

L'affaiblissement de la densité ionique et la grandeur des ions dans l'écoulement gazeux unipolaire

Objektyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Mémoires de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **8 (1944-1946)**

Heft 1

PDF erstellt am: **28.06.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

CHAPITRE IV

**L'AFFAIBLISSEMENT DE LA DENSITE IONIQUE
ET LA GRANDEUR DES IONS DANS
L'ÉCOULEMENT GAZEUX UNIPOLAIRE**

§ 22. Le coefficient de diffusion des ions.

La formule (23) montre que des mesures du débit ionique effectuées à différentes abscisses permettront aisément de déterminer le coefficient d'affaiblissement exponentiel λ_1 , lequel permettra ensuite de calculer le coefficient de diffusion D des ions dans le gaz qui les véhicule, par la formule,

$$(25) \quad \lambda_1 = \frac{\pi \rho_i^2 D}{G} = 18,17 \frac{D}{G}$$

le débit gazeux G ayant également fait l'objet d'une mesure simultanée.

Pour le coefficient de diffusion, nous avons adopté au § 16 la formule de MEYER qui se ramène, dans le cas où le nombre d'ions par unité de volume est très faible relativement au nombre de molécules neutres à

$$(13) \quad D = \frac{lv}{3}$$

Il s'agit là d'une formule simplifiée. Elle concerne bien des molécules et des ions qui se comportent comme des sphères élastiques et dures, mais elle néglige différents phénomènes susceptibles de lui apporter une importante correction. Elle suppose en particulier que le libre parcours d'un ion est indépendant de sa vitesse. Elle suppose également qu'on ne tient pas compte de la persistance de la vitesse d'un ion dans sa direction primitive après le choc de celui-ci contre une molécule. J.-H. JEANS²⁹ (§ 415) a montré que le premier phénomène affecte l'expression de D en la multipliant par le facteur 1,051. CHAPMAN, ENSKOG, JEANS²⁹ (chap. XIII) ont, par des procédés différents, calculé la seconde correction à apporter à la formule de diffusion pour tenir compte de la persistance

de la vitesse après le choc. Cette correction est fonction du rapport $\frac{m}{m'}$ entre la masse de l'ion et celle de la molécule neutre. Elle est plus importante que pour le premier phénomène et dépend, avec les auteurs, de la façon dont le calcul mathématique est conduit.

Pour les mélanges de deux gaz diffusant l'un dans l'autre, les corrections apportées permettent, lorsque l'on détermine les dimensions des molécules par la diffusion, d'obtenir des résultats analogues à ceux obtenus par d'autres méthodes, viscosité ou conduction calorifique par exemple. L'accord est très bon lorsqu'il s'agit de molécules *dures*, mais il l'est moins lorsqu'il s'agit de molécules *tendres*.

Comme nous n'avons pas de données sur la consistance des édifices ioniques, que nous pouvons même supposer qu'il s'agit d'édifices instables que les chocs détruisent et reconstituent constamment, il nous paraît prématuré — en l'absence de renseignements fournis par une autre méthode d'investigation — d'appliquer à la formule de diffusion les corrections de JEANS, de CHAPMAN et d'ENSKOG.

Pour obtenir une évaluation des dimensions des ions à partir du coefficient de diffusion, il faut transformer l'expression (13) en introduisant la masse et le diamètre des molécules neutres, et des ions. Nous allons le faire en déterminant séparément v et l dans les deux paragraphes suivants.

§ 23. L'énergie cinétique de translation d'un ion.

On sait que pour une particule soumise à l'agitation moléculaire d'un gaz, il y a équipartition de l'énergie entre les différents momentoïdes ou degrés de liberté de la particule (E. BLOCH²⁸, chap. IV et VI), chaque momentoïde absorbant une énergie

$$\frac{1}{2} kT$$

k étant la constante de BOLTZMANN et T la température absolue. Comme on ne connaît pas la structure des ions, on ne connaît pas non plus le nombre total de leurs momentoïdes, ni par conséquent l'énergie intra-ionique qui correspond à cet édifice polyatomique. Mais il nous suffit ici de savoir que l'énergie cinétique de translation comporte trois momentoïdes. C étant la vitesse quadratique moyenne de l'édifice, m sa masse, on a donc, pour l'énergie de translation d'un ion

$$\frac{mC^2}{2} = \frac{3}{2} kT$$

et puisque $\frac{v}{C} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}}$ avec une répartition des vitesses de Maxwell, la vitesse moyenne est donnée par l'expression

$$(26) \quad v = 2 \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$$

qui introduit la température et la masse.

Le coefficient de diffusion devient alors

$$(27) \quad D = \frac{2}{3} l \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$$

et le coefficient d'affaiblissement

$$(28) \quad \lambda_1 = \frac{2}{3} \rho_1^2 \frac{\sqrt{2\pi kT}}{G} \cdot \frac{l}{\sqrt{m}}$$

Il est donc proportionnel à la racine de la température absolue et au libre parcours de l'ion.

§ 24. Le libre parcours moyen d'un ion dans un gaz.

