

Résultats expérimentaux

Objekttyp: **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 VI

RESULTATS EXPERIMENTAUX

§ 30. Premières mesures ; densités élevées ; forte diffusion électrique.

La théorie prévoyant une décroissance exponentielle de la densité moyenne dans l'écoulement (formule (24), § 21), dans ce chapitre, nous avons reporté en ordonnée — dans les figures donnant les résultats des mesures —, le logarithme (base 10) de \bar{n} pour mettre en évidence par une représentation linéaire la loi exponentielle.

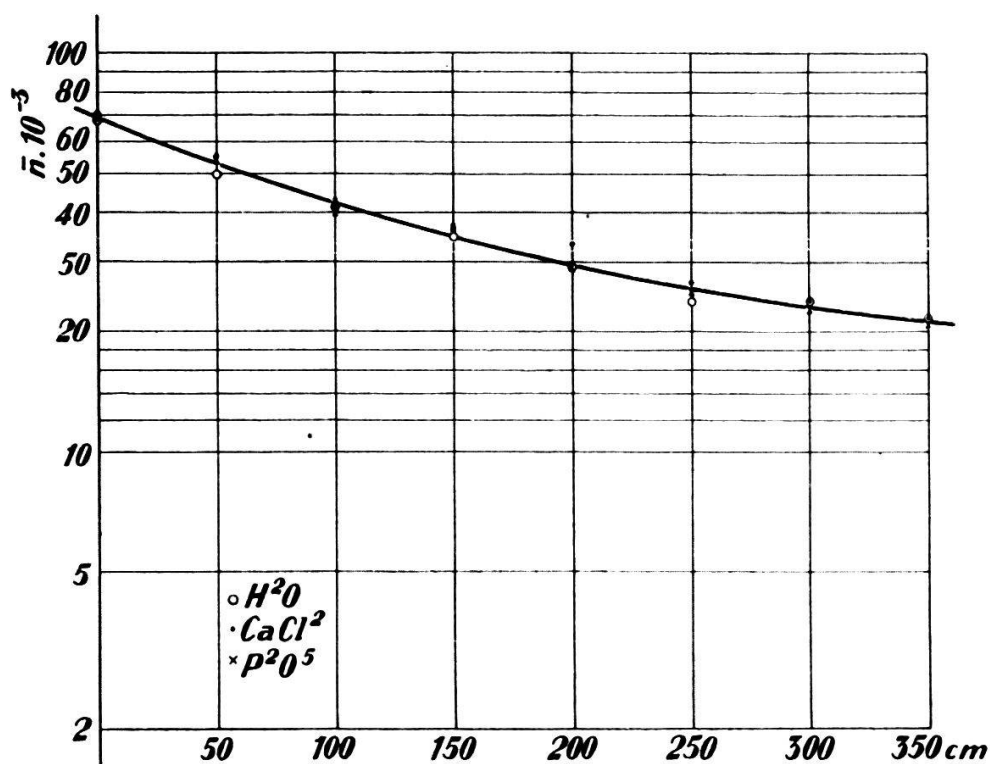


FIG. 28. — Affaiblissement d'un écoulement unipolaire positif.
Conditionnement : P²O⁵, CaCl² et H²O. Tube 7,6 cm.

Nous avons tout d'abord opéré avec des densités ioniques aussi élevées que possible avec l'intention d'augmenter la précision des mesures. Les figures 28 et 29 donnent les résultats des mesures pour des écoulements unipolaires respectivement positif et négatif avec différents conditionnements de l'air en

humidité (H_2O , CaCl_2 , P_2O_5) et dans un tube de 7,6 cm de diamètre.

La variation de teneur en vapeur d'eau est sans effet sur l'affaiblissement de l'écoulement positif. Les trois courbes relatives aux trois types de conditionnements se superposent assez exactement, aux fluctuations expérimentales près (fig. 28). Il n'en est pas de même pour l'écoulement unipolaire négatif: les densités ioniques sont abaissées en même temps que la teneur en vapeur d'eau, et ceci à peu près dans la même proportion durant tout le parcours (écart logarithmique constant entre les différentes courbes à tension de vapeur constante). L'écart moyen est d'environ 20 % lorsqu'on passe de 4 mm (P_2O_5) à 15 mm (H_2O) de tension de vapeur d'eau.

En outre, quel que soit le degré de saturation, l'écoulement négatif a toujours une densité moyenne inférieure à celle de l'écoulement positif. Nous proposerons une explication de ces faits plus loin au paragraphe 33. Nous en retiendrons pour l'instant que si le degré d'humidité est sans influence sur les mesures de densités unipolaires positives, il faut, en revanche, opérer avec une tension de vapeur d'eau constante pour la mesure des densités négatives, pour éviter une source d'erreur importante.

Mais les faits les plus importants qui ressortent de l'examen de ces deux figures sont, d'une part, la courbure de la représentation graphique et, d'autre part, sa forte pente. L'affaiblissement de la densité n'est pas simplement exponentiel, et si l'on prend les pentes moyennes des courbes ($\lambda_+ = 3,35 \cdot 10^{-3}$, $\lambda_- = 4,14 \cdot 10^{-3}$) leurs valeurs sont beaucoup trop élevées pour correspondre à des dimensions ioniques correspondant à la réalité. Elles entraîneraient en effet des dimensions d'ions inférieures à la molécule, ce qui contredirait les déterminations issues des mesures des mobilités.

Nous avons attribué à la *diffusion électrique*, négligée dans notre théorie simplifiée de la diffusion des ions, cet écart considérable entre les prévisions théoriques et l'expérience.

Évaluons l'ordre de grandeur de cette diffusion à l'aide de la formule (10) de WOŁODKEWITSCH (chap. III, § 15)

$$r^2 = r_0^2 (1 + 4\pi \varepsilon k \bar{n}_0 e t)$$

Dans un tube de 7,6 cm de diamètre et de 350 cm de longueur, le temps t de parcours de la colonne ionisée pour un débit de 1 l/sec est de 15,9 secondes. Si l'on prend pour mobilité moyenne des ions $k = 2 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ V}^{-1} = 600 \text{ ues}$, et

$n_0 = 60\,000$ ions/cm³ pour densité moyenne, supposée homogène, à l'origine de l'écoulement, il vient:

$$\frac{r^2}{r_0^2} = 1 + 4\pi \cdot 600 \cdot 60\,000 \cdot 4,80 \cdot 10^{-10} \cdot 15,9 = 4,5$$

La section de la colonne ionisée est donc multipliée par 4,5 quand elle se dilate librement; et dans un tube métallique 3,5 parties pour 1 des charges sont adsorbées par les parois; la

