

39. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques.

XXXIX. Résultats généraux obtenus sur la production de l'ozone au moyen de l'effluve

par E. Briner et M. Ricca.

(14 XII 54)

Dans cette étude, qui termine une série de recherches sur le sujet traité, nous voulons, d'un point de vue général d'abord et en nous appuyant sur les mémoires précédents, faire ressortir les raisons pour lesquelles l'effluve s'est montré, pour la production de l'ozone, de beaucoup supérieur aux autres modes de décharge: étincelles nourries, arc, etc. Il nous a paru ensuite utile de préciser, d'une façon plus complète que cela ne l'a été fait dans les mémoires antérieurs, pourquoi l'effluve avec la structure qui lui est propre ne se prête pas à des mesures exactes, à l'aide de méthodes purement électriques, de l'énergie consommée et par conséquent du rendement énergétique de production de l'ozone; en sorte qu'il a été nécessaire pour parvenir à la connaissance de ce rendement d'avoir recours à une méthode calorimétrique. Nous examinerons plus loin comment il a été possible de dégager, dans l'ensemble des facteurs agissants, l'action qui est propre à la fréquence du courant; car cette action, associée à celle des basses températures, a donné lieu aux rendements énergétiques les plus élevés qui aient été atteints jusqu'à présent dans la production de l'ozone. Enfin les valeurs de ces rendements seront comparées à celles qui peuvent être déduites de considérations théoriques et aux valeurs auxquelles on parvient par des méthodes énergétiques de production de l'ozone autres que l'effluve électrique.

§ I.

L'emploi des décharges électriques en vue de réaliser diverses synthèses chimiques comporte trois caractères principaux qu'il n'est pas inutile de rappeler ici.

En premier lieu, les rendements obtenus dépendent de toute une série de facteurs, notamment la tension du courant appliquée aux électrodes ou armatures, entre lesquelles jaillissent les décharges, l'intensité et la fréquence du courant, le débit et la pression du gaz, la température à laquelle est maintenue l'enceinte contenant le système à effluer.

En second lieu, les différents facteurs agissants s'influencent mutuellement, en sorte qu'il n'est pas toujours facile, pour un ensemble

de conditions expérimentales réalisées, de dégager le sens et l'importance de l'action exercée par chacun des facteurs. Du fait de cette interdépendance de ces diverses influences, l'étude des phénomènes exige de nombreux essais conduits systématiquement.

Enfin les actions chimiques synthétiques des décharges électriques – elles sont d'ordres thermique, électronique (chocs activants d'électrons ou d'ions sur les molécules) ou photochimique¹⁾ – s'exercent aussi dans un sens défavorable, car les molécules des corps à obtenir, après avoir été formées peuvent aussi être détruites par la chaleur, par des chocs d'électrons ou d'ions, ou encore par les radiations qu'émettent les décharges elles-mêmes; il importe donc de soustraire ces molécules, à l'aide des moyens appropriés, aux actions destructives.

Les raisons qui rendent tout particulièrement efficace l'emploi de l'effluve pour la production de l'ozone sont de diverses natures, sur lesquelles il convient d'être bien fixé pour l'interprétation des données fournies par les essais; nous les énumérons ci-après:

Il y a d'abord le fait que la décharge sous forme d'effluve est constituée par une multitude de petites étincelles disséminées dans la masse gazeuse, ce qui ne donne lieu, par rapport au régime d'étincelles nourries ou d'arc, qu'à des échauffements relativement très faibles. Dans le régime d'effluve, ce sont d'ailleurs les actions d'ordre électronique qui prédominent²⁾. Or, l'ozone est, comme on le sait, particulièrement instable et sa décomposition s'accélère fortement par l'élévation de la température³⁾. Les autres raisons tiennent au dispositif même d'effluveur utilisé pour la production de l'ozone.