Si l'on considère un mélange de 1, 2, ... s gaz ayant chacun v_1, v_2, \dots, v_s molécules de masses m_1, m_2, \dots, m_s , par unité de volume, l'étude détaillée des chocs dans l'hypothèse d'une répartition de MAXWELL des vitesses pour chacun des gaz (J.-H. JEANS²⁹, chap. X), montre que le nombre total de chocs par seconde d'une molécule de type 1 contre les molécules de types 1 à s est égal à

$$2 \sum_1^s v_s S_{1s}^2 \sqrt{\frac{\pi}{h} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_s} \right)}$$

où

$$h = \frac{1}{2kT}$$

et

$$S_{1s} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_s)$$

σ_s étant le diamètre d'une molécule de type s . Pendant le même temps, la molécule de type 1 décrit un parcours égal à sa vitesse moyenne (26)

$$2 \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_1}} = \frac{2}{\sqrt{\pi h m_1}}$$

Cette dernière expression, divisée par le nombre de chocs, donne le libre parcours moyen d'une molécule de type 1 dans le mélange de gaz

$$l_1 = \frac{1}{\pi \sum_1^s v_s S_{1s}^2 \sqrt{\left(1 + \frac{m_1}{m_s}\right)}}$$

Ce calcul suppose que le parcours libre est indépendant de la vitesse et il néglige la persistance de la vitesse après le choc.

Dans le cas de deux gaz, le libre parcours devient

$$(29) \quad \frac{1}{\pi \left\{ v_1 S_{11}^2 \sqrt{2} + v_2 S_{12}^2 \sqrt{1 + \frac{m_1}{m_2}} \right\}}$$

expression où le premier terme de la somme du dénominateur devient négligeable quand $v_1 \ll v_2$. C'est le cas (nous l'avons vu au § 16) du nombre n d'ions relativement au nombre v de molécules neutres par cm^3 . Si l'on revient aux désignations antérieurement adoptées, l , m et σ étant relatifs aux ions, m' et σ' aux molécules neutres, le libre parcours moyen de MAXWELL des ions dans un gaz simple s'exprimera par

$$(30) \quad \boxed{l = \frac{1}{v \pi \sigma_1^2 \sqrt{1 + \frac{m}{m'}}}}$$

avec

$$\sigma_1 = \frac{\sigma + \sigma'}{2}$$

En dehors de la masse m qui figure déjà comme inconnue dans l'expression de la vitesse moyenne v , nous avons introduit ici une seconde inconnue, le diamètre σ de l'ion. Ces deux

inconnues ne peuvent être déterminées simultanément et directement à l'aide du seul coefficient d'affaiblissement λ_1 , donné par l'expérience dans la formule

$$\lambda_1 = \frac{2}{3} \rho_1^2 \frac{\sqrt{2\pi kT}}{G} \cdot \frac{l}{\sqrt{m}}$$

Il manque une relation supplémentaire.

Dans le cas d'un mélange de deux gaz on peut déterminer les dimensions moléculaires par le coefficient expérimental de diffusion (formules 12, 26 et 29). Mais les difficultés sont moindres; les masses sont connues et fixées séparément par le poids moléculaire et le nombre d'Avogadro; pour déterminer les diamètres moléculaires, on considère un certain nombre de gaz — au moins trois —, et en les prenant par couples de deux, on cherche expérimentalement quelques coefficients de diffusion D_{12} , D_{13} , D_{23} , etc., en nombre au moins égal au nombre de diamètres moléculaires à déterminer. L'application d'une méthode de moindres carrés fournit alors les valeurs de ces diamètres.

Dans notre cas, la masse et le diamètre des molécules neutres sont supposées connues et données. Pour pouvoir calculer la masse et le diamètre de l'ion à l'aide de λ_1 , il faut qu'il existe une relation supplémentaire entre ces deux grandeurs. Celle qui vient d'emblée à l'esprit et qui a déjà été adoptée par LENARD⁴ est de supposer que les volumes des ions sont proportionnels à leurs masses, et comme les ions sont formés par les molécules du gaz qui les véhicule, il viendra:

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma'}\right)^3 = \frac{m}{m'}$$

ou

$$\sigma = \sigma' \sqrt[3]{\frac{m}{m'}}$$

le libre parcours devient ainsi

$$(31) \quad l = \frac{1}{v \pi \left(\frac{\sigma'}{2}\right)^2 \left(1 + \sqrt[3]{\frac{m}{m'}}\right)^2 \sqrt{\left(1 + \frac{m}{m'}\right)}}$$

formule où la masse m est la seule inconnue.

Remarquons que la pression du gaz intervient par le nombre v de molécules neutres par unité de volume. Le libre

parcours et par conséquent le coefficient d'affaiblissement λ_1 sont inversement proportionnels à la pression.

§ 25. Valeurs numériques particulières.

En supposant connue la constitution des ions, nous allons calculer, dans quelques cas, à l'aide des formules des paragraphes précédents, le libre parcours, le coefficient de diffusion et le coefficient d'affaiblissement.

Les diamètres moléculaires σ' sont empruntés à l'ouvrage de JEANS²⁹. Les masses des molécules sont déduites de la masse moléculaire et de la constante d'Avogadro.