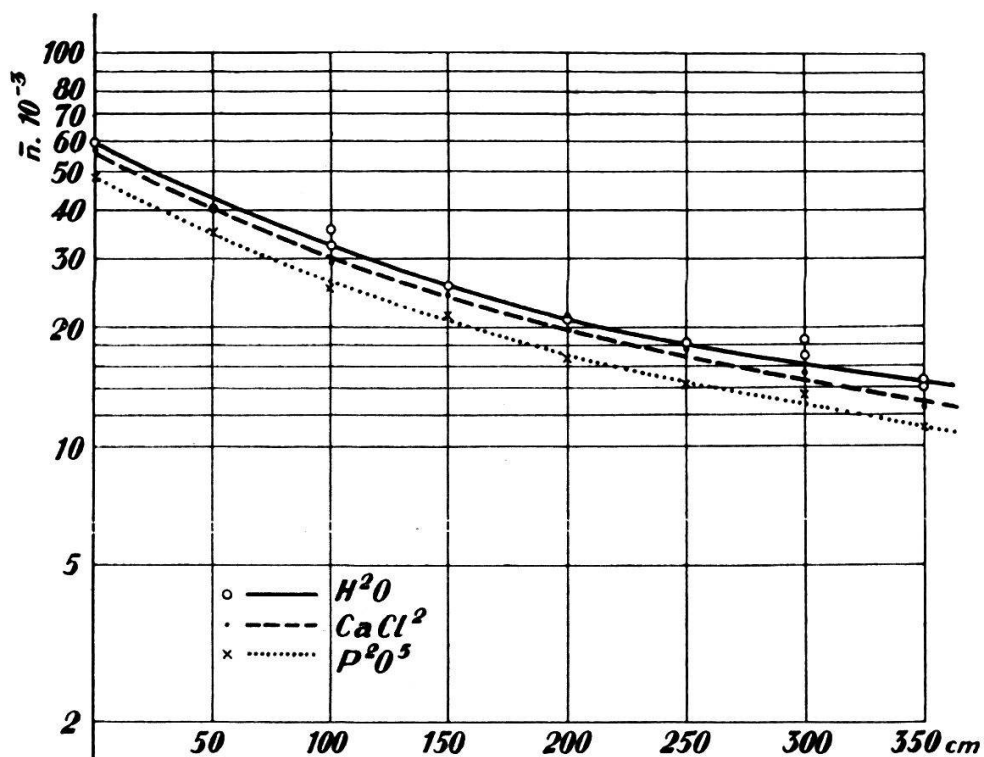


FIG. 29. — Affaiblissement d'un écoulement unipolaire négatif.
Conditionnements : P^2O^5 , $CaCl^2$ et H^2O . Tube 7,6 cm.

densité qui reste homogène, est réduite de 4,5 fois, à 13 300 ions/cm³.

Cette évaluation qui donne un affaiblissement des densités de même ordre de grandeur que l'affaiblissement observé (figures 28 et 29) nous montre bien que c'est la diffusion électrique qui a joué le rôle principal dans ces premières expériences. Celle-ci explique donc les valeurs exagérées de λ et sans doute aussi la courbure de la représentation graphique.

Pour que la diffusion gazeuse — la seule qui nous intéresse — apparaisse, il faut réduire l'importance de la diffusion électrique. La formule de WOŁODKEWITSCH nous montre que nous disposons pour cela de deux moyens: abaisser la densité

ionique ou réduire le temps de parcours t . Ce dernier effet sera obtenu en diminuant, à débit constant, le diamètre du tube de déperdition.

Avec un tube de 4,8 cm ($t = 6,3$ sec) et une densité initiale $\bar{n}_0 = 4000$,

$$\frac{r^3}{r_0^2} = 1,09$$

c'est-à-dire que la diminution de densité ou la part d'ions captés par les parois sous l'effet seul de la diffusion électrique

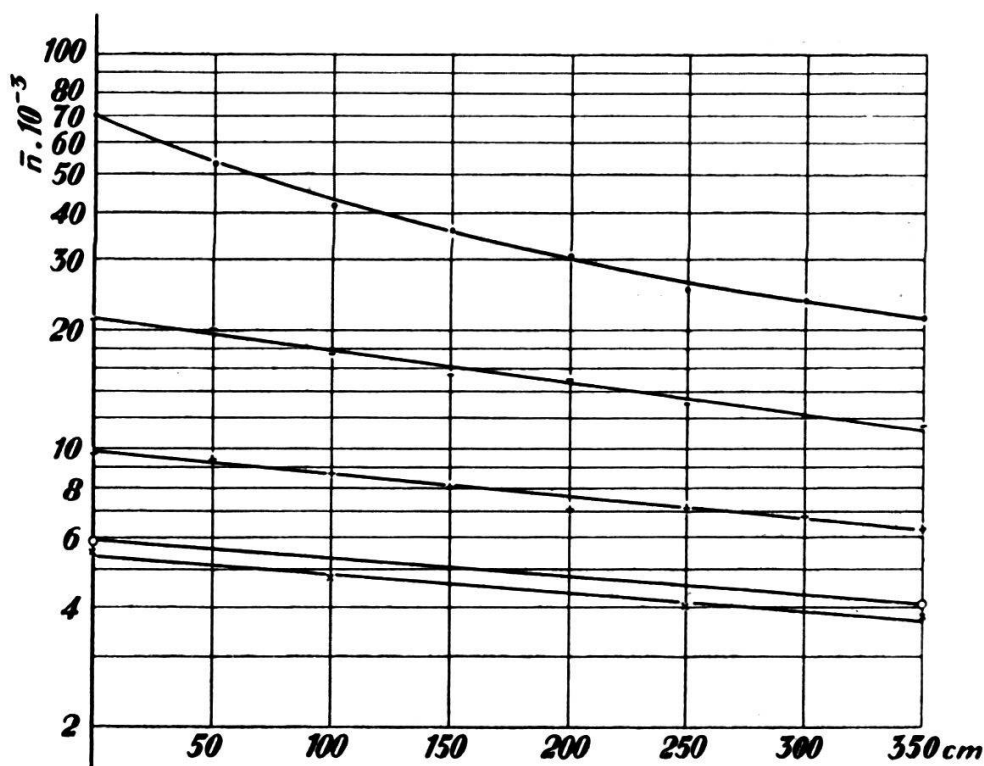


FIG. 30. — Écoulements positifs. Densités décroissantes.
Tube 7,6 cm.

au cours de l'écoulement ne sont plus que de l'ordre de 10 %. Cet effet spécifique de la diffusion électrique serait ramené à 1 % environ dans les mêmes conditions avec une densité unipolaire de 400 ions/cm³. A la précision près des mesures de densité, il serait alors négligeable, et la diffusion gazeuse entrerait seule en considération pour l'affaiblissement de la densité dans l'écoulement.

Malheureusement, quand on descend à des densités si basses, la précision des mesures devient mauvaise. Ce fait est dû à la capacité élevée du dispositif de mesure — capacité entraînée par le type de construction de l'appareil qui doit

permettre la mesure des ions lourds. Pratiquement, le dispositif ne permet plus d'atteindre une précision suffisante au-dessous de 2 à 4000 ions/cm³.

