

L'analyse spectrale est une méthode d'une très grande sensibilité et il suffit de concentrations extrêmement faibles pour faire apparaître les diverses bandes d'émission. Il ne peut donc pas y avoir de relation directe de proportionnalité entre les rendements et les spectres observés. Cependant, dans les recherches effectuées sur des systèmes gazeux très divers, on a obtenu un certain parallélisme entre ces phénomènes qui nous paraît justifier l'étude ultérieure, au point de vue spectrochimique comme au point de vue chimique, de nouveaux mélanges soumis à l'action de l'arc électrique.

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

---

## 95. Sur l'influence de gaz diluants dans la production de l'ozone par les radiations ultra-violettes

par E. Briner et G. Papazian.

Mesures en collaboration avec H. Karbassi.

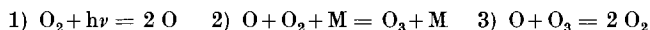
(25. VI. 42.)

L'expérience a montré que, dans certaines réactions s'accomplissant en milieu gazeux, l'influence de la dilution pouvait se faire sentir d'une manière très différente d'un diluant à l'autre. Cette constatation est en contradiction avec le principe, admis pendant longtemps, selon lequel, dans un système siège d'une réaction, l'addition d'un diluant restant inaltéré n'agit que par la réduction des pressions partielles qui en résultent pour les constituants réagissants. Comme cette action spécifique du diluant a été l'un des points de départ des nouvelles conceptions de la cinétique chimique et que, de plus, la question est assez complexe, il est utile de contribuer à l'amélioration des connaissances sur le sujet par l'apport de données expérimentales nombreuses et variées. C'est le but de cet article et de l'article suivant: ils ont trait l'un et l'autre à la production de l'ozone. Nous exposons tout d'abord ci-après les résultats d'essais portant sur l'obtention de l'ozone par les radiations ultra-violettes.

Plusieurs auteurs ont relevé l'influence spécifique exercée par différents diluants tant dans la formation que dans la décomposition photochimique de l'ozone. La liaison entre ces deux actions est d'ailleurs une conséquence du fait que toute action exercée sur la vitesse de décomposition de l'ozone comporte une répercussion sur la formation de ce corps; les quantités d'ozone constatées résultant en effet de processus de formation et de destruction, une concentration de

régime sera atteinte dès qu'il y aura égalité entre le nombre de molécules détruites et le nombre de molécules formées. Rappelons quelques-uns des résultats les plus caractéristiques enregistrés jusqu'ici sur la question.

Dans d'importants travaux, déjà relativement anciens, *Warburg*<sup>1)</sup> a reconnu qu'en passant de l'oxygène à l'air, la production de l'ozone par les radiations ultraviolettes est moins diminuée que l'on pouvait s'y attendre d'après la réduction de 5 à 1 de la concentration en oxygène. Pour le mécanisme du phénomène, *Eucken et Patat*<sup>2)</sup>, dans une étude plus récente, admettent les processus suivants:



qui les conduisent à représenter la vitesse d'accroissement de la concentration d'ozone par la relation:

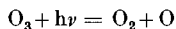
$$\frac{d(\text{O}_3)}{dt} = k_2(\text{O})(\text{O}_2)^2 - k_3(\text{O})(\text{O}_3)$$

Dans ces expressions,  $h\nu$  désigne le quantum de fréquence  $\nu$ ;  $k_2$  et  $k_3$  les vitesses des réactions 2) et 3); M représente une molécule gazeuse qui, par un choc triple, absorbe l'énergie dégagée dans la réaction; cet enlèvement d'énergie est en effet nécessaire, car, autrement, la molécule d'ozone formée se redissocierait; M peut donc être une molécule d'oxygène ou une molécule d'un autre gaz diluant. Il y a lieu d'envisager aussi, pour la dissipation de cette énergie, l'action de la paroi si le choc a lieu contre elle<sup>3)</sup>.