Le régime d'effluve, tel qu'on l'obtient en appliquant sans autre une tension suffisante entre deux électrodes, se maintient en effet difficilement; car, par suite de l'ionisation, créée par les décharges même, il dégénère facilement en régime d'étincelles de plus en plus nourries ou même d'arc; or, dans les différents types d'effluveurs, utilisés dans l'industrie ou au laboratoire, le gaz à soumettre aux effluves est séparé des électrodes par un diélectrique solide⁴⁾ (verre ou autre isolant); de ce fait, pour assurer le passage du courant il sera nécessaire d'appliquer aux électrodes une tension alternative; celle qui est employée dans les recherches du laboratoire est sinusoïdale; elle provient soit du réseau soit d'un alternateur. La stabilité de l'effluve

¹⁾ *E. Briner*, J. Chim. phys. **12**, 526 (1914); Arch. Sci. [5] **23**, 1 (1941).

²⁾ *E. Briner*, Arch. Sci., loc. cit.

³⁾ L'ozone tend d'ailleurs, de par sa formation fortement endergonique à partir des molécules d'oxygène, vers une destruction totale, car sa concentration d'équilibre est infime, puisque à son maximum, atteint à 3500°K à la pression atmosphérique, elle n'est que de $2,2 \cdot 10^{-5}\%$ (*E. Briner & B. Susz*, Helv. **18**, 1468 (1935)).

⁴⁾ Cette disposition a été indiquée par *Siemens* déjà en 1854. Les effluveurs utilisés dans nos recherches sont décrits dans les mémoires précédents.

est alors assurée, d'abord par l'étalement de la décharge et surtout par le pouvoir isolant du diélectrique solide, qui empêche un régime d'étincelles nourries ou d'arc de s'établir.

Mais le point important à souligner est que, dans un tel dispositif, l'effluve ne jaillit qu'au-dessus d'une certaine tension appliquée aux électrodes et désignée du nom de seuil¹⁾, tandis qu'au-dessous du seuil, le gaz se comportant aussi comme un diélectrique, l'effluveur fonctionne pratiquement comme un condensateur, en obéissant aux relations:

$$I = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot E \cdot C \quad (1), \quad W = E \cdot I \cdot \Theta \cdot \cos \varphi \quad (2),$$

où I et E désignent respectivement l'intensité et la tension efficaces du courant, n sa fréquence, C la capacité électrique de l'effluveur, W l'énergie consommée par l'effluveur durant le temps Θ et φ l'angle de déphasage de la tension en arrière de l'intensité.

Ainsi, en dessous du seuil (c'est-à-dire pour un effluveur fonctionnant comme un condensateur parfait, $\varphi = \pi/2$, $\cos \varphi = 0$, $W = 0$) il n'y a pas d'énergie consommée.

Mais au-dessus du seuil, si le diélectrique solide résiste, il n'en est plus de même du gaz qui est traversé par l'effluve, avec son accompagnement d'énergie consommée se retrouvant sous forme de lumière, de chaleur et d'actions électroniques et chimiques. Dans ces conditions le terme capacité perd de sa signification pour ce qui touche au diélectrique gazeux. Certains auteurs admettent que l'effluveur se comporte alors comme une capacité complexe. L'analyse oscillographique, dont il va être question, montrera ce qu'il en est réellement du fonctionnement de l'effluveur.

Les différences du comportement de l'effluveur au-dessous et au-dessus du seuil sont apparues en effet d'une manière particulièrement frappante dans les observations faites à l'aide de l'oscillographe cathodique au cours des travaux précédents²⁾. En dessous du seuil, l'oscillogramme de la tension en fonction du temps est une sinusoïde parfaite; celui de l'intensité est aussi une sinusoïde, toutefois quelque peu déformée par des harmoniques.

Au-dessus du seuil, de grands changements se produisent qui nous ont renseignés sur la structure de l'effluve. Ces changements se manifestent, non pas sur la courbe de la tension appliquée, car celle-ci, comme on pouvait le prévoir d'ailleurs, reste complètement sinusoïdale, mais sur les courbes d'intensité; car à partir des points où la courbe d'intensité coupe l'axe des temps³⁾ et sur une certaine longueur, la courbe est encore sinusoïdale et les points des coupures sont bien en

¹⁾ Pour les déterminations du seuil, voir les mémoires précédents.

