

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-

---

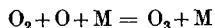
<sup>1)</sup> E. Briner et D. Monnier, *Helv.* **24**, 844 (1941) et D. Monnier, thèse Genève 1932.

ges oxygène-azote soumis à l'effluation, on a reconnu, dans une série d'essais, qu'en passant de l'oxygène à l'air, le rendement de production de l'ozone a diminué de 74 à 32 gr. au kwh. Aux observations assez nombreuses faites sur l'influence du diluant azote, il faut ajouter celles que l'on doit à *Hautefeuille* et *Chappuis*<sup>1)</sup> et à *Pinkus* et *Juillard*<sup>2)</sup>; ces derniers auteurs ont montré que, contrairement aux indications données par *Hautefeuille* et *Chappuis*, la présence d'hydrogène ou de tétrafluorure de silicium dans l'oxygène abaisse notablement le rendement en ozone de l'effluve.

Mais les constatations faites par les différents auteurs qui ont procédé à des essais de production d'ozone sur des mélanges d'oxygène avec d'autres gaz ne paraissent pas avoir retenu l'attention des chercheurs en ce qui concerne l'explication de l'action spéciale exercée par le diluant. Pour aborder le problème méthodiquement, il convient de rappeler que les effets chimiques des décharges électriques, de l'effluve en particulier, résultent de la combinaison d'actions d'ordre électronique, photochimique et thermique<sup>3)</sup>. Dans ces conditions, il y avait lieu d'examiner l'influence que peut exercer le diluant sur chacune de ces actions, et cela aussi bien dans la formation que dans la destruction de l'ozone; car, comme on l'a relevé déjà dans des mémoires précédents, les concentrations d'ozone obtenues résultent toujours d'un régime où les processus de production et de décomposition de ce gaz superposent leurs effets.

Au sujet des actions purement thermiques, étant donné que la production de l'ozone exige des températures très élevées, on peut penser que l'échauffement relativement peu marqué dû au passage de l'effluve agira dans le sens d'une destruction de l'ozone. Les principales études faites sur la décomposition thermique de l'ozone ont été signalées dans le mémoire précédent<sup>4)</sup>, où l'on a indiqué, surtout d'après le travail de *Schumacher* et *Glissmann*<sup>5)</sup>, comment interviennent les molécules du diluant dans les processus. Il a été reconnu notamment que les diluants étudiés interviennent, pour accélérer la décomposition, dans l'ordre décroissant: CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He.

On se reportera aussi au mémoire précédent pour l'étude de l'action exercée par les rayons ultra-violet sur la formation et sur la décomposition de l'ozone, le diluant intervenant en particulier dans les processus par sa participation à la réaction



dans laquelle la molécule du diluant M a pour mission d'absorber l'énergie dégagée. On a relevé dans cette étude que les différents diluants interviennent dans les processus photochimiques en favorisant la production d'ozone dans l'ordre croissant: gaz monoatomiques, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>.

Reste à examiner l'effet du diluant sur les actions électroniques dans la production d'ozone, ces actions, ainsi qu'il a été précisé dans les publications antérieures, consistant en des chocs d'électrons ou d'ions avec les molécules d'oxygène. C'est ainsi que la particule O<sup>+</sup>, engendrée par choc, avec une molécule d'oxygène, d'un électron au potentiel accélérateur de 21 volts, paraît jouer un rôle prépondérant dans la synthèse de l'ozone

<sup>1)</sup> C. r. **91**, 762 (1880).

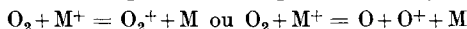
<sup>2)</sup> J. chim. phys. **24**, 370 (1932).

<sup>3)</sup> Voir à ce sujet les publications précédentes et le mémoire d'ensemble « Les synthèses chimiques au moyen des décharges électriques et l'amélioration de leur rendement », par *E. Briner*, Arch. Gen. **146**, 1 (1941).

<sup>4)</sup> *E. Briner* et *Papazian*, Helv. **25**, 892 (1942).