La réaction primaire envisagée ici — c'est d'ailleurs aussi celle qui a été considérée par *Warburg* — est admissible pour les essais d'*Eucken et Patat*; car ces auteurs ont utilisé des radiations de l'ultra-violet assez lointain (1719 à 1862 Å) émises par l'étincelle entre électrodes d'aluminium. Mais, lorsqu'on produit l'ozone dans l'oxygène à l'état comprimé, comme l'ont fait d'autres expérimentateurs<sup>4)</sup>, les radiations efficaces peuvent avoir des fréquences inférieures (c'est-à-dire des longueurs d'onde supérieures) à celles qui correspondent à la dissociation photochimique de la molécule d'oxygène en deux atomes. Ainsi il y a lieu d'envisager d'autres mécanismes dans lesquels les molécules du gaz diluant devront aussi intervenir.

Dans la production de l'ozone par les radiations ultra-violettes, il convient de ne pas exclure la possibilité d'une action du diluant par transfert d'énergie. Citons ici l'exemple classique de transfert d'énergie par choc de seconde espèce, qui est réalisé lorsque l'atome de mercure excité par la raie de résonance transmet l'énergie d'activation à la molécule d'hydrogène en la dissociant (phénomène de *Carrio et Franck*). Selon *Dickinson et Sherrill*<sup>5)</sup> le mercure serait capable aussi de jouer ce rôle de sensibilisateur dans la formation de l'ozone.

Pour les processus de décomposition photochimique de l'ozone par les radiations ultra-violettes, on admet assez généralement<sup>6)</sup>, comme réaction primaire, le processus:



<sup>1)</sup> Sitzb. preuss. Akad. Wiss. 1911, 746; 1912, 216; 1913, 644; 1914, 872; Z. El. Ch. 26, 56 (1920); 27, 133 (1921).

<sup>2)</sup> Z. physikal. Ch. [B] 33, 459 (1936).

<sup>3)</sup> Nous nous proposons de revenir ultérieurement sur l'influence des parois dans le cas de la production de l'ozone. Plusieurs auteurs ont en effet admis, surtout lorsque les températures ne sont pas élevées, qu'une partie de l'ozone produit se formait dans le voisinage des parois.

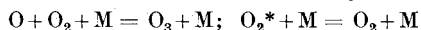
<sup>4)</sup> Notamment *Warburg*, loc. cit.; *Briner et Perrotet*, Helv. 23, 1480 (1940).

<sup>5)</sup> Proc. Nat. Acad. Sc. 12, 175 (1926).

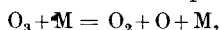
<sup>6)</sup> Voir sur ce sujet *Kistiakowsky*, Z. physikal. Ch. 117, 337 (1925); *Schumacher*, Am. Soc. 52, 2377 (1930) et Z. physikal. Ch. [B] 17, 405 (1932); *Schumacher et Beretta*, Z. physikal. Ch. [B] 17, 417 (1932).

ce qui conduit à faire intervenir aussi la réaction  $O + O_2 + M = O_3$  dans la chaîne de réaction par laquelle on s'efforce d'interpréter le phénomène. Selon *Schumacher* et *Beretta*, le rendement du choc triple, exprimé par la réaction ci-dessus, augmente d'un gaz diluant à l'autre dans l'ordre de classement: He, Ar,  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $O_2$ . Il faut noter aussi que, dans la décomposition photochimique de l'ozone, l'influence retardatrice du gaz diluant s'explique en partie par la désactivation selon le processus:  $O_2^* + M = O_2 + M$  des molécules excitées issues de l'un des processus partiels, soit  $O + O_3 = 2 O_2^*$ .