²⁾ *V. Spreter & E. Briner*, *Helv.* **32**, 2524 (1949); *B. Kovaliv & E. Briner*, *Helv.* **35**, 2283 (1952); *E. Briner*, *V. Spreter & B. Kovaliv*, *Bull. Soc. chim. Belgique* **62**, 55 (1953); *M. Ricca & E. Briner*, *Helv.* **38**, 329 (1955).

³⁾ Voir dans les différentes figures insérées dans les mémoires cités ci-dessus, les aspects des oscillogrammes au-dessous et au-dessus du seuil.

avance de phase d'un angle de $\pi/2$ sur les points correspondants de la courbe de tension. Mais, au-delà et sur chaque alternance, la courbe est remplacée par des sortes de franges, formées d'une série de pointes d'intensité, distribuées d'une façon tout à fait irrégulière et qui changent constamment; leur ensemble constitue en fait le jaillissement de l'effluve. Chacune de ces pointes répond à une brève décharge dont l'intensité instantanée, mesurée sur l'oscillogramme même, peut dépasser des centaines de fois les valeurs indiquées par les instruments. On se trouve donc en présence de courants de fréquences beaucoup plus élevées que celle de la tension d'alimentation et, de plus, à cause de leur régime irrégulier, de caractère apériodique.

Ainsi, comme l'a montré cette analyse oscillographique, l'effluve, qui comporte toute une série de décharges de forte intensité instantanée, ne jaillit que durant une fraction de chaque alternance. En conséquence, entre chaque alternance s'intercale un temps, assez long par rapport à la durée de l'alternance et pendant lequel les molécules d'ozone formées ne sont plus soumises aux actions destructives. Ces molécules sont d'ailleurs soustraites définitivement à ces actions, soit en raison de leur entraînement rapide en dehors de l'effluveur par le gaz circulant, soit par leur liquéfaction également rapide, lorsque, comme cela a été le cas dans plusieurs des travaux effectués dans ce laboratoire¹⁾, l'effluveur est immergé dans l'air ou l'oxygène liquides.

On trouve donc bien réuni, dans le mode de décharge sous forme d'effluve, un ensemble de conditions qui explique les rendements énergétiques, relativement élevés, que nous avons obtenus pour la production de l'ozone par cette méthode.

Mais la détermination exacte de ces rendements a posé des problèmes difficiles, tenant à la structure même de l'effluve et sur lesquels nous voulons revenir dans le paragraphe suivant pour en justifier, en apportant les précisions nécessaires, la solution que nous lui avons donnée.

§ II.

Le rendement énergétique de production de l'ozone qui, dans les mémoires précédents, a toujours été exprimé en grammes d'ozone obtenus par kilowatt-heure d'énergie électrique consommée, nécessite par conséquent la mesure exacte de cette énergie. A ce sujet il y a lieu de se reporter à l'équation (2), afin de reconnaître la signification que possèdent certains des termes qu'elle contient, soit au-dessous, soit au-dessus du seuil de tension.

Au-dessous du seuil, ainsi que nous l'avons rappelé plus haut, on se trouve en présence d'un courant de tension et d'intensité sinusoïdales; il traverse un effluveur qui, dans ces conditions, se comporte comme un condensateur; l'angle de déphasage de la tension en arrière de l'intensité est alors $\pi/2$ et l'énergie consommée $W = 0$.

¹⁾ Les références en sont données dans le mémoire précédent.

Mais au-dessus du seuil, c'est-à-dire quand l'effluve jaillit, du fait du caractère apériodique que prend le courant, l'intensité n'est plus susceptible de déterminations précises. On s'en est rendu compte, en branchant en série sur le circuit de l'effluveur différents dispositifs de mesure de l'intensité (ampèremètre, électrodynamomètre, résistances aux bornes desquelles on mesure la tension) et en constatant que les indications données sont concordantes au-dessous du seuil, alors qu'au-dessus elles accusent des différences qui peuvent atteindre, d'un instrument à l'autre, l'ordre de 50%¹⁾.

