

Conductibilité électrique et réactions chimiques

Par G. REBOUL

[Faculté des Sciences de Nancy. — Laboratoire de Physique.]

La majorité des auteurs que la question a tentés, sont arrivés à la conclusion que l'ionisation, accompagnant les réactions chimiques, est due à un phénomène physique concomitant : éclatement de surface, incandescence, luminescence, etc. Les lecteurs que la question intéresse en trouveront un historique complet dans le livre de J. J. Thomson¹, dans les articles de M. L. Bloch² et de MM. de Broglie et Brizard³. Ces derniers ont très nettement montré que les réactions où l'ionisation est particulièrement intense, sont celles dans lesquelles interviennent les divers effets mentionnés plus haut. — Ce fait est indiscutablement acquis, et la thèse, qui fait jouer à un phénomène physique concomitant un rôle essentiel, paraît difficilement attaquable. — Le but du présent article est simplement d'exposer une manière d'envisager la question, qui peut amener à des conclusions légèrement différentes.

I

Dans l'hypothèse d'une constitution moléculaire de la matière et d'un processus cinétique de ses propriétés, nous ignorons à peu près tout du mécanisme suivant lequel se produit le changement d'équilibre, accompagnant une réaction chimique. Les molécules sont formées d'atomes, les atomes sont eux-mêmes formés de centres électriquement chargés : faut-il admettre dans le changement d'édifice moléculaire une substitution « *en bloc* » des atomes, le groupement des centres positifs et négatifs qui les constituent n'étant en rien altéré? Une pareille substitution supposerait uniquement dans la molécule la mise en jeu de forces autres que des forces d'origine électrique, les atomes restant dans leurs divers déplacements et assemblages des centres électriquement neutres.

Cela paraît peu vraisemblable, car des décharges électriques, aigrettes, effluves, ionisation, ne devraient avoir aucune action sur la réaction chimique et ne pourraient donner des édifices moléculaires différents de ceux que l'on obtient en l'absence de ces effets.

La cohésion de l'atome est due aux forces d'origine électrique qui s'exercent entre les centres chargés qui

le constituent, de même dans la molécule ce sont probablement des forces d'origine électrique qui lient entre eux les divers atomes qui la forment.

Admettons que les diverses parties de la molécule soient électriquement chargées. Dans le jeu de substitution, qui se produit au moment de la réaction chimique, on a des centres qui changent de liaison. Il s'ensuit que, si l'on veut extraire quelqu'un de ces centres, il faudra appliquer, au moment où le bouleversement moléculaire se produit, un champ électrique. Et ce champ électrique devra être énorme, étant donné le faible diamètre de la molécule et par suite la grandeur des forces d'attraction mises en jeu : ce sont des milliers de volts qu'il faudrait appliquer pour soustraire ces centres à l'action de leurs semblables ; on a donc vraiment peu de chances d'extraire des charges en quantité appréciable, car seuls les centres, qui, pour une raison quelconque, auront été projetés hors du rayon d'action moléculaire, pourront être happés par le champ électrique.

Toute cause qui peut faciliter cette éjection va augmenter la valeur des charges extraites, et c'est ainsi que peuvent intervenir les « *phénomènes physiques concomitants* » pour faciliter et accroître dans des proportions énormes l'ionisation et la conductibilité du milieu.

Laissons de côté l'hypothèse où, par suite de changement de vitesse des centres chargés, il y aurait émission de radiations susceptibles d'ioniser le milieu environnant. Il reste deux circonstances qui seront particulièrement favorables à la libération de charges électriques.

1) Par suite de la vitesse d'agitation des molécules, leurs chocs mutuels faciliteront la projection, hors du rayon d'action moléculaire, des centres chargés qui, dans la réaction chimique, changent de liaisons. Dans les conditions ordinaires de température, la force vive des molécules permettra l'éjection d'un nombre de centres chargés relativement faible ; une élévation de température se traduisant par une augmentation de la force vive aura pour conséquence une augmentation du nombre des centres libérés. On peut donc s'attendre à une ionisation très nettement marquée dans les réactions chimiques se produisant avec élévation de température : incandescence, flammes, etc.