Gaz	M	$m \cdot 10^{24}g$	$\frac{1}{2} \sigma \cdot 10^8 cm$
air sec	28,9	47,9	1,87
N ²	28,02	46,5	1,90
O ²	32,00	53,2	1,81
H ² O	18,02	29,9	2,29
CO ²	44,00	73,1	2,31

Dans ces exemples, il s'agira toujours d'ions véhiculés par l'air. Nous prendrons pour température et pression, la pression atmosphérique moyenne et la température moyenne qui se sont présentées dans nos expériences, soit 19,5 degrés centigrades et 711 mm de colonne de mercure à 0° C. On a, dans ces conditions pour nombre de molécules par centimètre cube

$$v = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{22,41 \cdot 10^3} \cdot \frac{711}{760} \cdot \frac{273}{292,5} = 2,35 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

Le débit d'air G est fixé à 1000 cm³/sec.

a) *L'ion est formé de 3 molécules d'air.*

$$\frac{\sigma'}{2} = 1,87 \cdot 10^{-8} \text{ cm} ; \frac{m}{m'} = 3 ;$$

suivant la formule (31), le libre parcours

$$l = \frac{1}{2,35 \cdot 10^{19} \cdot \pi \cdot 1,87^2 \cdot 10^{-16} (1 + \sqrt[3]{3})^2 \sqrt{(1 + 3)}} = 3,25 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

puis le coefficient de diffusion (27)

$$D = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2kT}{\pi}} \frac{l}{\sqrt{m}} = 0,0289$$

et le coefficient d'affaiblissement (25)

$$\lambda_1 = 18,17 \cdot 0,0289 \cdot 10^{-3} = 0,526 \cdot 10^{-3}$$

b) *L'ion est formé de 2 molécules d'eau.*

Le calcul diffère un peu du précédent, car l'ion n'est pas formé à partir de la molécule moyenne du gaz neutre qui le véhicule.

$$m = 2 \cdot 29,9 \cdot 10^{-24} \text{ g} \quad \frac{m}{m'} = \frac{2 \cdot 29,9 \cdot 10^{-24}}{47,9 \cdot 10^{-24}} = 1,246$$

$$\frac{\sigma}{2} = \sqrt[3]{2} \cdot 2,29 = 2,89 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad \frac{\sigma'}{2} = 1,87 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\sigma_1 = \frac{\sigma}{2} + \frac{\sigma'}{2} = 4,76 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

par la formule (30), $l = 4,00 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$

et par (27), $D = 0,0552$

enfin, par (25)

$$\lambda_1 = 1,004 \cdot 10^{-3}$$

c) *L'ion est formé de 2 molécules d'oxygène.*

$$m = 2 \cdot 53,2 \cdot 10^{-24} \text{ g} \quad \frac{m}{m'} = \frac{2 \cdot 53,2 \cdot 10^{-24}}{47,9 \cdot 10^{-24}} = 2,22$$

$$\frac{\sigma}{2} = \sqrt[3]{2} \cdot 1,81 = 2,28 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad \frac{\sigma'}{2} = 1,87 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\sigma_1 = 4,15 \cdot 10^{-8} \text{ cm} ; \quad l = 4,38 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

$$D = 0,0453 ; \quad \lambda_1 = 0,825 \cdot 10^{-3}$$

Pour d'autres constitutions de l'ion, on trouve, par les mêmes méthodes de calcul, les valeurs du tableau ci-dessous

Constitution de l'ion	Libre parcours $l \cdot 10^6$ cm	Coefficient de diffusion D	Coefficient d'affaiblissement $\lambda_1 \cdot 10^3$
1 mol. air	6,85	0,106	1,92
2 mol. air	4,38	0,0477	0,867
3 mol. air	3,25	0,0289	0,526
2 O ₂	4,38	0,0453	0,825
2 N ₂	4,37	0,0483	0,878
2 H ₂ O	4,00	0,0552	1,004
H ₂ O + O ₂	4,05	0,0473	0,862
CO ₂	4,83	0,0603	1,096

Ces calculs montrent comment on peut évaluer les dimensions des ions à partir du coefficient d'affaiblissement exponentiel, à la condition que l'on ait des indications sur la nature chimique des molécules qui les constituent. Dans le cas d'un gaz simple, où les édifices sont formés à partir d'un seul type de molécules connues, la détermination est aisée. Elle l'est moins dans le cas d'un mélange de gaz où les variétés de constitutions chimiques possibles sont nombreuses.

CHAPITRE V

DISPOSITIF EXPERIMENTAL GENERAL

§ 26. Description du dispositif expérimental.

Pour déterminer expérimentalement l'affaiblissement de la densité ionique dans un écoulement, nous avons réalisé le dispositif représenté par le schéma de la figure 26. Il comporte une circulation d'air fermée actionnée par une soufflante-aspirante.

Le circuit comprend:

la chambre d'ionisation de type I (chap. II, § 10) avec son dispositif séparateur adossé,

le tube métallique dans lequel la déperdition est étudiée,

l'appareil pour la mesure des densités (chap. I, § 4 et 6) avec condensateur, électromètre et quartz,