Il n'est donc pas possible de se placer dans des conditions expérimentales telles que la diffusion électrique y soit négligeable et la diffusion gazeuse seule apparente. Pour tourner cette difficulté, nous avons été contraint d'adopter des méthodes d'extrapolation où l'on opère, soit par densités décroissantes, soit par sections de tubes décroissantes. Les mesures portant sur des régimes d'écoulement des ions où la diffusion électrique décroît progressivement et disparaît à la limite extrapolée (densité nulle ou section nulle).

REMARQUE SUR L'EMPLOI DE L'ACIDE SULFURIQUE COMME DESSÉCHANT.

H²SO⁴ concentré pur est un desséchant énergétique, et son emploi pour le conditionnement de l'air dans notre circuit fermé a l'avantage d'abaisser à 3 à 4 mm la tension de vapeur d'eau. Malheureusement les vapeurs d'acide sulfurique introduisent dans le circuit une proportion d'ions des deux signes, plus lourds que les ions légers et qui ne sont donc pas séparés complètement par leur passage au travers du champ électrique. L'écoulement comporte des ions différents des ions légers aériens habituels, et il n'est plus unipolaire. On trouve ainsi, dans le tube de 7,6 cm

A une distance de		Densité moyenne		
		positive	négative	
350 cm	Flux positif	27 900	9 500	H ² SO ⁴ frais
	Flux négatif	6 300	24 000	
0 cm	Flux positif	72 600	6 500	H ² SO ⁴ uti- lisé 1 jour
	Flux négatif	2 700	57 900	

Dans le flux qu'on voudrait unipolaire, la proportion d'ions résiduels de signe opposé est notable, et celle-ci paraît d'autant plus élevée que l'acide employé est plus frais.

On remarque également, dans les mêmes conditions, que la *pente* du tracé des courbes d'affaiblissement de la densité est plus faible avec H²SO⁴ qu'avec les autres produits de conditionnement (où elle reste toujours la même), et ceci malgré l'influence opposée de la recombinaison. Cela confirme l'introduction d'ions plus lourds dans l'écoulement.

Ces constatations nous conduisent à rejeter l'usage de l'acide sulfurique comme desséchant dans les mesures d'ionisation.

§ 31. Mesures à densités ioniques moyennes décroissantes.
Extrapolation par densités.

Pour la majorité des mesures qui suivent, le conditionnement de l'air est effectué au CaCl_2 . Pour quelques courbes à densités basses seulement, l'air de la salle est utilisé sans conditionnement. Ces précautions n'ont pas empêché quelques

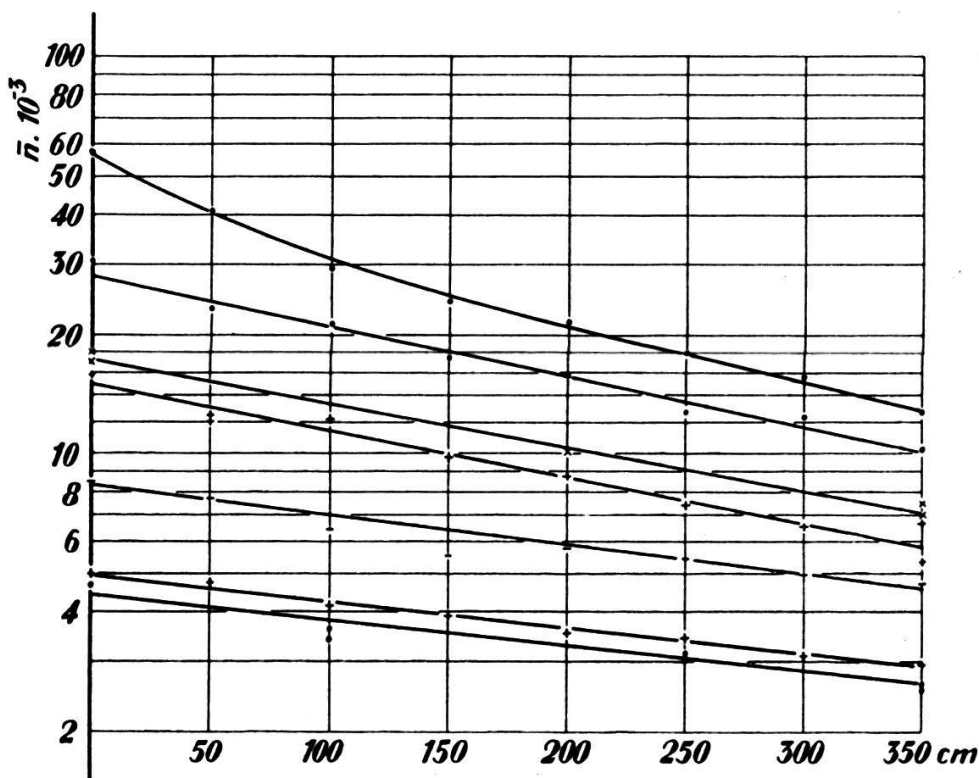


FIG. 31. — *Écoulements négatifs. Densités décroissantes.*
Tube 7,6 cm.

variations de 1 à 2 mm de tension de vapeur d'eau de se produire, variations qui ont entraîné des écarts des points expérimentaux pouvant atteindre 10 % pour les ions négatifs.

Les figures 30 et 31 pour le tube de 7,6 cm, la figure 32 pour le tube de 4,8 cm, donnent les résultats des mesures d'affaiblissement de la densité ionique moyenne pour différentes densités réglées à l'origine de l'écoulement.

Pour les densités supérieures à 20 000, la représentation graphique est une courbe, alors qu'elle apparaît très sensiblement comme rectiligne au-dessous de cette valeur. En fait, les différentes courbes d'une même figure sont des segments détachés d'une courbe expérimentale unique à pente graduellement décroissante. Pour des densités suffisamment basses,

cette courbe tend vers la droite qui caractérise l'affaiblissement exponentiel du régime à diffusion gazeuse pure (diffusion électrique négligeable). La courbure de la représentation graphique est donc due à la diffusion électrique. Elle est d'autant plus élevée que la densité ionique est plus forte.