<sup>5)</sup> Z. physikal. Ch. [B] **21**, 433 (1933).

par cette voie<sup>1)</sup>. Il est évident aussi que les chocs électroniques pourront exercer des effets destructeurs sur les molécules d'ozone et l'on aura, de même que dans les autres actions, à considérer que les concentrations d'ozone enregistrées résultent d'un régime où se fera sentir aussi l'influence des molécules de diluant, intervenant surtout comme agent de transferts d'énergie. Par exemple, il a été constaté<sup>2)</sup> que des atomes de néon excités dans des tubes à décharge étaient capables de dissocier une molécule d'hydrogène en un atome normal et un atome excité. En ce qui concerne plus spécialement l'oxygène, son ionisation et son activation en présence de différents gaz a fait l'objet de nombreuses recherches. Parmi celles-ci, citons celles de *Smyth* et *Stueckelberg*<sup>3)</sup>, dans lesquelles les auteurs ont montré que l'ionisation de l'oxygène était favorisée par la présence de gaz rares, qui interviennent par choc de deuxième espèce, selon un processus des types



(M molécule du gaz rare).

L'action de gaz diluants sur la production de l'ozone par voie électronique n'a fait l'objet que de quelques recherches expérimentales; notamment *Wansbrough-Jones*<sup>4)</sup> constata qu'en opérant à des pressions faibles de l'ordre de 1 mm. de mercure, l'hélium, additionné en proportion notable à l'oxygène, agit uniquement comme diluant.

Le problème de l'influence exercée par des diluants dans la production de l'ozone par l'effluve méritait donc d'être repris dans une étude méthodique. C'est le but que nous nous sommes assigné dans le présent travail, dont les résultats détaillés seront exposés plus loin.

S'agissant principalement de déterminer les rendements énergétiques de production de l'ozone en présence ou non d'un diluant, il importait surtout de connaître exactement l'énergie consommée dans l'effluveur. A cet effet, il ne suffit pas de mesurer la tension  $e$  aux armateurs de l'effluveur et l'intensité  $i$  du courant qui les traverse pour en tirer la valeur du produit  $e i t$  comme mesure de l'énergie; car l'effluveur se comportant en partie comme une capacité, l'énergie qu'il consomme réellement est donnée par l'expression  $e i t \cos \varphi$ , où  $\cos \varphi$  est le facteur de puissance. Or, précisément, nous avons trouvé que ce facteur de puissance subissait des changements assez importants<sup>5)</sup> d'un diluant à l'autre et, pour un même diluant, aux différentes compositions du mélange avec l'oxygène, de telle sorte que les mesures (faites selon les méthodes indiquées dans la partie expérimentale) de l'énergie réelle consommée se sont imposées dans chaque cas.

Les gaz étudiés dans notre travail comme diluants sont l'hélium, le néon, l'argon, dont les molécules sont monoatomiques, puis l'azote et l'anhydride carbonique. Comme on le verra dans l'exposé de ces résultats, ces diluants agissent d'une façon différente. C'est ainsi que, à la composition 20 % d'oxygène et 80 % de diluant, qui correspond

<sup>1)</sup> *L. Henry*, Bull. Soc. chim. Belg. **40**, 339 (1941).

<sup>2)</sup> *Beutler* et *Eisenschimmel*, Z. El. Ch. **37**, 582 (1932).

<sup>3)</sup> *Phys. Rev.* [2] **32**, 779 (1928).

<sup>4)</sup> *Proc. Roy. Soc. [A]* **127**, 530 et 806 (1930).

<sup>5)</sup> C'est ainsi que, dans nos essais, le facteur de puissance a augmenté d'un gaz étudié à l'autre, dans l'ordre: gaz monoatomique (He, Ne, Ar), N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>; nous nous proposons d'ailleurs de revenir ultérieurement sur cette action spécifique du gaz à l'égard du coefficient de puissance.