Enfin, il faut tenir compte de l'influence de la chaleur qui viendra superposer son action à celle des radiations. Dans le domaine de température où l'on opère généralement avec les radiations ultra-violettes, il ne peut être question de la formation de l'ozone par voie purement thermique, car cette formation exige des températures élevées, associées à un refroidissement ultérieur très rapide pour empêcher la destruction totale de l'ozone. Ainsi il conviendra, au point de vue de l'action de la chaleur, de prendre en considération uniquement la décomposition de l'ozone. Cette question a fait l'objet de nombreuses recherches, qui ont mis en évidence aussi l'influence spécifique du gaz diluant de même que l'action des parois. Le travail le plus complet sur le sujet est dû à *Glissmann* et *Schumacher*<sup>1)</sup>. Ces auteurs ont été amenés à représenter le phénomène par un système assez compliqué de réaction en chaînes, où l'on retrouve les réactions déjà envisagées plus haut, soit



Mais ils concluent que les gaz diluants se classent, au point de vue de l'action accélératrice sur la décomposition de l'ozone, dans un ordre inverse à celui qui a été indiqué plus haut pour la réaction photochimique. *Glissmann* et *Schumacher* expliquent cette inversion de l'action du diluant en admettant l'intervention du processus



dans lequel l'action de la molécule du diluant est beaucoup plus intense pour l'accélération de la réaction que, dans les autres processus, pour leur ralentissement.

Cette brève revue nous a paru nécessaire pour montrer que, si la nature du diluant exerce dans la formation et la destruction de l'ozone une action spécifique bien nette, les phénomènes sont, comme on l'a déjà indiqué plus haut, particulièrement complexes.

Nos essais ont consisté essentiellement à mesurer, à l'aide de méthodes et d'un appareil décrits dans la partie expérimentale, les quantités d'ozone formées par l'action de radiations d'une lampe à vapeur de mercure sur l'oxygène seul et sur les mélanges oxygène-azote et oxygène-anhydride carbonique à trois pressions différentes: pression atmosphérique, 5 atm. environ et 20 atm. environ. Si, à la pression ordinaire, les quantités d'ozone formées n'ont été mesurables que dans le cas de l'oxygène pur, en revanche, aux pressions plus élevées<sup>2)</sup>, ces quantités ont été largement suffisantes pour mettre en évidence l'influence spécifique du diluant.

Les principales constatations faites ont été les suivantes: Dans l'oxygène pur, les quantités formées sont plus élevées que dans les mélanges, mais elles le sont cependant moins que ne le veut le rapport des concentrations de l'oxygène dans l'oxygène seul et dans les mé-

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. [B] **21**, 323 (1933).

<sup>2)</sup> Le rôle de la pression seul ne peut être dégagé de ces essais car, avec le dispositif employé, le système gazeux circule d'autant plus lentement dans la partie irradiée du tube que la pression est plus élevée; ainsi, à l'action de la pression, se superpose celle d'une augmentation de la durée d'irradiation.

langes. C'est ainsi que, à la pression 20 atm., le mélange, à volume égal d'oxygène et d'anhydride carbonique, fournit à peu près autant d'ozone, et le mélange à 80 %  $O_2$  + 20 %  $CO_2$  même un peu plus d'ozone, que l'oxygène seul.

L'action due aux diluants s'accroît d'ailleurs avec l'accroissement de la pression. L'influence favorable du diluant se manifeste encore mieux si l'on compare les quantités d'ozone formées en les rapportant à un égal volume d'oxygène ayant circulé. Si le diluant se comportait comme un gaz complètement indifférent, on eût trouvé alors la même production d'ozone dans l'oxygène seul et dans les mélanges; or le mélange 20 %  $O_2$  + 80 %  $CO_2$  a donné, rapporté au litre d'oxygène, une production d'ozone 2,5 fois plus forte que l'oxygène pur. Ainsi, du point de vue de l'utilisation de l'oxygène, ce gaz fournit davantage d'ozone lorsqu'il est traité à l'état dilué, surtout dans l'anhydride carbonique, qu'à l'état pur.

Il y a lieu de remarquer ici que des constatations semblables ont été faites pour la production de l'ozone par l'effluve<sup>1)</sup>. Il a été reconnu aussi, dans ce cas, que les gaz diluants favorisent la formation de l'ozone et se classent dans l'ordre croissant: gaz monomoléculaires (Ar, Ne, He),  $N_2$ ,  $CO_2$ .