Quant au terme $\cos \varphi$, désigné généralement du nom de facteur de puissance et affecté de la lettre k , il perd, au-dessus du seuil, toute la signification qu'on lui attribue lorsque le circuit est parcouru par des courants sinusoïdaux; car l'énergie consommée ne peut plus apparaître dans l'équation (2) sous forme d'un angle $\varphi < \pi/2$, ce qui correspond à $\cos \varphi > 0$. En effet, si au début et à la fin de chaque alternance, le déphasage de $\pi/2$ entre l'intensité et la tension subsiste, en revanche durant le temps de jaillissement de l'effluve, il se produit les phénomènes complexes dont il a été question plus haut, ceux-ci n'étant plus réductibles, en ce qui concerne l'intensité, à un angle de déphasage. Il découle naturellement de ces considérations que les méthodes servant à la mesure du $\cos \varphi$, en vue du calcul de l'énergie consommée, perdent leur validité, car elles ne s'appliquent qu'à des courants sinusoïdaux.

Ainsi le $\cos \varphi$ doit être remplacé par un coefficient numérique k qui n'a plus d'autre signification²⁾ que de relier dans l'expression $W = E \cdot I \cdot \Theta \cdot k$ l'énergie réellement consommée W au produit $E \cdot I \cdot \Theta$; dans ce produit, E , la tension appliquée, est mesurée exactement, de même que, cela va sans dire, la durée de l'essai Θ ; tandis que I , l'intensité, n'est pas, pour les raisons indiquées plus haut, susceptible d'une mesure précise.

Ainsi le problème de la connaissance de l'énergie réellement consommée est resté à résoudre, et c'est la déficience des méthodes électriques³⁾ en face de la complexité de l'effluve qui nous a conduits à recourir à la méthode calorimétrique comme étant la plus appropriée au but à atteindre. Mais cette méthode a dû naturellement être adaptée, par des dispositions appropriées, aux exigences des différents groupes d'essais à effectuer en vue d'une étude systématique de l'influence exercée par les principaux facteurs — ils ont été signalés plus haut — intervenant dans le phénomène.

¹⁾ Sur cette imprécision des mesures de l'intensité du courant d'effluation, voir l'étude qui lui a été consacrée: *B. Kovaliv & E. Briner, Helv. 35, 2287 (1952)*. La difficulté de mesurer exactement l'intensité du courant traversant un effluveur a fait d'ailleurs l'objet de mentions avant nos études; voir notamment à ce sujet l'ouvrage de *Moeller: Das Ozon, Braunschweig 1921, p. 98*.

La méthode adoptée — il y a été fait allusion plus haut — dans les derniers travaux sur le sujet effectués dans ce laboratoire est celle appliquée par *Warburg* à des mesures semblables. Elle consiste à mesurer à l'aide d'un voltmètre électrostatique la chute de tension aux bornes d'une forte résistance non inductive et connue; c'est cette méthode qui, lorsque on utilise une résistance appropriée, donne les indications les plus reproductibles, par conséquent les plus propres à être employées dans les comparaisons.

²⁾ Dans les mémoires précédents, nous lui avons toutefois conservé la désignation de facteur de puissance affecté de la lettre k ; mais il convient de bien marquer la différence de sa signification avec celle qui lui est attribuée généralement.

³⁾ Il y a lieu de remarquer que l'emploi du wattmètre, qui permet de mesurer directement la puissance mise en jeu, est également à éliminer, car cet instrument combine la mesure de la tension à celle de l'intensité, cette dernière étant imprécise lorsqu'il s'agit de l'effluve.