Pour chacune des courbes des figures 30 à 32, on détermine par interpolation la densité ionique médiane à l'abscisse de 175 cm et la pente de la courbe au même point, ou plutôt le coefficient d'affaiblissement exponentiel λ qui lui correspond. On obtient deux valeurs des pentes, par le tracé géométrique au travers des points expérimentaux d'une part,

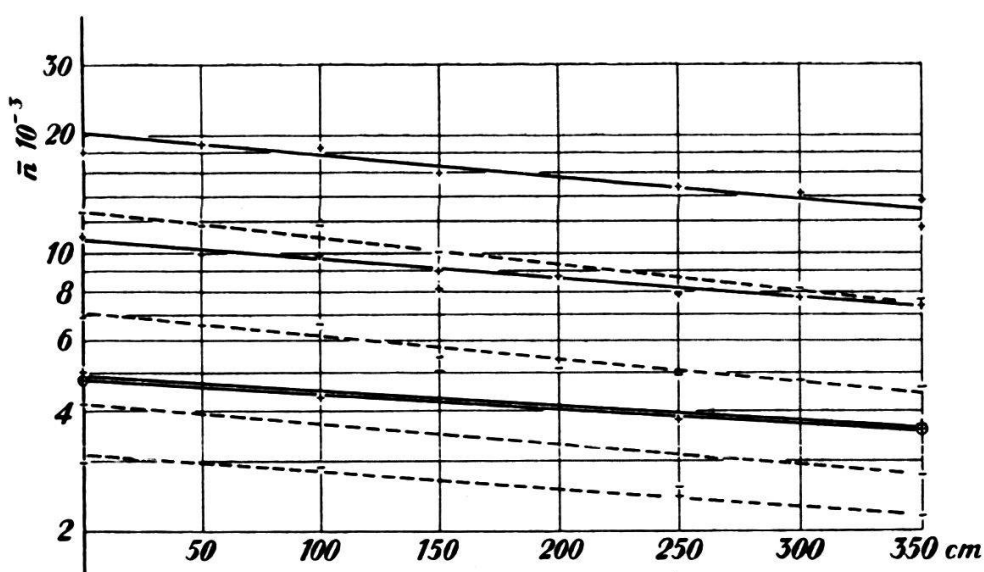


Fig. 32. — *Ecoulements positifs et négatifs. Densités décroissantes.*
Tube 4,8 cm.

et par la méthode des moindres carrés appliquée à ces mêmes points d'autre part. On prend la moyenne des deux valeurs qui ne diffèrent que de quelques pourcents.

Dans les figures 33 a et 34 a, nous avons reporté graphiquement les valeurs de λ ainsi déterminées, en fonction des densités médianes, ceci pour les écoulements unipolaires positifs et négatifs. On voit que pour chacun des tubes, les points calculés se trouvent sur une même droite. Les écarts (sauf pour un seul point aberrant) sont inférieurs à l'erreur avec laquelle les valeurs de λ sont déterminées, erreur qu'on peut estimer égale à 5 à 10 %. Cette répartition quasi rectiligne des points expérimentaux dans un large domaine, justifie l'extrapolation linéaire qui détermine, sur l'ordonnée, pour une densité ionique nulle, la valeur de λ correspondant à

la diffusion gazeuse pure. Les deux tubes donnent, pour chaque signe d'ions, deux valeurs différentes dont l'écart est admissible. Nous les discuterons plus loin.

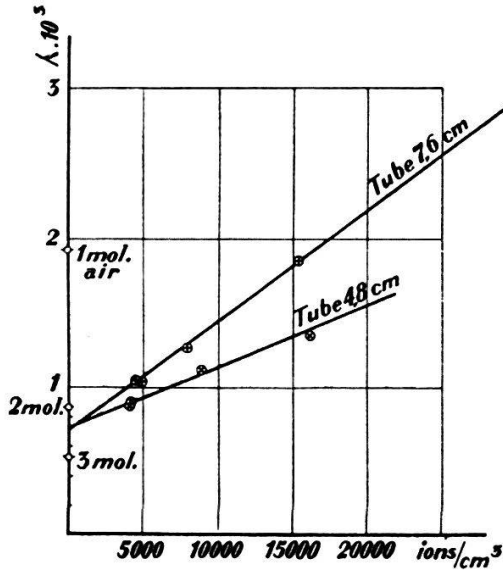


FIG. 33a. — Ions positifs. Extrapolation par densités décroissantes.

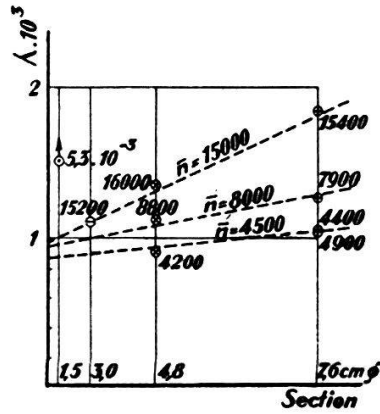


FIG. 33b. — Ions positifs. Extrapolation par sections décroissantes.

§ 32. Mesures à densité médiane constante et diamètres variables.

Extrapolation par sections d'écoulement décroissantes.

C'est la méthode la moins précise. Elle ne constitue qu'une présomption supplémentaire pour légitimer la précédente.

On règle la densité ionique de façon qu'elle soit à peu près la même pour chacun des tubes au milieu de l'écoulement (environ 15 000 et 10 000 ions/cm^3 pour les ions respectivement positifs et négatifs de l'une des séries de mesures donnée par la figure 35). On observe ensuite comment varient la pente et l'affaiblissement λ en fonction du diamètre ou de la section. Comme le temps de parcours de la colonne ionisée est inversement proportionnel à la section, on doit s'attendre à une diminution de la diffusion électrique, et par suite à une diminution de la pente avec la section. C'est bien ce que montrent tout d'abord les observations de la figure 35 pour les tubes de 7,6, 4,8 et 3,0 cm de diamètre. Pour le tube le plus petit de 1,5 cm on observe par contre une élévation brusque de la pente qui atteint des valeurs 6 fois plus grandes environ que celles que l'on pourrait présumer.

Cette anomalie s'explique par une différence de régime

d'écoulement du gaz. Nous avons vu au § 29 que le régime est laminaire pour les trois plus grands tubes alors qu'il est turbulent pour le dernier, la limite entre les deux régimes apparaissant avec le tube de 3,0 cm où le régime laminaire commence à être instable.

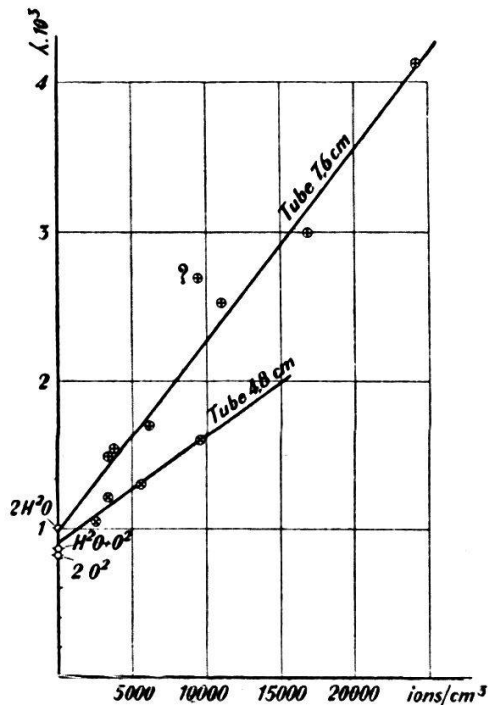


FIG. 34a. — Ions négatifs. Extrapolation par densités décroissantes.

