusion de la réaction chimique proprement dite, ce dernier phénomène lorsqu'il se produit seul n'étant pas accompagné de mise en liberté de charges électriques dans le milieu gazeux environnant.

[Manuscrit reçu le 15 Juin 1910].