à peu près à la composition de l'air avec le diluant azote, les rendements de production d'ozone augmentent d'un diluant à l'autre dans l'ordre Ar, Ne, He, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>. Le rendement le plus fort par rapport à celui (57,8 gr. ozone au kwh) enregistré pour l'oxygène pur était 37 gr. au kwh pour le diluant anhydride carbonique et la valeur la plus faible 18 gr. au kwh, obtenue pour l'argon. On voit que, pour l'anhydride carbonique, lorsque la concentration de l'oxygène est réduite de 80 %, le rendement de production de l'ozone n'a diminué que de 30 %. Les différences sont encore plus accusées si l'on rapporte les rendements à un litre d'oxygène ayant circulé. Pour comparer ces rendements à celui mesuré pour l'oxygène pur, il y a lieu de diviser ce dernier par 5 puisque les valeurs trouvées pour l'oxygène pur concernent un débit de 5 l/h. On obtient alors, pour l'anhydride carbonique, des valeurs près de 4 fois plus fortes, pour l'azote 3 fois plus fortes, que pour l'oxygène pur. Si les gaz ajoutés s'étaient comportés comme des diluants absolument indifférents, on eût trouvé des rendements identiques en les rapportant à un même volume d'oxygène dans les différents cas.

Ainsi l'oxygène, comme gaz, se trouve être mieux utilisé pour la production de l'ozone lorsqu'il est dilué que lorsqu'il est à l'état pur. Naturellement, au point de vue énergétique, on trouvera toujours avantage à employer l'oxygène non dilué. Nous arrivons donc à des conclusions identiques à celles (voir mémoire précédent) tirées de l'étude de l'influence du diluant dans la production de l'ozone au moyen des radiations ultra-violettes. Les deux gaz (N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>) étudiés comme diluants dans ce dernier travail se classent dans le même ordre l'un par rapport à l'autre, l'anhydride carbonique étant plus favorable que l'azote à la production de l'ozone.

Quant à l'interprétation de l'action des diluants, on peut penser, à la suite de cette similitude de comportement dans la production de l'ozone au moyen des radiations ultraviolettes ou au moyen de l'effluve, que les molécules du diluant agissent surtout, soit dans les chocs triples pour emporter l'énergie dégagée lors de la formation de l'ozone, soit pour la désactivation des molécules ou des particules rencontrées qui interviennent dans les processus en chaînes aboutissant à la décomposition de l'ozone, soit encore par des chocs de deuxième espèce donnant lieu à des transferts d'énergie ou d'ionisation<sup>1)</sup>.

Dans le mémoire précédent, on a cru pouvoir conclure des essais comparatifs faits sur les mélanges O<sub>2</sub>—N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub> que l'action plus favorable exercée par CO<sub>2</sub> était due à ce qu'une molécule plus complexe devait, mieux qu'une molécule simple, être capable d'absorber l'énergie à dissiper. Cette conclusion apparaît encore plus justifiée par les

<sup>1)</sup> Sur ce dernier point rappelons les transferts d'ionisation (*Smith et Stueckelberg*, loc. cit.) donnant des particules telles que O<sup>+</sup>, actives dans la production de l'ozone (*L. Henry*, loc. cit.).

présentes observations, puisque les gaz diluants favorisent la production de l'ozone par l'effluve dans l'ordre: gaz monoatomiques (Ar, Ne, He), gaz biatomique ( $N_2$ ), gaz triatomique ( $CO_2$ ).

### Partie expérimentale.

La méthode consiste à mesurer les rendements énergétiques réels de production de l'ozone dans l'effluveur où circule, soit de l'oxygène seul, soit des mélanges d'oxygène avec différents gaz diluants. Des procédés de mesure semblables ont fait l'objet d'un mémoire antérieur<sup>1)</sup>, auquel nous renvoyons pour plus de détails.

Comme on l'a relevé plus haut, la nature du gaz effluvé influence notablement le facteur de puissance  $\cos \varphi$  de l'effluveur, qui intervient dans le produit  $eit \cos \varphi$  ( $e$  tension,  $i$  intensité,  $t$  temps) exprimant l'énergie réelle consommée dans l'effluveur; il a donc été nécessaire de déterminer ce facteur dans chaque cas. Dans les publications signalées plus haut sont décrites les méthodes calorimétrique et électrique (méthode des trois ampèremètres) — ces deux groupes de méthodes donnant d'ailleurs des résultats à peu près identiques — auxquelles nous avons eu recours pour ces déterminations.