On trouvera dans les mémoires antérieurs des descriptions détaillées de tous ces dispositifs. Nous renvoyons, en particulier, au travail précédent pour l'exposé de la méthode qui nous a permis de déterminer calorimétriquement W (énergie consommée), soit directement, soit indirectement par l'expression $W = E \cdot I \cdot \Theta \cdot k$ en bénéficiant de la constance, mise en évidence par l'expérience, du facteur k aux différentes températures. Grâce à cette circonstance, il nous a été possible de déterminer l'effet de l'abaissement de température sur la production de l'ozone.

C'est en effet en associant l'influence d'une élévation de la fréquence et une réfrigération de l'effluveur à une très basse température – celle de l'oxygène liquide (-183°) –, que nous sommes parvenus à des rendements énergétiques particulièrement élevés dans la production de l'ozone par l'effluve. Mais, pour la justification de ces résultats, il y avait lieu de dégager l'influence propre à la fréquence du courant; ce point est traité dans le paragraphe suivant¹⁾.

§ III.

Au sujet de l'influence de la fréquence sur la production de l'ozone au moyen de l'effluve, il n'existe pas, à notre connaissance du moins, d'études systématiques publiées. Nous savons seulement que dans certaines usines on a trouvé avantage à opérer à des fréquences de l'ordre de 500 cycles/sec. (cm^{-1})²⁾. C'est pourquoi toute une série de recherches ont été consacrées à une telle étude dans ce laboratoire³⁾. Elles ont consisté en des essais effectués à différentes fréquences (50 à 1380 cm^{-1}), mais seulement à la température ordinaire. Dans les conditions de ces opérations, il n'a pas été constaté d'avantages à élever la fréquence; bien au contraire, dans les mesures faites au débit de 20 l/h, les rendements (Rdt, exprimés en g/kWh) diminuent fortement avec la fréquence (p. ex.: Rdt = 135 à 50 cm^{-1} et Rdt = 33 à 1380 cm^{-1}). Cette diminution importante provient, comme on l'a indiqué, de l'accroissement très marqué de l'intensité (de 0,56 mA à 50 cm^{-1} à 12,4 mA à 1380 cm^{-1}) lorsque on passe de la fréquence 50 cm^{-1} à la fréquence 1380 cm^{-1} . Mais cette constatation n'atteste pas une action défavorable de la fréquence, car la diminution du rendement en ozone recueilli est due à une proportion plus grande d'ozone détruit thermiquement, du fait de l'augmentation de l'intensité. Ce qui le prouve est la forte amélioration du rendement lorsque le débit s'élève; il est en effet plus que quadruplé à 800 l/h (limite imposée par l'installation). Cependant cette valeur est encore inférieure au rendement atteint (Rdt = 159) à 50 cm^{-1} et au débit de 50 l/h; mais, constatation importante, la courbe représentant le rendement en fonction du débit est encore fortement ascendante pour la fréquence 1380 cm^{-1} , alors qu'elle passe par un maximum au débit de 100 l/h pour 50 cm^{-1} . Ainsi, par l'accroissement du débit, on peut, comme il a déjà été indiqué plus haut, grâce à la structure de l'effluve, soustraire à la destruction thermique de fortes proportions d'ozone.

¹⁾ Nous avons signalé au début de ce mémoire la difficulté qu'il y a, dans le problème des synthèses chimiques réalisées à l'aide des décharges électriques, à déterminer la part revenant en propre à chaque facteur agissant; or, cette difficulté s'est présentée d'une façon spécialement marquée dans le cas de la fréquence.

²⁾ M. P. Otto, L'ozone et ses applications, Bull. Soc. franç. Electriciens 9, n° 90 (1929).

³⁾ B. Kovaliv & E. Briner, Helv. 35, 2283 (1952).

Un mode de déduction semblable appliqué à des mesures exécutées à des fréquences inférieures à 50 μ (domaine de fréquences qui n'a pas fait l'objet auparavant d'études relatives à la production de l'ozone) et faites dans ce laboratoire, a montré que, lorsqu'on passe de la fréquence 11 μ à la fréquence 50 μ , le rendement a augmenté.