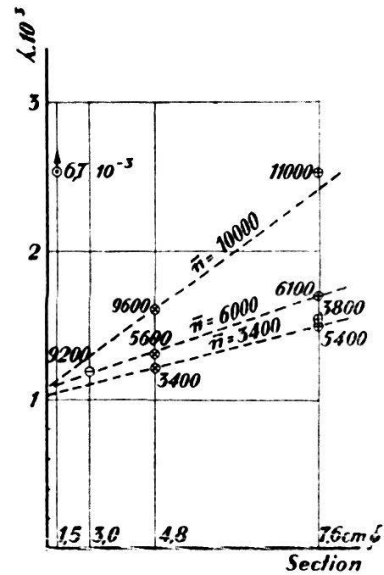


FIG. 34b. — Ions négatifs. Extrapolation par sections décroissantes.

Le régime turbulent augmente donc considérablement la déperdition ionique latérale. L'écart relativement au régime laminaire est même si élevé que la mesure de la déperdition d'un flux unipolaire pourrait servir de méthode expérimentale dans les écoulements des gaz pour distinguer les deux régimes.

Dans les figures 33 b et 34 b, nous avons reporté en abscisse les section des tubes et en ordonnée les valeurs de λ correspondantes, pour différentes densités moyennes au milieu du tube (la valeur de la densité est indiquée à côté de chaque point). Si, après interpolation, on joint par des droites les points* de même densité (10 000, 6000, etc., ions/cm^3), tou-

*) Nous n'avons qu'un point de chaque signe pour le tube de 3,0 cm., les mesures s'étant, avec ce diamètre, révélées trop instables pour qu'il vaille la peine de les poursuivre.

tes ces droites concourent à peu près sur l'ordonnée où elles déterminent des valeurs de λ correspondant à une section et un temps d'écoulement nuls, c'est-à-dire aussi à l'absence de diffusion électrique.

On voit que les valeurs de λ ainsi déterminées sont un peu supérieures et pourtant assez rapprochées de celles résultant de l'extrapolation par les densités décroissantes. Nous leur accorderons pourtant moins de valeur puisqu'une partie des mesures relatives au tube de 3,0 cm fait défaut.

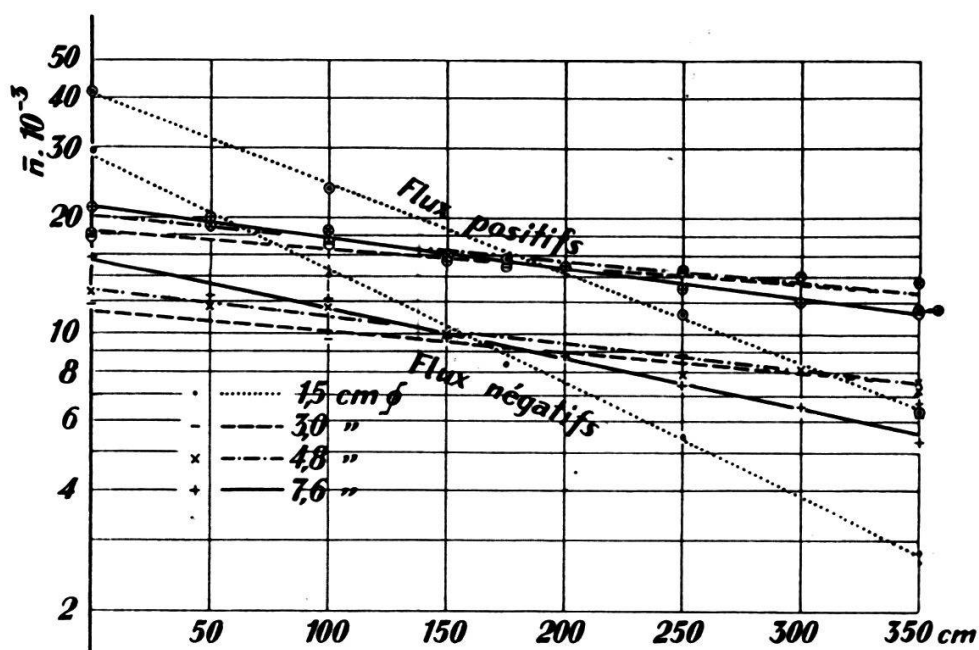


FIG. 35. — Variation de la déperdition à densités moyennes constantes et diamètres de tubes différents.

§ 33. Action de la tension de vapeur d'eau sur les ions négatifs.

Nous avons vu, au § 30, qu'une importante variation de tension de vapeur d'eau est sans influence sur la courbe d'affaiblissement des ions positifs alors que celle des ions négatifs est déplacée parallèlement à elle-même dans le sens d'une augmentation de la densité avec la tension de vapeur. Les courbes de la figure 36, enregistrées dans des conditions où la diffusion électrique est moindre (densités médianes 5500 et 6600, tube de 4,8 cm) que dans la figure 29, confirment entièrement ce déplacement. La courbe supérieure concerne un conditionnement à l'eau (air humide, tension $14,5 \pm 1$ mm), l'inférieure un conditionnement au CaCl_2 (air sec, tension de vapeur 5 à 6 mm). Malgré la dis-

persion de quelques points (dispersion due aux variations inévitables de tension de vapeur), l'écart logarithmique, et par conséquent les pentes des deux courbes, sont les mêmes. La méthode des moindres carrés donne

$$\lambda_{H_2O} = 1,30 \cdot 10^{-3}, \quad \lambda_{CaCl_2} = 1,33 \cdot 10^{-3}.$$

Soit avec une forte, soit avec une faible diffusion électrique, la vapeur d'eau ne modifie donc pas le taux de déperdition des ions négatifs. On doit en conclure que la structure de ces ions, leurs dimensions, sont indépendantes de la tension de vapeur, dans les limites où nous avons fait varier celle-ci, et aussi à l'époque de leur vie où les ions sont exa-

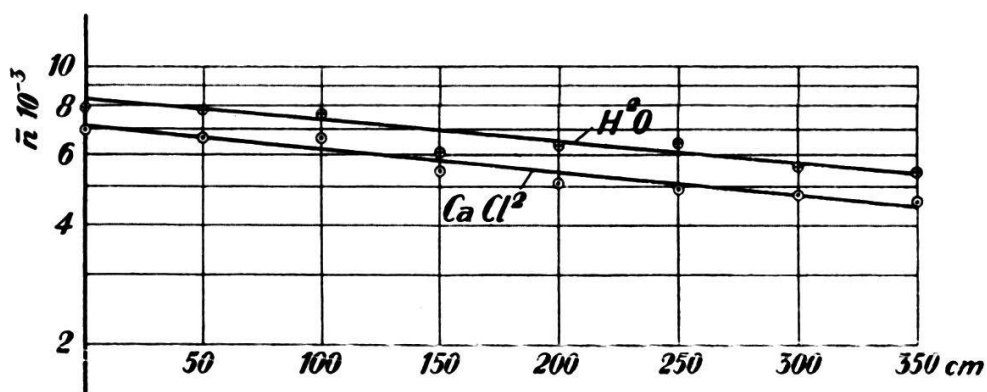


FIG. 36. — Influence de la tension de vapeur d'eau sur la déperdition.
Tube de 4,8 cm.

minés. (Ils pénètrent dans l'écoulement 1 à 2 secondes après leur formation et la durée de l'écoulement est de 16 sec pour le tube de 7,6 cm, de 6 sec pour le tube de 4,8 cm de diamètre.)

