



Électrisation et conduction électrique des hydrocarbures liquides

L. Bruninghaus

► To cite this version:

L. Bruninghaus. Électrisation et conduction électrique des hydrocarbures liquides. Journal de Physique et le Radium, 1930, 1 (1), pp.11-36. 10.1051/jphysrad:019300010101100 . jpa-00205405

HAL Id: jpa-00205405

<https://hal.science/jpa-00205405>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉLECTRISATION ET CONDUCTION ÉLECTRIQUE DES HYDROCARBURES LIQUIDES

par L. BRUNINGHAUS.

Sommaire. — I. *Electrisation des hydrocarbures.* — Les hydrocarbures liquides s'électrisent (négativement) lorsqu'ils s'écoulent le long d'une paroi métallique. Le phénomène résulte d'une action de contact comparable à celles qui s'exercent à l'interface de métaux d'électroaffinités différentes. Il n'est possible que grâce à une légère conductivité du liquide. La discussion montre qu'il doit y avoir, pour un liquide de conductivité donnée, une valeur optima du débit liquide; que, pour un débit donné, il doit y avoir une valeur optima de la conductivité. On vérifie quelques conséquences de ces prévisions.

II. *Conduction électrique des hydrocarbures.* — Les hydrocarbures liquides manifestent trois régimes de conduction : 1° En couches épaisses et sous l'action de champs électriques modérés, on a un *régime isolant stable*, caractérisé par une très grande résistivité. A cet état, la conduction est liée à la présence de traces d'eau dissoute dans l'hydrocarbure; elle a pour effet d'éliminer lentement cette eau, élimination corrélative d'un accroissement indéfini de la résistivité. 2° En couches minces, et en général sous l'action de champs plus intenses, apparaît un *régime semi-conducteur instable*. Il se manifeste par des courants considérablement plus intenses que ceux auxquels donne lieu le régime isolant, mais ces courants sont essentiellement irréguliers, une poussée de courant fort étant généralement suivie d'un retour à une intensité très faible. Ce régime est indépendant de la présence de l'eau dans le liquide. 3° En couches de l'ordre de 10μ , et en appliquant des champs de l'ordre de 100 000 volts/cm, on observe un *régime conducteur*, pour lequel le liquide acquiert une conductivité comparable à celle des métaux. Ce régime est relativement stable; cependant, il disparaît en général par suppression ou diminution suffisante du champ appliqué, pour réapparaître lorsqu'on restitue au champ sa valeur initiale.

I. L'ÉLECTRISATION DES HYDROCARBURES.

Il est aujourd'hui bien connu que les hydrocarbures liquides, comme l'essence minérale, le pétrole, le benzène, etc., peuvent acquérir des charges électriques relativement considérables en s'écoulant dans des tuyaux métalliques, sur lesquels apparaissent également des charges, si leur isolement est suffisant.

Ce phénomène très simple a permis d'expliquer les explosions redoutables suivies d'incendies, qui surgissent de temps à autre de façon qui sembla tout d'abord mystérieuse, dans les usines de raffinage des pétroles, et dans les dépôts d'essence.

Ayant eu à rechercher un moyen simple et immédiatement applicable d'éviter ces explosions, j'ai été conduit à étudier le phénomène au laboratoire, afin de démêler les circonstances dont il peut dépendre, et la façon dont il se produit.

Ce premier travail est consacré à une exploration rapide de ce domaine, et de celui de la conduction électrique des mêmes corps qui, comme nous le verrons, se trouve étroitement liée au phénomène d'électrisation. Il s'agit donc ici d'un simple dégrossissage par des procédés souvent assez rudimentaires. Il est clair que cela ne saurait suffire : une étude ultérieure permettra, je l'espère, de préciser les faits rapportés dans ce qui va suivre.

Essais préliminaires. — Lorsque j'ai entrepris ces expériences la réalité du phénomène d'électrisation n'était pas douteuse. En particulier, Dolezalek avait montré qu'en faisant passer dans un tube métallique, avec une vitesse convenable, un petit volume d'essence minérale, l'on pouvait obtenir des potentiels de l'ordre de 1 000 volts. Mais, à ma

connaissance, cet auteur n'a pas publié ses essais de façon détaillée, et c'est pourquoi j'ai dû reprendre complètement la question.