2) A la surface de séparation de deux milieux interviennent des forces capillaires ; il pourra, sous

1. J. J. THOMSON. *Conduction of Electricity through gases*, p. 420.

2. L. BLOCH. *Annales de Physique et Chimie*, 22 (1911) 370 et 441.

3. M. de BROGLIE et L. BRIZARD. *Le Radium*, 7 (1910) 164.

l'influence de ces forces, se former un composé mixte, procédant à la fois des deux milieux, et correspondant à un édifice moléculaire particulièrement instable. Si, par une cause quelconque, barbotage, rupture de surface, on fait disparaître de ces molécules les forces d'origine capillaire qui les consolidaient, les centres chargés libérés pourront être extraits par un champ électrique. Les réactions chimiques avec rupture de surface seront donc accompagnées d'ionisation intense.

On pourrait ranger dans la catégorie précédente le cas de barbotage sans action chimique apparente et, d'une manière plus générale, les cas d'ionisation faisant intervenir la surface de séparation de deux milieux.

Lorsque l'ionisation d'un milieu est provoquée par une cause indépendante du champ extracteur, on doit fatalement, quand ce champ augmente, arriver à un courant de saturation. Dans le mécanisme précédent, la présence du champ électrique facilite la projection, hors du rayon d'action moléculaire, des centres chargés, on peut donc s'attendre à ce que les charges extraites augmentent indéfiniment avec le champ.

Dans tout milieu où se produit une réaction chimique, il pourra y avoir conductibilité électrique : cette conductibilité sera augmentée dans des proportions énormes par des phénomènes physiques concomitants ; en l'absence de ces effets « *multiplicateurs* », elle ne pourra être mise en évidence que pour un champ électrique suffisamment intense ou des appareils récepteurs de très grande sensibilité.

II

Les conditions expérimentales à remplir sont les suivantes :

- a) Laisser agir le champ électrique au moment de la réaction ;
- b) Augmenter le plus possible la valeur de ce champ ;
- c) Employer des appareils récepteurs de très grande sensibilité à la charge.

Dans ces conditions nous rencontrerons certainement les centres neutres de L. Bloch¹, capables de se charger dans un champ électrique, il importe peu puisque nous ne pouvons les distinguer des ions.

En outre, dans ces mêmes conditions, il est impossible de se mettre à l'abri de phénomènes de convection qui peuvent se produire au moment de la réaction et introduire des charges perturbatrices s'il y a formation de poussières et de particules.

La sensibilité à la charge peut être obtenue soit en augmentant la sensibilité au voltage (électromètre

Curie), soit en diminuant la capacité (électroscope Wilson).

α) Le condensateur où se produit la réaction est complètement en platine. Des écrans également en platine le mettent à l'abri de phénomènes d'influence pouvant provenir des isolants. Ces derniers sont en paraffine. L'essai d'isolants en quartz, taillé perpendiculairement à l'axe, a donné de mauvais résultats, par suite d'effets perturbateurs dès qu'il y avait la moindre variation de pression ou de température.

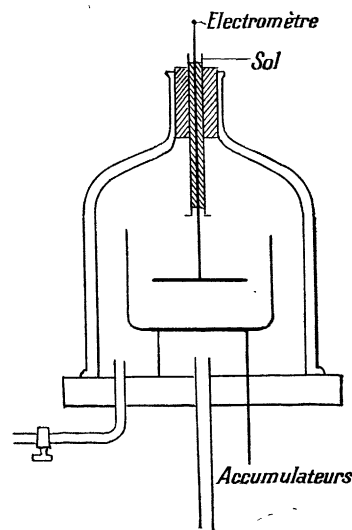


Fig. 1.

La capacité du système : électromètre, condensateur, fils de connexion était de 88 unités U. E. S. Le déplacement du spot sur l'échelle était d'environ 400 divisions pour 1 volt. Chaque déplacement d'une division correspondait à une quantité d'électricité de $2,4 \times 10^{-15}$ coulombs.