La tension de vapeur influence par contre le nombre d'ions négatifs par cm^3 qui parviennent à l'origine de l'écoulement, ce nombre croissant avec la tension dans les mêmes conditions de production des ions. On ne peut que formuler une hypothèse sur le mécanisme de cette action, sans l'appuyer encore sur le calcul. Si les ions négatifs, comme il est probable, sont formés, dans l'air, par l'adjonction d'un certain nombre de molécules d'eau à un électron, il est vraisemblable qu'il faut un très grand nombre de chocs d'un électron, puis d'un ion monomoléculaire, contre des molécules d'eau pour que l'édifice ionique définitif se constitue. Le temps de formation d'un ion dépendant ainsi d'un nombre moyen de chocs dépendrait aussi de la tension de vapeur d'eau, puisque le

nombre de chocs par unité de temps est proportionnel à cette tension. L'ion serait constitué plus rapidement avec une tension élevée qu'avec une tension basse. Dans le voisinage immédiat de la source ionisante, il y aurait donc une part notable d'électrons libres ou d'ions monomoléculaires, petits édifices dont la mobilité, et par suite la diffusion gazeuse vers les parois, sont plus élevées que pour les ions complètement constitués. La diffusion gazeuse intervient seule ici puisque l'écoulement comporte des charges des deux signes.

Au bout d'une à deux secondes au maximum, l'ion léger négatif est constitué, c'est pourquoi l'on observe une diffusion constante dans le tube d'écoulement avec une densité ionique suffisamment basse.

Les faits expérimentaux suivants, apportés par d'autres auteurs, avec des méthodes différentes, nous paraissent compatibles avec l'explication précédente de la formation progressive et sélective de l'ion négatif au contact de la vapeur d'eau.

H. SCHILLING³, avec la méthode du champ alterné, détermine la mobilité des ions une fraction de seconde après leur formation dans des conditions de pureté et de séchage des gaz tout particulièrement soignées. Dans l'air sec, la mobilité est tout d'abord égale à $2,4 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ V}^{-1}$ (édifice déjà polymoléculaire); elle descend à 1,8 en présence de traces de vapeur d'eau, puis diminue encore quand la vapeur d'eau augmente, pour atteindre $1,4 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ V}^{-1}$ à la saturation.

M. LAPORTE¹ détermine aussi la mobilité des ions immédiatement après leur formation, avec une méthode originale inspirée de celle de FIZEAU pour la détermination de la vitesse de la lumière. Il observe, pour les ions légers, une répartition des mobilités dans une bande assez large, qui correspondrait à des édifices ioniques de dimensions différentes. L'humidité de l'air déplace les courbes de fréquence des mobilités en faisant passer la mobilité la plus fréquente de 2,16 pour l'air sec à 1,79 pour l'air saturé.

J. ZELENY³³ étudie, dans ses travaux récents, la mobilité avec sa méthode du condensateur cylindrique à courant gazeux qu'il a perfectionnée. Comme LAPORTE, il trouve un spectre de répartition des mobilités. Par contre, en opérant dans un air humide contenant de 1,5 à 7,6 mg d'eau par litre, il ne signale pas de variations de la mobilité. A quoi il faut remarquer qu'il observe les ions 2 à 3 sec après leur formation, époque à laquelle nous observons nous-mêmes une diffusion constante.

M. DA SILVA², en étudiant la forme des courbes de sa-

turation de quelques gaz, en déduit la valeur de l'affinité de ceux-ci pour l'électron. Dans l'argon suffisamment pur, tous les ions négatifs sont des électrons libres. En ajoutant de l'oxygène ou de la vapeur d'eau à l'argon, on observe des déformations des courbes de saturation indiquant que l'oxygène et la vapeur d'eau possèdent une très grande affinité électronique. L'électroaffinité de la vapeur d'eau est au moins dix fois plus grande que celle de l'oxygène.

§ 34. Causes d'erreurs dans la détermination expérimentale de λ .

Nous avons vu au chapitre IV, § 23, que le coefficient d'affaiblissement λ_1 , peut être mis sous la forme

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

Sa valeur dépend donc des fluctuations du débit G , de la température et de la pression, puisque le libre parcours est inversement proportionnel à celle-ci. Au cours des expériences, le débit G , mesuré avec une précision de 1 %, a subi des fluctuations de 1 à 2 %. Les variations de $\pm 3^\circ \text{C}$ autour de $19,5^\circ \text{C}$ pris pour température de référence entraînent pour λ_1 des fluctuations négligeables (0,5 %). L'erreur entraînée par les variations de pression atmosphérique $711 \pm 9 \text{ mm}$ atteint un peu plus de 1 %.

Une autre source d'erreur est entraînée par la présence d'un résidu d'ions légers de l'autre signe dans l'écoulement unipolaire, résidu provenant de l'action ionisante du solde de rayonnement gamma qui balaye l'écoulement d'une part, et des électrons secondaires issus de la chambre d'ionisation d'autre part. Ce résidu, qui est de l'ordre du pourcent pour les densités unipolaires élevées, atteint une plus grande proportion aux densités basses. On a par exemple, avec une densité initiale positive de 5500 ions/cm^3 dans le tube de 7,6 cm, un résidu de 1000 ions négatifs. Pendant la durée t du parcours de l'écoulement, il se recombine un nombre de paires d'ions par cm^3

$$\alpha n_+ n_- t = 1,6 \cdot 10^{-6} \cdot 5500 \cdot 1000 \cdot 15,9 = 140$$

Dans le tube de 4,8 cm, on a seulement 100 à 200 ions négatifs dans un écoulement positif de 5000 ions/cm^3 à l'ori-

gine. Le nombre d'ions recombines n'est plus alors que de 5 à 10 paires. Il est tout à fait négligeable dans ce dernier cas, mais dans le précédent il entraîne, par une disparition supplémentaire des ions mesurés, une augmentation de 7 % de la valeur de λ .

Enfin, la mesure des densités elle-même est affectée d'une erreur de 1 à 2 %.

En faisant la somme de toutes ces erreurs, on voit que les valeurs de λ sont déterminées avec une précision de 5 à 12 %, la plus grande de ces valeurs étant relative au tube de 7,6 cm seulement.

Cette précision des déterminations de λ pourrait être augmentée par divers moyens que nous n'avons pu employer dans cette première application de la méthode :

1. en régularisant le débit d'air,
2. en employant un diamètre de tube assez faible pour que la recombinaison soit négligeable,
3. en diminuant de 5 à 10 fois la capacité de l'appareil de mesure à courant gazeux, par la construction d'un appareil de même principe, mais calculé pour la mesure des ions légers seulement,
4. en opérant assez rapidement dans des conditions de pression et de température plus constantes.