En effet on a reconnu, par exemple, qu'à la fréquence 50 μ le rendement de production de l'ozone s'élève notablement (de 157 à 170 g/kWh) lorsqu'on passe du débit 20 au débit de 50 l/h, ce qui prouve qu'une proportion importante de molécules d'ozone formées a été soustraite à la destruction. Au contraire, à la fréquence de 11 μ , un accroissement semblable du débit a donné lieu à une diminution du rendement, qui tombe de 156 à 137 g/kWh.

Au sujet d'un maximum du rendement lorsqu'on élève le débit, il s'explique par le fait que la formation d'ozone dans l'espace effluve exige un certain temps; en effet, si l'on veut soustraire le gaz par trop rapidement à l'effluve, en accroissant le débit au-delà d'une certaine limite, on enregistrera une diminution de la quantité d'ozone formé, c'est-à-dire du rendement.

On ne peut donc compter simplement sur une augmentation du débit pour mettre en évidence le rôle favorable de l'accroissement de la fréquence dans la production de l'ozone. On ne peut pas non plus avoir recours — lorsqu'on opère à une fréquence élevée, comportant par conséquent une forte intensité — à une diminution de l'intensité pour abaisser celle-ci aux valeurs faibles qui correspondent aux fréquences inférieures¹). Une telle opération est en effet impossible, car à la fréquence supérieure, déjà au-dessous du seuil, l'intensité mesurée dépasse de beaucoup la faible intensité correspondant à la fréquence inférieure.

Ce sont là les constatations qui ont conduit à diminuer fortement la température à laquelle fonctionne l'effluveur, afin de soustraire à la destruction l'ozone formé lorsqu'on travaille en haute fréquence.

En nous reportant aux nombreux résultats exposés dans le mémoire précédent, nous voyons que c'est à la température la plus basse atteinte, -183° (point d'ébullition de l'oxygène), que le sauvetage de l'ozone formé a été le plus efficace; car la liquéfaction rapide de l'ozone (Eb. -112° ²) le soustrait à la destruction thermique, électronique et photo-chimique.

En opérant alors dans des conditions appropriées de pression réduite et d'intensité de courant, on a constaté que les courbes, relatives aux différentes fréquences et représentant les rendements en fonction de l'abaissement de température, partent d'un rendement d'autant plus bas et sont d'autant plus ascendantes que la fréquence est plus élevée. C'est ainsi (voir fig. 2 du mémoire précédent) que la courbe concernant la fréquence 1380 μ coupe (en la dépassant) celle de la fréquence 800 μ et qu'elle atteint le rendement de 300 g/kWh à -183° .

Ainsi les essais effectués dans tout l'intervalle de fréquences (11 à 1380 μ) exploré montrent qu'en opérant dans les conditions où de très fortes proportions — sinon la totalité — de l'ozone réellement formé sont soustraites à la destruction, l'accroissement de la fréquence a contribué à augmenter le rendement.

¹) Cette déduction résulte de l'équation (1), p. 342.

²) E. Briner & E. Biedermann, *Helv.* **16**, 207 (1933).

Qu'en serait-il à des fréquences supérieures à 1380 ~~en~~ ? D'après la fig. 2 citée, on pourrait s'attendre encore à des augmentations de rendement; cependant, si l'on voulait recourir à des abaissements de température plus poussés, les conditions expérimentales seraient difficiles à réaliser, car il faudrait opérer à des pressions encore plus réduites pour éviter la liquéfaction de l'oxygène. Or, comme il l'a été établi dans les mémoires précédents, de trop fortes diminutions de pression entraînent des abaissements du rendement.

En nous tenant au rendement de l'ordre de grandeur de 300 g/kWh qui a été atteint, nous voulons examiner dans le paragraphe suivant ce qu'une telle valeur représente énergétiquement du point de vue théorique; car il est bien évident que les conditions expérimentales exigées pour son obtention excluent toute réalisation industrielle.

§ IV.