On peut aussi augmenter les charges en utilisant l'ionisation par chocs, comme je l'ai réalisé¹ pour les charges produites par la formation ou l'écrasement de gouttes de mercure. Mais le maintien du voltage au voisinage du potentiel disruptif, alors qu'il faut introduire les corps réagissants, rend les expériences fort délicates ; en outre la réduction de pression qui est nécessaire exige une diminution des molécules intervenantes et entraîne, à moins de disposer de champs énormes et bien constants, une diminution des charges produites.

β) Le deuxième dispositif consiste en un électroscope à feuille de platine, dans une cuve à faces parallèles avec protection électrostatique en platine. Les fuites de l'électroscope sont suivies au microscope, elles ne peuvent provenir que d'une conductibilité du milieu gazeux, toute fuite de l'isolant se traduirait par une charge de l'électroscope.

A l'aide du contact C on charge la feuille, puis on l'isole. Les réactions à examiner sont produites dans la cage même de l'électroscope : le corps étudié étant fixé au support de la feuille. On suit pendant plusieurs minutes les pertes de la feuille avant, pendant et après la réaction.

La capacité est de l'ordre d'une fraction d'unité
A. C. R., mars 1909.

1. L. Bloch. *Le Radium*, 7 (1910) 354.

électrostatique C. G. S. La cage de l'électroscope étant au sol, on cherche, pour une différence de potentiel donné, l'inclinaison de l'appareil qui correspond à la sensibilité maxima. Une variation de 1 volt dans le potentiel de la feuille correspond à un déplacement

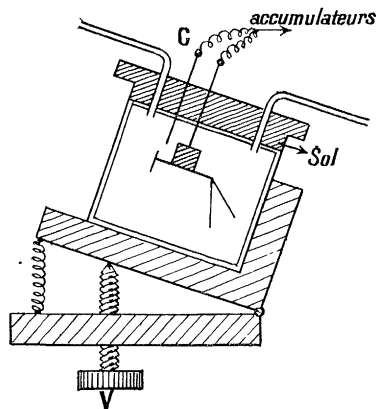


Fig. 2.

de 10 à 20 divisions. Un déplacement d'une division correspond donc à une charge d'environ 10^{-14} coulombs.

Le grand avantage réside surtout dans la faible quantité de matière nécessaire pour les expériences et le peu de sensibilité au voltage qui met à l'abri de tout phénomène d'influence.

Dans les deux dispositifs, on ne peut affirmer être à l'abri d'effets de convection qui seraient dus à des poussières produites pendant la réaction. Cependant cet effet de convection, analogue à la grêle électrique, devrait se produire tant qu'il y a des poussières dans l'appareil, or l'effet de décharge se manifeste seulement au moment de la réaction et présente toujours un aspect de fatigue.

III

1) Réactions avec variation de température.

— Presque toutes les réactions chimiques accompagnées de grandes variations de température sont en même temps suivies d'ionisation intense : flammes, réactions avec incandescence¹.

La présence de l'effet physique exagère les charges extraites, mais il paraît difficile d'en tirer un argument contre l'hypothèse d'une ionisation par réaction chimique. La variation de température seule serait insuffisante pour provoquer la conductibilité; on sait que la conductibilité de l'air chaud est faible par rapport à celle que l'on constate dans les conditions précédentes.

Une réaction chimique accompagnée d'incandescence provoque une ionisation comme le ferait une flamme, or dans une flamme il paraît difficile de

séparer l'influence de l'action chimique de celle de l'effet physique.

L'hypothèse suivante n'a donc rien d'in vraisemblable : la réaction chimique provoque le bouleversement de l'édifice moléculaire, l'agitation thermique disperse les matériaux électriquement chargés et le champ les dirige sur les électrodes.

Il y aurait en somme deux actions combinées : la première due au changement d'édifice moléculaire, la deuxième au facteur température : l'association des deux effets peut donner un très grand nombre de cas distincts avec des valeurs très différentes pour la conductibilité.