Si l'on veut essayer d'interpréter l'action spécifique des diluants, on est amené à première vue, en se basant sur les considérations exposées plus haut, à la rattacher à la complexité de leur molécule: une molécule triatomique ( $CO_2$ ) étant plus active qu'une molécule biatomique ( $N_2$ ) et celle-ci plus active qu'une molécule monoatomique. On peut bien penser en effet qu'un édifice moléculaire plus complexe doit être plus apte à s'approprier, sous forme d'énergie de translation, d'énergie de vibration ou d'énergie de rotation, les quantités d'énergie qui doivent être dissipées dans les chocs triples ( $O + O_2 + M$ ) ou dans les chocs désactivants ( $O_2^* + M$ ), dont il a été question plus haut.

De même aussi, l'accentuation, avec l'accroissement de la pression, de l'action spécifique des diluants s'explique par l'augmentation du nombre des chocs auxquels participent leurs molécules.

### Partie expérimentale.

La méthode de mesures pratiquée est, dans ses grandes lignes, celle qui a été exposée précédemment<sup>2)</sup>.

Le gaz: oxygène ou mélange d'oxygène avec l'azote ou avec l'anhydride carbonique, circule dans un tube de quartz épais, diamètre extérieur 10 mm., épaisseur 1,5 mm., longueur irradiée 10 cm., en face duquel est placée la lampe à vapeur de mercure. Lorsque les opérations ont lieu à la pression atmosphérique, le gaz provient d'un gazomètre et, avant de parvenir dans le tube de quartz, il est desséché par passage sur du chlorure de calcium. Pour les mesures avec les gaz comprimés, on a eu recours à l'appareillage décrit dans le mémoire cité. L'oxygène, ou les mélanges d'oxygène avec l'azote ou avec l'acide

<sup>1)</sup> Voir l'article suivant, E. Briner et B. Bever, *Helv.* **25**, 900 (1942).

<sup>2)</sup> E. Briner et E. Perrottet, *Helv.* **23**, 1485 (1940).

carbonique, se trouvent sous la pression voulue dans un tube métallique; sur la vanne de sortie de ce tube est vissé l'ajutage de laiton dans lequel est lutté le tube de quartz. L'autre extrémité du tube de quartz est étirée en un capillaire très fin, opposant au passage des gaz une résistance telle que le débit corresponde à 5 litres environ à la pression atmosphérique.

Dans toutes les opérations, les gaz, après irradiation, sont recueillis dans un ballon de 5 litres, dans lequel on a fait le vide à la trompe. La régularité de l'accès du gaz dans le ballon est contrôlée par l'observation d'un manomètre placé sur la canalisation. Dans les opérations sous pression, le robinet est entièrement ouvert, puisque le débit du gaz est réglé par la résistance opposée par le capillaire. Dans les opérations à la pression atmosphérique, le réglage du débit se fait par le robinet du ballon.

Comme on l'a indiqué dans le mémoire cité plus haut, cette méthode de mesure a été imposée par la très faible concentration d'ozone, qui n'aurait pu être déterminée avec précision en faisant circuler le gaz selon le procédé ordinaire dans une solution d'iode de potassium. En effet, les concentrations obtenues sont de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$ , soit de  $10^{-3}\%$  à  $10^{-4}\%$ <sup>1)</sup>.

Dans le ballon est placée une solution d'iode de potassium, destinée au dosage de l'ozone. Par mesure de précaution, pendant toute l'opération, le ballon est recouvert d'un drap noir pour éviter des altérations de la solution d'iode sous l'effet de la lumière. Après l'essai, le ballon est agité de façon à ce que tout l'ozone qu'il peut contenir réagisse bien avec la solution d'iode. Celle-ci est alors extraite et titrée au moyen d'une solution 0,01-n. de thiosulfate en présence d'amidon. Pour plus de précision, on se sert, pour la titration, d'une microburette permettant d'apprécier le  $\frac{1}{100}$  cm<sup>3</sup>.

Nous donnons ci-après les résultats des essais, que nous groupons en: essais à la pression atmosphérique, essais à la pression 5 atm. environ et essais à la pression 20 atm. environ. Pour ces deux derniers domaines de pression, il s'agit de pressions moyennes car le dégagement de gaz à l'état comprimé dans le tube métallique, dont la capacité est de 2 litres environ, détermine un abaissement de pression du début à la fin de l'essai. Pour le remplissage du ballon de 5 litres à la pression atmosphérique, cet abaissement de pression est de 2,5 atm. environ.