Les effluveurs sont du type ordinaire (tube de verre à double paroi *Siemens-Berthelot*). Leurs armatures sont constituées par de l'eau rendue faiblement conductrice par addition d'un électrolyte. Voici, à titre d'indication, les dimensions de l'effluveur qui nous a servi dans la plupart des mesures dont les résultats sont donnés plus loin: longueur des armatures 400 mm., environ, longueur des armatures liquides 375 mm., diamètre extérieur 40 mm., distance des parois 4 mm., épaisseur du verre 0,8 mm. Le volume de l'effluveur étant de 350 cm<sup>3</sup> environ, le gaz y séjourne un peu plus de 4 minutes au débit constant de 5 l/h, qui est celui auquel nous avons généralement opéré.

Les gaz étudiés sont l'oxygène, soit seul soit mélangé à l'un des gaz: hélium, argon, néon, azote et anhydride carbonique. Nous avons utilisé, soit de l'oxygène industriel livré en tube, qui contient un peu d'azote (quelques %), ou un peu d'hydrogène<sup>2)</sup> (quelques %) lorsqu'il provient de l'électrolyse, soit de l'oxygène pur préparé par chauffage du permanganate de potassium. C'est ce dernier gaz qui a été plus spécialement employé dans les essais dont les résultats sont indiqués plus loin. Les gaz rares de l'atmosphère, argon, hélium, néon, ont été mis à notre disposition par la maison *Philips*<sup>3)</sup> à Eindhoven. L'argon, le néon étaient chimiquement purs; l'hélium contenait environ 1,5% de néon. L'azote est le gaz industriel livré en tube; il contient un peu d'oxygène (quelques %). Certains essais ont été faits avec de l'azote ayant passé sur du cuivre chauffé, ce qui a diminué la teneur en oxygène; mais les résultats n'ont pas été sensiblement différents. L'anhydride carbonique est le produit industriel livré en tube; il contient un peu d'air (1 à 2%).

Avant d'arriver à l'effluveur, les gaz étaient soigneusement desséchés. Leur débit était mesuré par des anémomètres assez exacts et sensibles pour se prêter à la préparation et la mise en circulation des mélanges aux compositions voulues.

Avant l'essai proprement dit, on a fait passer le gaz à étudier pendant un certain temps dans l'effluveur, en prenant la précaution de faire jaillir l'effluve sous pression réduite. Cette opération permet de débarrasser l'effluveur et les parois de verre des gaz étudiés précédemment.

En ce qui concerne l'anhydride carbonique, nous nous sommes assuré que le gaz ne subit pas de transformation appréciable sous l'effet de l'effluve et dans les conditions

<sup>1)</sup> E. Briner et B. Susz, Le rendement réel de la production de l'ozone au moyen de l'effluve, *Helv.* **13**, 678 (1930). On trouvera des exposés plus détaillés encore dans les thèses de B. Susz (Genève) 1929 et de Mlle B. Bever, Genève 1934.

<sup>2)</sup> L'hydrogène a d'ailleurs été éliminé dans quelques opérations par passage du gaz sur de l'amiante platiné ou de l'oxyde de cuivre chauffés.

<sup>3)</sup> Nous tenons à remercier tout spécialement cette Maison pour le grand service qu'elle nous a rendu en nous fournissant ces gaz à titre gracieux.

des essais. Nous avons constaté en effet que la faible décomposition que subit l'anhydride carbonique du fait de l'effluve n'entre pas en ligne de compte en regard des quantités d'ozone formées lors de l'effluation des mélanges  $O_2-CO_2$ .

L'analyse de l'ozone a été faite selon la méthode habituelle: passage du gaz dans une solution d'iodure de potassium et titration de l'iode libéré après acidification de la solution. Dans le cas des mélanges contenant de l'anhydride carbonique, la saturation de la solution en  $CO_2$  n'entraîne pas de cause d'erreur appréciable, ainsi que nous l'avons reconnu et comme cela a été confirmé par des observations signalées dans le mémoire précédent.