Il y a des réactions qui se produisent à température relativement élevée et ne provoquent aucune ionisation : Elster et Geitel¹ ont signalé une très faible conductibilité par le passage d'air sur le soufre à température élevée. L. Bloch² n'a trouvé aucune conductibilité dans le cas de la flamme du S et de la phosphorescence du soufre et de l'arsenic. Cela montre la grande influence de la structure moléculaire dans l'ionisation du milieu.

Rappelons que, dans les flammes, le courant de saturation est excessivement difficile à mettre en évidence : le champ électrique s'exerçant au moment même où la réaction se produit, les charges augmentent indéfiniment avec le champ extracteur.

2) Réactions avec rupture de surface. —

Presque toutes les réactions accompagnées d'une rupture de surface sont suivies de conductibilité; on explique cette ionisation par une séparation des feuillets de la couche double. On peut préciser le mécanisme de séparation de ces feuillets en le rattachant à une désagrégation moléculaire du composé qui se trouve à la surface de séparation des deux milieux.

On pourrait de cette manière rattacher à l'ionisation par réaction chimique les divers modes d'ionisation qui font intervenir la surface de séparation de deux milieux; on aura à tenir compte des ruptures de surface. Comme il n'y a presque pas de réactions qui se produisent sans faire intervenir en dernière analyse des effets de surface, on voit combien il sera difficile de trouver des réactions complètement à l'abri d'effets analogues à un barbotage.

Rappelons que les charges extraites par barbotage³ augmentent avec le champ extracteur et qu'on n'a pas de courant de saturation pourvu que le champ s'exerce au moment où l'effet se produit.

3) Réactions avec faible variation de surface et de température. — Il est excessivement difficile de trouver des réactions, qui, pour un

1. ELSTER et GEITEL. *Wied. Ann.*, 39 [1890] 521.

2. L. BLOCH, *Ann. de Phys. et Chimie*, 22 (1911) 370 et 441.

3. BLOCH. *Le Radium*, 7 (1910) 354.

1. De BROGLIE et BRIZARD. *Le Radium*, 7 (1910) 164.

examen suffisamment attentif, soient complètement à l'abri de variations superficielles.

En outre, un grand nombre de réactions se produisent avec apparition de fumées et de poussières, de sorte qu'on n'est jamais absolument sûr d'être complètement à l'abri des phénomènes de convection, puisque nous faisons agir le champ électrique au moment même où la réaction se produit.

Voici cependant quelques expériences où les actions de température et de surface paraissent assez faibles et insuffisantes pour expliquer la production des charges.

a) *Expériences avec les métaux alcalins.* — Les expériences faites avec du potassium ou du sodium, s'oxydant à l'air humide, produisent de faibles charges des deux signes; comme il y a à la surface de ces métaux un léger barbotage, l'expérience est peu nette.

Les mêmes résultats sont obtenus avec des amalgames alcalins: sous un champ de 1000 volts on a une extraction très nette de charges (10 divisions de l'échelle de l'électromètre en cinq minutes). Un examen de la surface à la loupe ne révèle aucune trace apparente de barbotage. Le courant se produit quel que soit le sens du champ.

Si on fait intervenir une faible augmentation de température, l'émission des charges s'exagère et il paraît difficile d'expliquer cette exagération par un effet de température ou par un barbotage.

Les résultats suivants ont été obtenus avec du potassium maintenu à sa température de fusion. Le métal étudié est placé dans une capsule de platine, qu'on peut chauffer légèrement au moyen d'une résistance de platine; en envoyant dans la résistance un courant d'intensité convenable, on amène la capsule et le potassium à la température qu'on veut. En maintenant le métal à sa température de fusion, on constate une émission considérable de charges négatives.

Par exemple, avec un champ de 1000 volts, si la capsule est négative, le déplacement du spot sur l'échelle électrométrique est de plus de 50 divisions par seconde; si la capsule est positive, ce n'est plus qu'un déplacement d'une vingtaine de divisions par minute. Il y a donc entre les deux cas dissymétrie très nette.