La base théorique de calcul la plus rationnelle consiste à rapporter le rendement observé (R_o) à celui que l'on déduit de l'énergie de formation d'une mole d'ozone à partir d'oxygène moléculaire, car c'est bien le point de départ qui est réalisé dans la synthèse de l'ozone. Pour le calcul du rendement théorique (R_{th}) on peut prendre soit la chaleur de formation de la mole d'ozone ($-34,5$ kcal), soit, ce qui est thermodynamiquement plus correct, son énergie libre de formation ($-39,4$ kcal).

Ainsi, pour le rendement observé de 300 g d'ozone au kWh, on trouve pour le rapport R_o/R_{th} la valeur 25,8 % (d'après la chaleur de formation) et 28,5 % (d'après l'énergie libre de formation).

Cependant ce mode de calcul ne donne qu'une vue globale du problème énergétique à résoudre; il ne tient en effet pas compte du mécanisme même des processus aboutissant à la formation de la molécule d'ozone dans l'effluve. Or, ce mécanisme comprend des processus initiaux, probablement fortement endothermiques et endergoniques, qui fournissent les particules actives dans la formation de la molécule d'ozone; mais, comme on est encore mal orienté sur la nature de ces processus et sur les énergies qu'ils mettent en jeu, on ne peut guère les faire intervenir dans le calcul¹).

Quoi qu'il en soit, les proportions qui viennent d'être indiquées de l'énergie électrique utilisée pour la production de l'ozone, peuvent être considérées comme relativement élevées, quand on sait toutes les actions défavorables – elles ont été rappelées au début de ce mémoire – qui interviennent dans les synthèses chimiques effectuées à l'aide des décharges électriques. Les avantages que l'on trouve à utiliser l'effluve pour la production de l'ozone ressortiront d'ailleurs d'une

¹) E. Briner, Arch. Sci. [5] **23**, 1 (1941).

façon particulièrement marquée de comparaisons de rendements avec les deux autres procédés énergétiques employés pour cette production: l'électrolyse et les radiations ultraviolettes. Dans le cas de l'électrolyse, le meilleur rendement obtenu a été de 11,6 g/kWh¹⁾. En ayant recours aux radiations ultraviolettes produites par la lampe de quartz à vapeur de mercure, on a enregistré²⁾ des valeurs de l'ordre de 4 g/kWh.

RÉSUMÉ.

On a précisé les raisons – elles résultent de la structure de l'effluve déduite des observations oscillographiques – pour lesquelles l'effluve électrique est plus favorable pour la production de l'ozone que les autres modes de décharge.

La nature complexe des courants, lors du jaillissement de l'effluve, et leur caractère apériodique rendant imprécises les mesures de l'intensité, il a été nécessaire de recourir à des méthodes calorimétriques, directes ou indirectes, pour les déterminations du rendement énergétique de production de l'ozone.

Des différents facteurs agissant sur ce rendement, l'accroissement de la fréquence du courant, dont on a dégagé l'influence qui lui est propre, s'est avéré particulièrement efficace lorsqu'on l'associe à de forts abaissements de la température et à des pressions convenablement réduites.

C'est dans ces conditions que les rendements les plus élevés ont été atteints, notamment le rendement de l'ordre de 300 g/kWh, obtenu dans le travail précédent. Pour un tel rendement le calcul montre que près de 30 % de l'énergie fournie a porté sur la formation de l'ozone, ce qui est considérable pour une synthèse chimique réalisée à l'aide des décharges électriques.

Nous tenons à remercier Monsieur *H. Paillard*, Docteur ès sciences, Privat-docent, Chef des travaux, du concours qu'il nous a prêté en maintes occasions dans ces recherches.

Laboratoires de chimie technique,
théorique et d'électrochimie de l'Université de Genève.

¹⁾ Ce rendement a été obtenu en faisant appel aussi à un refroidissement: l'électrolyse d'une solution aqueuse d'acide sulfurique a été effectuée à -50° , soit un peu au-dessus du point eutectique du système acide sulfurique-eau. Voir: *E. Briner & A. Yalda*, *Helv.* **24**, 1328 (1941).

²⁾ Recherches de *E. Briner & A. Münzhuber* devant faire l'objet de prochaines publications.