Mon premier montage comportait un tube de cuivre de 2 m de longueur et 2 mm environ de diamètre intérieur, qui mettait un récipient contenant de 100 à 200 cm³ d'essence, en relation avec un cylindre de Faraday garni intérieurement sur presque toute sa hauteur d'une toile métallique enroulée en spirale. On pouvait chasser l'essence du récipient en poussant le liquide au moyen d'azote comprimé, de façon à provoquer son passage rapide dans le tube et de là dans le cylindre. Le tube de cuivre était au sol, le cylindre de Faraday était de son côté connecté à un électromètre à feuille d'or et à observation micrométrique.

L'essence parcourant le tube devait s'y charger et abandonner ses charges au cylindre de Faraday, d'où déplacement de la feuille d'or de l'électromètre.

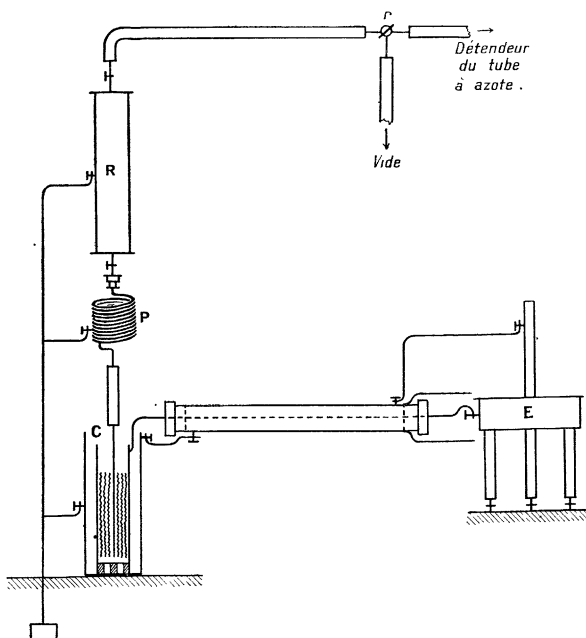


Fig. 1. — Schéma du montage des premières expériences d'électrisation des hydrocarbures, liquides.

L'expérience ainsi faite fut concluante. On obtint un écart très net de la feuille d'or, la charge décelée ainsi étant invariablement négative. D'autres expériences montrèrent que le tube se chargeait lui-même positivement. Ceci est conforme aux résultats de Dolezalek.

Mais, en répétant l'expérience plusieurs fois de suite, je m'aperçus que le phénomène était irrégulier et capricieux. Lorsqu'on opère avec de l'essence fraîche et des appareils n'ayant encore jamais servi, on obtient de fortes charges. Au deuxième passage, les charges sont faibles, et plus faibles encore aux passages suivants.

Ces irrégularités rendaient presque impossible l'étude du phénomène. C'est qu'en effet il ne suffisait pas toujours de changer l'essence pour remettre l'appareil en état de fonctionner. Celui-ci était parfois en quelque manière « empoisonné », et sa remise en état, souvent incertaine, était en tout cas très laborieuse : la dessiccation complète des appareils suivie d'une certaine période de repos se montrait nécessaire.

Afin de démêler la cause de ces variations, j'eus recours à un électromètre plus sensible, l'électromètre Szilard, qui s'est montré d'un emploi très commode pour ces expériences. La sensibilité de cet instrument est de l'ordre de 10 volts par division au

voisinage du potentiel zéro, et de 1 volt par division à l'autre extrémité de l'échelle, qui correspond à peu près à 200 volts. La graduation comporte en tout 120 divisions.

Ces indications suffisent pour l'intelligence de ce qui va suivre.