En se plaçant dans des conditions autant que possible identiques: même quantité de potassium, de forme identique, même intensité de courant de chauffe, même durée de lectures, on a des résultats à peu près comparables, sur lesquels on voit très nettement l'influence du champ et la dissymétrie des charges positives et négatives.

Malgré la difficulté qu'il y a à se placer dans des conditions absolument identiques, on peut cependant affirmer qu'il n'y a pas trace de saturation jusqu'à 1000 volts.

Champ extracteur.	Charges positives.	Charges négatives.
50 volts.	15	580
100 —	20	865
200 —	57	1550
400 —	42	2115
600 —	71,5	5925
800 —	87	5060
1000 —	120	6000

Il se produit à la surface du métal un léger barbotage, mais il paraît insuffisant pour expliquer l'émission considérable de charges négatives.

Les charges sont dues à l'action de la vapeur d'eau; si on dessèche le gaz, il se produit une diminution considérable des charges, l'émission ne peut donc pas être due à l'effet Edison. On ne peut invoquer non plus l'effet Hertz, car en opérant à l'obscurité ou à la lumière, on ne change pas sensiblement la quantité des charges émises.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par E. Haber et G. Just¹ avec l'alliage liquide, potassium-sodium, le sodium ou l'amalgame de lithium. Quand on expose à l'air humide la surface brillante de ces métaux, il y a une émission considérable de charges négatives.

Les métaux alcalins et leurs amalgames donnent aussi lieu à une émission de charges quand on les expose au chlore ou au chlore dilué, de manière à éviter l'inflammation. Les charges sont beaucoup plus faibles que dans le cas précédent, elles augmentent toujours avec le champ.

Exemple: avec du sodium, et pour la même sensibilité que précédemment, on a obtenu:

Champ extracteur.	Charges positives.	Charges négatives.
200 volts.	15	10
400 —	25	17
600 —	51	55
800 —	45	42
1000 —	61	58

L'action apparaît comme superficielle, étant très rapidement limitée par la croûte qui se forme à la surface. Les charges augmentent d'ailleurs à peu près proportionnellement à la surface exposée à la réaction.

À la surface du sodium se forme une croûte blanche qui se boursoufle légèrement. Le boursoufflement provoque un très léger changement de capacité de l'appareil qui peut provoquer un déplacement du spot de quelques divisions, mais est insuffisant pour expliquer la déviation obtenue.

Faites avec l'électroscope Wilson, les expériences ont donné les mêmes résultats.

1. E. HABER et G. JUST. *Ann. d. Phys.*, 30 (1909) 411.

Le potassium, les amalgames de sodium ou de potassium et du chlore suffisamment dilué, pour éviter l'inflammation, donnent des résultats analogues.

Les charges extraites augmentent toujours avec le champ.

b) *Expériences avec le chlore.* — Les réactions avec le chlore accompagnées d'inflammation sont suivies d'ionisation; l'ionisation disparaît-elle complètement, quand on emploie du chlore dilué d'un gaz inerte, de manière à éviter l'inflammation?

Les substances attaquées étaient : l'arsenic, l'antimoine, le sélénium, l'étain, l'iode; le chlore était, suivant le cas, concentré ou dilué. Les expériences ont été faites à l'électromètre et à l'électroscope.

On a toujours eu un léger courant de décharge des appareils de mesure (1 division par minute à l'électromètre), pas comparable en tout cas avec ce qu'on obtient quand la réaction se produit avec inflammation.

Il y a, dans tous ces cas, formation de fumées qui peuvent, par convection, enlever toute signification aux résultats. C'est cependant au début de l'action que le déplacement est le plus net, présentant une apparence de fatigue qui paraît peu compatible avec une convection due aux poussières.

Pour éviter complètement les effets de convection et de barbotage, j'ai essayé les réactions du chlore sur le cuivre, le mercure ou le cuivre amalgamé; elles paraissent à l'abri de barbotage proprement dit, de convection due aux poussières et enfin d'élévation notable de température.