### RÉSULTATS.

Nous rassemblons ces résultats, sous une forme très résumée, dans le tableau suivant, dans lequel nous donnons les rendements en gr. d'ozone au kwh, rapportés à la concentration du diluant dans le mélange oxygène — diluant; les valeurs figurant dans le tableau ont été relevées sur les courbes tracées d'après les résultats des mesures que nous avons faites. Le débit commun à tous ces essais est 5 litres/heure.

Conc. diluant en %	Diluant				
	Hélium	Néon	Argon	Azote	Anhydride carbonique
0	57	57	57	57	57
20	54	50	48	56	52
40	45	42	42	47	47
60	37	35	33	39	46
80	26	25	18	31	37
100	0	0	0	0	0

Aux teneurs relativement faibles en diluant, 20 % et en-dessous, on observe des variations relativement petits dans le rendement de production de l'ozone; on a même enregistré des rendements un peu supérieurs à ceux qui correspondent à de l'oxygène pur. Cependant, par suite des fluctuations du régime de marche de l'effluveur, on ne peut accorder une grande exactitude à ces variations. Mais, au-dessus de 20 %, l'action spécifique du diluant se manifeste très nettement d'une façon de plus en plus marquée. Cet effet ressortira plus spécialement de la comparaison des rendements obtenus aux teneurs 80 % de diluant, 20 % d'oxygène, composition qui correspond à peu près à celle de l'air avec le diluant azote. Comme on le voit d'après le tableau, pour cette composition, les rendements croissent dans l'ordre: argon (18), néon (25), hélium (26), azote (31), anhydride carbonique (37).

L'action favorable du diluant apparaîtra encore davantage pour cette composition, si l'on rapporte les rendements de production de l'ozone à un litre d'oxygène ayant circulé; dans cette comparaison, la valeur relative à l'oxygène s'obtiendra en divisant par 5 le rendement enregistré en opérant sur l'oxygène pur. En effet, si le diluant s'était comporté comme un gaz complètement indifférent, on aurait

trouvé des valeurs identiques pour les rendements de production de l'ozone rapportés au litre d'oxygène. Or les valeurs de ces rendements résultant de nos observations sont :

	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> -Ar	O <sub>2</sub> -Ne	O <sub>2</sub> -He	O <sub>2</sub> -N	O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>
Rdt.	11,4	18	25	26	31	37

Ainsi les rendements dans les mélanges sont toujours beaucoup plus élevés que ceux auxquels on pouvait s'attendre si le diluant n'avait agi que comme réducteur de la pression partielle de l'oxygène. Pour l'anhydride carbonique, par exemple, le rendement, rapporté au litre d'oxygène, est plus de trois fois supérieur à celui mesuré pour l'oxygène pur.

En ce qui concerne l'interprétation de ces constatations, nous renvoyons aux considérations développées sur ce sujet dans la partie générale de ce mémoire et dans le mémoire précédent<sup>1)</sup>.

#### RÉSUMÉ.

Le but du travail a été d'étudier méthodiquement — ce qui n'a pas été fait jusqu'à présent — l'action de diluants de l'oxygène dans la production de l'ozone au moyen de l'effluve.

En nous servant d'un appareillage et de procédés de mesures appropriés, nous avons déterminé les rendements réels de production de l'ozone dans l'oxygène pur et dans les mélanges d'oxygène avec l'un des gaz hélium, néon, argon, azote et anhydride carbonique.

Comme on l'a constaté, le gaz ajouté à l'oxygène ne se comporte pas comme un diluant idéal, car les rendements de production de l'ozone sont moins diminués qu'on ne pouvait l'attendre d'après la réduction de la pression partielle de l'oxygène.

Les gaz diluants se comportent d'une façon différente les uns des autres et leur influence favorable sur le rendement se manifeste dans l'ordre croissant suivant : argon, néon, hélium, azote, anhydride carbonique.

L'action des diluants s'explique par leur participation au transfert ou aux enlèvements d'énergie ou d'ionisation dans les processus partiels qui aboutissent à la formation ou à la décomposition de l'ozone par l'effluve.

Genève, Laboratoires de Chimie théorique, technique  
et d'Electrochimie de l'Université, Juin 1942.

<sup>1)</sup> E. Briner et G. Papazian, loc. cit.