On doit ainsi pouvoir augmenter la précision et faire descendre l'erreur totale à 1 à 2 %.

REMARQUE SUR LA NON-UNIFORMITÉ DE LA VITESSE. — Le calcul (chap. III) suppose que la vitesse d'écoulement u est uniforme et constante dans tout l'écoulement. En réalité, en régime laminaire, il s'agit d'un écoulement de démarrage où la vitesse, à peu près uniforme dans la section initiale, prend graduellement une répartition parabolique qu'elle atteint vers la fin de l'écoulement (J. NIKURADSE, cité par PRANDTL-TIETJENS²⁶). Il semble que cette non-uniformité de la vitesse soit pratiquement sans influence. En effet, dans les relevés expérimentaux, à densités basses, on n'observe pas de modification de λ en fonction de l'abscisse. La déperdition reste constante. Cela tient sans doute au fait que les vitesses moléculaires qui commandent la diffusion sont très élevées relativement aux vitesses de translation du gaz.

§ 35. Les valeurs limites du coefficient d'affaiblissement et leur interprétation.

En accordant plus de poids à la détermination par les densités décroissantes qu'à la détermination par les sections décroissantes, les extrapolations linéaires des figures 33 et 34 donnent les valeurs suivantes du coefficient λ pour les ions légers positifs et négatifs :

$$\lambda_+ = (0,8 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$$

$$\lambda_- = (1,0 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$$

en unités c. g. s., à la température et pression moyennes de 19,5 °C et 711 mm de Hg, pour un débit de 1 l/sec.

On retrouve, comme pour les mobilités, une différence entre l'ion négatif et l'ion positif, le premier, plus léger, étant doué d'une diffusion gazeuse supérieure à celle du second.

Si l'on compare ces valeurs expérimentales aux valeurs théoriques de λ_1 calculées au chapitre IV, § 25, on voit :

que *l'ion léger positif* est formé d'édifices qui comportent 2 à 3 molécules d'air, la valeur se trouvant plus près de 2 que de 3 molécules et pouvant être 2 molécules,

que *l'ion léger négatif* est formé d'édifices qui ont les dimensions de 2 molécules d'eau ou d'oxygène, ou encore les dimensions d'un édifice formé d'une molécule d'oxygène et d'une molécule de vapeur d'eau.

Ces résultats confirment et même précisent les déterminations des dimensions des ions issues des observations des mobilités et des formules de LENARD. Nous les avons signalées dans l'introduction.

Il faut insister sur le fait que cette méthode nouvelle de détermination des dimensions des ions est statistique, issue de la théorie cinétique des gaz et qu'elle peut par suite s'entendre de différentes manières. Trois hypothèses sont possibles :

1. Les édifices ioniques sont fixes au cours de l'agitation moléculaire et comportent un mélange d'ions invariables ayant 1, 2, 3, etc., molécules, la proportion d'ions de chaque espèce étant telle que l'ensemble se comporte statistiquement comme si les ions étaient formés de 2 à 3 molécules.

2. Les édifices ioniques, une fois constitués, sont fixes au cours de l'agitation moléculaire, et chaque ion d'un signe est toujours formé par le même édifice de 2 ou 3 molécules.

3. Les édifices ioniques sont sans cesse détruits et reconstitués par les chocs moléculaires; l'ion mono- devient polymoléculaire, et inversement l'ion polymoléculaire perd des molécules et devient monomoléculaire. Le résultat statistique donne l'apparence d'un édifice de 2 à 3 molécules.

Si la première hypothèse était exacte, la décroissance de la densité moyenne dans l'écoulement, au lieu d'avoir un seul terme, en aurait plusieurs et serait de la forme:

$$\bar{n} = \bar{n}_0 e^{-\lambda_1 x} + n_0'' e^{-\lambda_1' x} + \bar{n}_0''' e^{-\lambda_1'' x} \dots$$

les indices ' ' ' ' caractérisant les édifices de 1, 2, 3, etc., molécules. Mais cette forme, dans notre représentation à ordonnée logarithmique, n'est plus linéaire. Elle ne s'accorde donc pas avec nos résultats expérimentaux qui montrent bien, que l'on tend vers une représentation graphique linéaire lorsque la diffusion électrique s'atténue et laisse place à la diffusion gazeuse. On peut donc, au moins en première approximation, éliminer la première hypothèse.

La précision des mesures n'est pas encore suffisante pour que l'on puisse choisir entre les hypothèses 2 et 3. En effet, si avec des mesures plus précises on trouvait toujours, dans des conditions physiques variées, un nombre entier de molécules, l'hypothèse 2 serait, avec de grandes chances, la seule à retenir. Ce serait par contre l'hypothèse 3 qui serait fondée si le nombre de molécules trouvé était fractionnaire.

Mais en augmentant la précision expérimentale, il sera aussi nécessaire de préciser les calculs et d'introduire dans ceux-ci les corrections de JEANS, de CHAPMAN et d'ENSKOG dont il a été question au chapitre IV, § 22.

* * *

Remarquons encore que ces résultats font abstraction de toute attraction à distance qui s'exercerait entre les ions et les molécules neutres. Or, si une telle hypothèse peut se justifier pour les ions polymoléculaires constitués, ce ne peut plus être le cas pour les ions monomoléculaires puisque ceux-ci captent des molécules neutres. Quel est le mécanisme de cette capture, et quelle est la loi de force qui la régit? Jusqu'à quelle distance cette force s'exerce-t-elle d'une façon notable? Autant de questions auxquelles il ne semble pas encore possible de répondre.

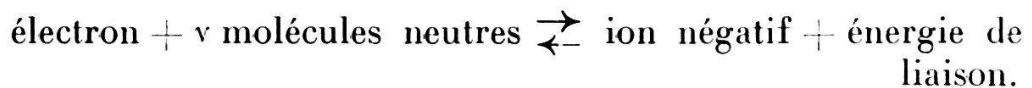
On peut seulement affirmer que le rayon d'action de cette

force doit être très faible puisque la loi d'action en raison inverse de la 5^{me} puissance a été abandonnée.

§ 36. Théorie de la constitution des ions.