Le montage est représenté par la figure 1 ci-contre. R est un réservoir en cuivre contenant le liquide en expérience. P est le tube métallique dans lequel l'essence acquiert sa charge, et qui sera désigné dorénavant du nom de *producteur* I. C est le cylindre de Faraday garni de toile métallique ou de feuille métallique : c'est le *collecteur*. L'essence pénètre dans le collecteur par un tube de métal, en relation avec le producteur par l'intermédiaire d'un morceau de tube de caoutchouc à vide, qui s'est révélé comme un excellent isolant, et qui d'autre part ne se dissout pas dans l'essence ⁽¹⁾. On voit sur la figure que le collecteur est électrostatiquement protégé par une enveloppe métallique au sol, précaution qui s'est montrée indispensable. E est l'électromètre. La liaison entre le collecteur et l'électromètre est assurée par un fil métallique passant dans l'axe d'un tube de laiton au sol; les cales terminales entre lesquelles est tendu le fil sont en paraffine; de même, le collecteur repose sur trois cales de paraffine. Le robinet à trois voies *r* permet de relier le réservoir, soit à une trompe à eau destinée à aspirer le liquide dans le réservoir R soit au détendeur d'une bouteille d'azote comprimé dont le rôle est de chasser le liquide, en un temps mesurable au chronomètre, dans le collecteur.

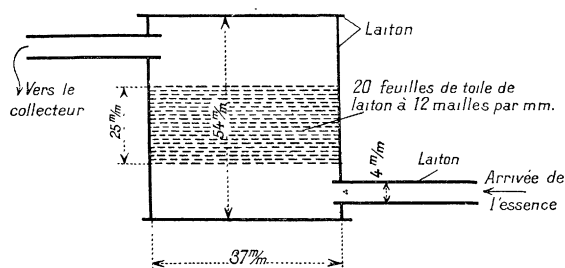


Fig. 2. — Vue en coupe du producteur II.

Première série d'expériences. — 100 cm³ d'essence traversent le tube de cuivre en 50 secondes. Le premier passage envoie l'aiguille de l'électromètre hors de l'échelle, ce qui correspond à un potentiel supérieur à 200 volts (120 divisions). Les passages suivants donnent de 0 à 4 divisions, donc de 0 à 40 volts. Il ne suffit pas toujours de dessécher sommairement les appareils pour faire réapparaître le phénomène. Le renouvellement de l'essence, passant dans le tube soigneusement desséché, le rétablit au contraire généralement. Mais le renouvellement des surfaces métalliques se montre beaucoup plus efficace.

J'ai pensé que cette sorte de fatigue du métal se rattachait peut-être à une oxydation. Cependant, en remplaçant le tube de cuivre par un tube d'étain, métal moins oxydable, on obtient des résultats analogues.

En ce qui concerne l'essence, l'application préalable à ce liquide d'un champ de 1000 volts/cm pendant 30 minutes environ lui enlève en partie la propriété de se charger : à la suite de ce traitement, la déviation de l'électromètre passe de 120 à 30 divisions, pour des conditions par ailleurs identiques.

Lorsqu'ayant introduit de l'essence directement dans le collecteur, l'on soutire celle-ci en faisant le vide, l'électromètre accuse, à la première passe, une forte charge positive. Aux passes suivantes, les charges sont de plus en plus faibles.

Deuxième série d'expériences. — Afin d'accroître l'étendue relative des surfaces de contact, on a construit l'appareil suivant (fig. 2), qui sera appelé le *producteur* II, que l'on a disposé à la place du tube métallique et qui est mis au sol, comme l'était celui-ci.

On envoie 130 cm³ d'essence, qui traverse l'appareil en 5 secondes. Aux premières

⁽¹⁾ D'autres variétés de caoutchouc se ramollissent au contact de l'essence, et s'y dissolvent peut-être partiellement.

passes, l'aiguille de l'électromètre est violemment lancée lors de l'échelle, et ceci plus de 10 fois de suite. La violence des impulsions s'atténue cependant avec le nombre des opérations. Comme précédemment, la charge apportée par l'essence au collecteur est toujours négative.