En ce qui concerne la température, il faut remarquer que celle-ci s'est élevée dans le voisinage du tube de 20° à 40° au cours d'une opération; mais cette élévation a été la même pour tous les essais. Les résultats conservent par conséquent leur valeur comparative. Dans un groupe d'essais, le tube en quartz a été placé dans un manchon également en quartz parcouru par un courant d'air réfrigérant. De ce fait, il a été nécessaire d'éloigner la lampe du tube de quartz et il s'en est suivi une diminution de la production d'ozone. Dans un des essais, une lame filtrante du type WG 8 (de *Schott & Gen.* à Iéna), qui arrête les radiations ultra-violettes en deça de 2200 Å, a été interposée entre le tube de quartz et la lampe.

Enfin, il y a lieu d'ajouter que la durée de circulation jusqu'au remplissage du ballon de 5 litres à la pression atmosphérique n'a pu être maintenue absolument égale dans les essais. Nous basant sur la proportionnalité approximative enregistrée<sup>2)</sup> dans quelques cas entre la durée de circulation et les quantités d'ozone formées, nous avons apporté une correction à certains des résultats observés.

Dans les tables, la première ligne donne la nature du gaz; la seconde, la durée en minutes; la troisième, la quantité d'ozone formé

<sup>1)</sup> Or la concentration de  $10^{-5}$ , c'est-à-dire de  $10^{-3}\%$ , représente la limite d'exactitude de la méthode habituelle d'analyse de l'ozone par circulation du gaz dans une solution d'iode de potassium (*E. Briner et H. Paillard, Helv. 19, 234 (1935)*).

<sup>2)</sup> Cette proportionnalité résulte d'ailleurs de la loi ancienne de *Grothius*, selon laquelle la quantité de substance formée par les radiations est proportionnelle à l'intensité des radiations et au temps.

exprimée en  $\text{cm}^3$  de thiosulfate n.; la quatrième, les concentrations en ozone en ‰; s'il y a lieu, on a indiqué, dans une ligne spéciale notée « corrigé », les quantités corrigées pour ramener les valeurs à une même durée.

**Tableau I.**  
*Pression atmosphérique*

Gaz	Air		Oxygène		
Durée . . . . .	121	122	125	120	120
n . . . . .	0,1	0,15	0,3	0,35	0,3
conc. ozone en ‰	$2,4 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^{-4}$

A la pression atmosphérique, qui correspond à la durée d'irradiation la plus faible, puisque la vitesse de circulation dans le tube est la plus grande, les quantités d'ozone formées même dans l'oxygène seul sont petites, de sorte que des comparaisons exactes au point de vue de l'influence du diluant n'ont pu être faites. On notera cependant la réduction à la moitié ou au tiers environ de la production d'ozone lorsqu'on passe de l'oxygène à l'air.

**Tableau II.**  
*Pression moyenne 5 atm.*

Gaz	Oxygène	Air		O <sub>2</sub> 20%, CO <sub>2</sub> 80%	
durée . . . . .	118	120	121	117	121
n . . . . .	1,3	0,5	0,45	0,5	0,5
conc. O <sub>3</sub> ‰ . .	$3,1 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$
Gaz*	Oxygène			Air	
durée . . . . .	177			195	
n . . . . .	1,65			1,74	
				100	
				0,62	

La série marquée \* correspond à des conditions d'irradiation un peu différentes.

A la composition: diluant  $\frac{4}{5}$ , oxygène  $\frac{1}{5}$ , la production de l'ozone est à peu près la même pour l'azote et pour l'anhydride carbonique.