L'ion léger positif ou négatif, étant à la pression et à la température ordinaire, un édifice polymoléculaire formé de 2 à 3 molécules en moyenne, on doit se demander par quel mécanisme la constitution de l'édifice est ainsi réglée, et quelle influence est exercée sur celui-ci par des variations de température et de pression. Il n'existe, à notre connaissance, qu'un auteur, qui ait tenté de résoudre théoriquement cette question:

W. ROGOWSKI³⁴ considère les charges initiales (électron ou ion monomoléculaire positif), les molécules neutres du gaz et les ions constitués, comme les trois éléments gazeux d'une réaction chimique à phase gazeuse. La réaction ne s'opère jamais complètement et elle est réversible, selon la relation



ROGOWSKI applique à cette réaction la *loi d'action des masses* (*Massenwirkungsgesetz*) qui, dans le cas de 3 éléments gazeux de concentrations c_1 (électrons), c_2 (molécules neutres), c_3 (ions), prend la forme

$$\frac{c_1 c_2}{c_3} = \frac{A e^{-\frac{B}{T}} T^C}{P}$$

où A, B, C sont des constantes que l'on peut déterminer, T et p, la température absolue et la pression. Dans le cas d'électrons qui forment des ions monomoléculaires, le calcul des constantes conduit à l'expression

$$\frac{c_1}{c_3} \cong \frac{e^{-1,09} e^{-\frac{11\,600\,V}{T}} T^{2,5}}{P\,1,013.10^6}$$

où V représente l'énergie exprimée en volts entre l'électron et la molécule neutre, P la pression gazeuse en atmosphères.

L'auteur estime à quelques dixièmes de volt, la valeur de l'énergie de liaison pour les gaz les plus électronégatifs comme l'oxygène, par exemple; cette énergie devient nulle ou voisine de zéro pour les gaz nobles. A la température et pres-

sion ordinaires, pour $V = \frac{1}{2}$, la presque totalité des électrons est associée à une molécule (gaz électronégatif). Pour $V = 0$ (gaz noble) et dans les mêmes conditions, les $\frac{2}{3}$ des charges sont des ions alors qu'un tiers sont des électrons libres*. La majorité des électrons devient libre ($\frac{c_1}{c_3} = 500$), à la température ordinaire et sous une pression réduite de $\frac{1}{1000}$ d'atmosphère, avec un gaz noble ($V = 0$).

A la température de la chambre et à la pression atmosphérique, le calcul montre qu'il ne peut se présenter d'édifices polymoléculaires négatifs que si l'énergie de liaison est supérieure, pour un édifice polymoléculaire, à celle d'un édifice monomoléculaire. Dans les mêmes conditions, il ne se présentera pratiquement pas d'édifice dont les dimensions soient supérieures à 3 molécules si l'on admet que l'énergie de liaison ne peut pas dépasser 1 volt. Aux pressions élevées et températures basses en revanche, on peut prévoir la formation d'ions négatifs de plus grandes dimensions.

L'ion positif monomoléculaire peut aussi capter une molécule et former un édifice dimoléculaire. Pour l'oxygène, par exemple, et pour une tension de liaison même supérieure à $\frac{1}{2}$ V, l'ion positif comportera essentiellement deux molécules dans un large domaine de température et de pression.

La même méthode permet à l'auteur de prévoir le rôle important d'une impureté dans un gaz noble. Si l'impureté est électronégative ($V = \frac{1}{2}$), elle joue déjà un rôle prédominant dans la formation des ions négatifs à partir d'une concentration égale à $5,6 \cdot 10^{-9}$.

On saisit toute l'importance de cette théorie unitaire de la formation des édifices ioniques. Elle pourra trouver un fondement expérimental plus étendu quand les énergies de liaison ioniques seront déterminées pour différents gaz dans un plus grand intervalle de température et de pression.

*) Cette conséquence n'est pas en accord avec les observations de SCHILLING et de DA SILVA pour lesquels les électrons restent libres (disparition pratique des ions) dans les gaz rares ou à électroaffinité nulle (Argon, Azote).

§ 37. Résumé.

Nous avons construit un appareil à courant gazeux pour la mesure des densités des ions lourds et des ions légers, qui utilise la méthode de charge. Le courant ionique est mesuré et compensé par un quartz piézo-électrique, un électromètre unifilaire de WULF servant d'instrument de zéro. Les inconvénients du champ antagoniste à l'entrée du condensateur cylindrique sont annulés par un dispositif de guidage du champ analogue à une optique électronique.

Un courant gazeux ionisé unipolaire en ions légers est produit, dans une chambre d'ionisation de forme étudiée, par les rayons β et γ d'une préparation de Radium. Un champ électrique uniforme, disposé sur l'ajutage de sortie, retient les ions d'un signe et laisse passer les ions du signe opposé. La disposition limite les effets nuisibles de la recombinaison et du rayonnement secondaire β . Le phénomène de la séparation des ions est étudié.

Si l'on néglige la diffusion électrique, on peut poser et résoudre l'équation différentielle de diffusion gazeuse d'un écoulement ionisé unipolaire cylindrique dans un tube conducteur. La densité moyenne dans l'écoulement décroît selon la loi simple

$$n = n_0 e^{-\lambda_1 x}$$

A l'aide du coefficient d'affaiblissement

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

que l'on détermine expérimentalement, on obtient les dimensions des ions si l'on admet une relation supplémentaire

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

entre les diamètres et les masses des ions et des molécules.

Comme la diffusion électrique joue un rôle important dans la diffusion des charges aux densités élevées, nous avons dû déterminer par un passage à la limite la valeur de λ pour la diffusion gazeuse pure.

Dans l'air, à la pression et à la température du laboratoire, les ions légers positifs et négatifs sont des édifices formés en moyenne de 2 à 3 molécules.

La variation de tension de vapeur d'eau est sans influence sur l'ion positif, tandis qu'elle doit jouer un rôle dans la formation de l'ion négatif au cours de sa première seconde d'âge.

En développant la précision de la méthode, il sera sans doute possible de préciser la constitution chimique des ions dans un mélange de gaz d'électroaffinités différentes.

Pour la détermination des dimensions des particules chargées, la recherche expérimentale de λ s'effectue en régime d'écoulement laminaire. Le coefficient d'affaiblissement prenant des valeurs considérablement plus élevées en régime turbulent, son observation peut servir de méthode de mesure pour distinguer les deux régimes. D'une manière générale, le dépôt de charges sur un obstacle conducteur, placé dans un écoulement unipolaire, peut servir à l'étude expérimentale de l'écoulement autour de l'obstacle.

* * *

Nous devons une grande reconnaissance au Centre Anticancéreux romand, à M. P. MERCIER et à M. le Prof. A. ROSSELET qui, en nous permettant d'user des moyens matériels du Laboratoire de Recherches, ont rendu possible la réalisation de ce travail.

Nous exprimons notre vive gratitude à M. le Prof. A. PERRIER pour l'intérêt avec lequel il a suivi cette étude et pour la constante obligeance avec laquelle il a mis à notre disposition des appareils ainsi que l'aide précieuse du personnel technique de l'Institut de Physique de l'Université.

Nous remercions enfin M. le Prof. G. DE RAHM qui nous a donné la méthode de résolution de l'équation différentielle fondamentale.

* * *

C'est l'appui bienveillant de la Société vaudoise des Sciences naturelles, des Fonds Agassiz et Forel et de la Société Académique Vaudoise qui a permis l'impression de cette étude.

CENTRE ANTICANCÉREUX ROMAND,
Service des Recherches expérimentales.