Les expériences accusent un très léger courant, rapidement limité, semblant indiquer une action importante de la surface. Exemple : la cage d'un électroscope à feuille de platine, comme celui qu'on a décrit, est formée de cuivre ou de cuivre amalgamé. La feuille est chargée puis isolée. On suit pendant plusieurs heures les pertes de l'électroscope dues à l'ionisation spontanée. On introduit du chlore à plusieurs reprises. Pendant le temps qui suit ces introductions, on constate une légère augmentation dans la baisse du potentiel de la feuille. Puis la perte redevient ce qu'elle était avant l'introduction et de nouvelles introductions de chlore ne changent pas les pertes de la feuille. Il paraît donc y avoir émission de charges au moment de l'attaque.

On peut cependant objecter que les charges recueillies proviennent des charges de la couche double qui se trouve à la surface de séparation métal-gaz, de sorte qu'il n'y aurait pas à faire de distinction entre ce cas et celui dû au barbotage.

Est-il impossible d'avoir des réactions accompagnées de conductibilité et se produisant uniquement entre gaz?

c) J'ai déjà signalé qu'on obtenait une conductibilité par l'action de NO sur l'air ou sur l'oxygène

pour former des vapeurs nitreuses¹. Ce résultat a été avec raison contesté². Une action secondaire de ces vapeurs nitreuses sur les électrodes métalliques employées avaient exagéré les charges en provoquant un véritable barbotage.

L'expérience a été refaite avec des récipients complètement en platine. L'effet ne disparaît pas complètement.

L'expérience est conduite de la manière suivante: un champ de 1000 volts est établi entre les armatures du condensateur. On isole la paire de quadrants de l'électromètre en communication avec l'appareil. On introduit le NO et l'oxygène, ou le NO et l'air, puis on expulse le mélange au moyen d'un courant d'air. L'opération dure une dizaine de minutes et l'appareil est ramené à son état initial : on mesure alors la déviation du spot. On recommence l'opération en remplaçant le NO par de l'air. Les opérations sont ainsi croisées et répétées plusieurs fois. Dans le cas où il y a action chimique, on a toujours un léger excès de charges. Exemple :

Temps au bout duquel on fait la lecture (minutes).	0	5 m.	10 m.
Air et NO : Déviation.	0	11,5	18
Air —	0	5	12
Air et NO —	0	26	23
Air —	0	5,5	10
Air et NO —	0	17	12,5
Air —	0	4	8
Air et NO —	0	33	15
Air —	0	4	7

Le courant de gaz ou d'air passait dans des tubes de verre remplis de coton, de manière à arrêter les charges; en outre le gaz disposé dans un gazomètre n'était pas fraîchement préparé.

Il y aurait donc de très légères charges extraites; peut-être avec un champ électrique plus intense serait-il possible d'obtenir des effets plus nets?

Ce qui ressort de cette étude, c'est la faiblesse des charges mises en jeu quand il ne se produit aucun des effets physiques mentionnés plus haut, ainsi que l'extrême difficulté qu'il y a à trouver des réactions chimiques complètement à l'abri de ces effets et permettant de trancher nettement la question.

Les difficultés que l'on rencontre et l'impossibilité où l'on se trouve de mettre nettement en évidence une ionisation dans toutes les réactions chimiques, doivent-elles nous faire rejeter totalement l'hypothèse d'une conductibilité accompagnant tout bouleversement moléculaire?

Je ne le crois pas, car cette hypothèse pourrait

1. C. R., juillet 1909.

2. De BROGLIE et BRIZARD. C. R., novembre 1909.

facilement permettre de rattacher aux cas où la réaction chimique est suivie d'ionisation, les conductibilités par réactions avec incandescence ou rupture de surface, et, d'une manière plus générale, les divers

cas d'ionisation faisant intervenir la surface de séparation de deux milieux.

[Manuscrit reçu le 10 août 1911.]