**Tableau III.**  
*Pression moyenne 20 atm.*

Gaz	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> *
Durée . . . . .	123	120	115	122	121	121
n . . . . .	2,15 (m)	2,2 (m)	2,06 (m)	3,8	3,7	0,05
« corrigé » . . .	—	—	2,15	—	—	—
conc. ozone ‰ .	$5,1 \times 10^{-5}$	$5,3 \times 10^{-5}$	$5,5 \times 10^{-5}$	$9,1 \times 10^{-5}$	$9,0 \times 10^{-5}$	$< 2 \times 10^{-6}$

Les trois premières mesures, marquée par un m, sont celles qui ont été faites en interposant un manchon avec réfrigération. Elles donnent, comme on pouvait s'y attendre, des valeurs inférieures en ozone produit, mais les résultats concordent bien, surtout si l'on tient compte de la correction de durée. Les deux mesures suivantes ont été faites dans les conditions ordinaires: les résultats sont bien concordants. Quant à la sixième mesure marquée \*, elle a été faite avec interposition de la lame filtrante WG 8, laquelle arrête les radiations de  $\lambda < 2200 \text{ \AA}$ . Comparant la valeur obtenue  $n = 0,05$  à celle 3,8—3,7, enregistrée sans interposition du filtre, on conclut que, à la pression de 20 atm., ce sont surtout les radiations de longueur d'onde inférieure à 2200 Å qui sont efficaces, pour la production d'ozone.

Tableau IV.  
Pression moyenne 20 atm.

Gaz	air		CO <sub>2</sub>		
Durée. . . . .	118	122	121		
n . . . . .	1,85	1,85	0,1		
corrigé . . . . .	—	—	—		
conc. ozone % . . . . .	$4,5 \times 10^{-5}$	$4,5 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-6}$		
Gaz	O <sub>2</sub> 21%, CO <sub>2</sub> 79%			CO <sub>2</sub> 50%, O <sub>2</sub> 50%	
Durée. . . . .	175	150	115	120	130
n . . . . .	3,5	3,0	2,4	2,5	3,8
corrigé . . . . .	2,4	2,4	2,5	—	3,5
conc. ozone % . . . . .	$5,8 \times 10^{-5}$	$5,8 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-5}$	$8,5 \times 10^{-5}$

Les deux premières mesures se rapportent à l'air; elles ont donné des résultats très concordants. La troisième mesure porte sur l'anhydride carbonique car il s'agissait de savoir si ce gaz comprimé à 20 atm. n'est pas altéré par les radiations ultra-violettes avec production d'ozone. La quantité d'ozone trouvée,  $n = 0,1$ , est très faible par rapport à celles (2,5—3,8) constatées dans les mélanges CO<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>. On peut donc la négliger pour les comparaisons à faire en vue d'étudier l'influence du diluant.

Comme le montrent les deux derniers tableaux, la production d'ozone est beaucoup plus forte à 20 atm. dans les conditions des opérations qu'aux pressions inférieures et le rôle du diluant apparaît d'une façon bien mieux marquée. On constate que, dans des conditions identiques de proportions dans le mélange, l'anhydride carbonique est beaucoup plus favorable à la formation d'ozone que l'azote, à tel point que, dans le mélange CO<sub>2</sub> 50 % + O<sub>2</sub> 50 %, les quantités d'ozone formées sont à peu de chose près celles que l'on obtient dans l'oxygène pur. Dans la série d'essais, dont les résultats sont donnés ci-après et

qui se rapportent, il est vrai, à des conditions d'irradiation un peu différentes (intensité de la lumière un peu plus faible), on voit même que l'on a obtenu davantage d'ozone dans le mélange à 80 % d'oxygène que dans l'oxygène pur.

Tableau V.

Conc. O <sub>2</sub> dans le mél. O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	50%	60%	80%	100%
n . . . . .	2,45	2,8	3,05	$\begin{cases} 2,8 \\ 2,9 \end{cases}$

D'une manière générale, on a relevé que l'élévation de la pression accroît l'effet favorable dû à la présence des diluants et accentue encore les différences entre l'anhydride carbonique et l'azote.

Pour mettre en meilleure évidence l'influence du diluant, nous avons rapporté les quantités d'ozone formées (exprimées toujours en cm<sup>3</sup> thiosulfate 0,01-n.) à un litre d'oxygène (mesuré à la pression atmosphérique) ayant circulé dans le tube de quartz soumis aux radiations; il suffit, pour cela, de diviser par 5 les valeurs mesurées pour l'oxygène seul.

Dans le tableau VI, nous donnons les résultats de ces comparaisons:

Tableau VI.

Pression	Oxygène	Air	O <sub>2</sub> 21 % + CO <sub>2</sub> 79 %	CO <sub>2</sub> 50 % + O <sub>2</sub> 50 %
5 atm.	0,26	0,5	0,5	—
20 atm.	0,76	1,85	2,5	1,4

Sur cette base de comparaison, en présence d'un diluant parfaitement indifférent, l'oxygène irradié seul aurait donné la même quantité d'ozone qu'irradié dans le mélange; or, on a trouvé beaucoup plus d'ozone formé dans les mélanges avec l'azote, et surtout avec l'anhydride carbonique.

En ce qui concerne le mécanisme de l'influence du diluant, nous avons vu plus haut, d'après les considérations théoriques qui ont été rappelées, que les molécules du diluant intervenaient de plusieurs manières pour absorber des quantités d'énergie qui, autrement, serait préjudiciables aux molécules d'ozone. Dans ces conditions, on peut s'attendre à une influence spécifique et l'on comprend en particulier que la molécule CO<sub>2</sub>, par le fait qu'elle est triatomique alors que la molécule d'azote est biatomique, peut être plus active que cette dernière au point de vue de l'absorption d'énergie.

#### RÉSUMÉ.

Il a été rappelé que, dans un système homogène gazeux, siège de réactions chimiques, un diluant pouvait intervenir autrement que par



la simple diminution, résultant de la dilution, des concentrations des constituants réagissants.

En vue d'étudier la spécificité de l'action des diluants dans la production de l'ozone par les rayons ultra-violet, un dispositif a été établi, qui permet de soumettre l'oxygène, ou les mélanges de ce gaz avec l'azote ou l'anhydride carbonique, à l'action des radiations.

En opérant sur les gaz à l'état comprimé, on a effectivement enregistré des différences très marquées en diluant avec l'azote ou avec l'anhydride carbonique, les quantités d'ozone obtenues étant beaucoup plus élevées dans ce dernier cas; dans le mélange 20 %  $\text{CO}_2$  + 80 %  $\text{O}_2$ , on a même constaté un rendement de production de l'ozone un peu plus élevé que dans l'oxygène pur.

Ces observations montrent que, dans la formation de l'ozone par les radiations ultra-violettes, l'oxygène est mieux utilisé lorsqu'il est dilué, surtout lorsque le diluant est l'anhydride carbonique.

L'influence du diluant a été interprétée sur la base des processus admis pour la formation et la décomposition de l'ozone par les rayons ultra-violet, en admettant que, dans les chocs entre les particules, les molécules du diluant absorbent des quantités d'énergie qui, autrement, seraient préjudiciables aux molécules d'ozone.

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

---

## 96. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques.

### XXX. Influence des gaz diluants dans la production de l'ozone par effluviation de l'oxygène

par E. Briner et Mlle B. Bever.

(25. VI. 42)

Il est bien connu depuis longtemps que, dans la production de l'ozone au moyen de l'effluve, les rendements ne sont pas diminués par la dilution de l'oxygène dans l'azote autant qu'on pouvait s'y attendre de la réduction de la pression partielle de l'oxygène. On a constaté en effet d'une manière assez générale qu'en faisant circuler, à un débit pas trop lent, de l'air à la place d'oxygène dans les effluveurs, les quantités d'ozone formées sont abaissées à la moitié, tout au plus au tiers, alors que la pression partielle de l'oxygène est réduite au cinquième.

C'est ainsi que, au cours de recherches<sup>1)</sup> faites dans ce laboratoire en vue d'établir la répartition d'énergie entre la formation de l'ozone et des oxydes d'azote dans les mélan-

<sup>1)</sup> E. Briner et D. Monnier, *Helv.* **24**, 844 (1941) et D. Monnier, thèse Genève 1932.