Ainsi, avec ce dispositif, le phénomène est plus intense et plus régulier qu'avec le tube. On vérifie du reste qu'il s'agit bien d'une action inhérente à l'appareil, car en revidant l'essence par pompage du cylindre de Faraday tout d'abord déchargé, l'aiguille de l'électromètre ne se déplace presque pas, ce qui prouve que l'essence est devenue presque inactive par rapport au premier procédé d'investigation.

Dans une deuxième expérience, on isole le producteur et on le connecte à l'électromètre, après avoir séparé celui-ci du collecteur. En faisant passer le même volume d'essence fraîche dans le même temps, l'aiguille de l'électromètre est à nouveau violemment lancée hors de l'échelle aux premières passes, pour l'être moins vivement lorsqu'on multiplie le nombre des opérations. La charge apparue dans ces conditions est positive.

En rétablissant les premières connexions, et faisant varier légèrement le débit de l'essence, pour le même volume total, on constate que la charge apparaît plus lentement, mais que sa grandeur finale est à peu près indépendante du débit. Ceci indique que la charge produite par le passage du liquide est déterminée par son volume, et non par sa durée de passage, sous la réserve que la fuite de long de la veine liquide reste négligeable. Nous reprendrons ce dernier point de vue un peu plus loin.

Enfin, on compare directement l'efficacité du tube métallique et du nouveau producteur. Pour un même volume de la même essence, et à débit égal, on obtient à l'électromètre une déviation de 2 à 3 divisions par passage dans le tube (essence ayant déjà servi), alors que son passage dans le nouveau producteur envoie encore l'aiguille hors de l'échelle.

Troisième série d'expériences. — Elles sont destinées à préciser l'influence du débit liquide, en faisant varier celui-ci dans de larges limites.

On prend pour cela 200 cm³ d'essence, que l'on fait passer dans l'appareil en des temps variables. Voici des résultats obtenus :

Durées du passage.	Déviation à l'électromètre.
7 s.	L'aiguille sort de l'échelle.
15	115 divisions.
15	115 »
15	115 »
2 m.	35 »
12 s.	115 »
Plus de 7 m.	5 »
15 s.	110 »
7	L'aiguille sort de l'échelle.
7	115 divisions.
7	115 »

Ce tableau montre, d'abord que l'appareil a fonctionné de façon raisonnablement fidèle, ensuite que l'apport des charges devient faible lorsque la durée du passage s'accroît notablement. Cet effet correspond certainement au rôle croissant de la conduction par la veine liquide, à mesure qu'augmente le temps pendant lequel cette conduction agit.

Quatrième série d'expériences. — Cette série est relative à un effet désactivant qu'exercent sur l'essence certaines limailles métalliques. Comme il s'est montré inconstant, pour des raisons que je n'ai pas encore réussi à démêler complètement, je n'y insisterai pas outre mesure, et me bornerai à signaler les faits les plus typiques.

Voici comment se présente l'action des limailles. On fait passer 200 cm³ d'essence en 7 secondes dans le producteur II, ce qui donne une déviation de 120 divisions à l'électro-

mètre. La même essence, après avoir traversé une couche de limaille de bronze de quelques centimètres d'épaisseur, est filtrée grossièrement sur une peau de chamois. Envoyée dans l'appareil, on obtient une déviation exactement nulle à l'électromètre. Fait plus inattendu encore, en faisant passer alors de l'essence fraîche, l'électromètre ne dévie plus que d'une division.

La limaille de cuivre produit des résultats identiques. Mais, d'autres limailles ou poudres métalliques (zinc, magnésium, cuivre chimiquement pur, laiton, et même bronze d'une autre provenance) donnent des effets beaucoup plus faibles ou même nuls.

Ceci m'a fait penser à une impureté que la limaille active apporterait avec elle, et qui serait entraînée par l'essence. J'ai essayé, en conséquence, divers corps gras susceptibles de souiller une limaille métallique, mais sans résultats nets. Je cherchai alors à procéder de façon plus directe, et pus constater que l'essence rendue inactive par passage sur la première limaille de bronze, reste inactive après filtration sur papier et même après traitement au dialyseur, mais qu'elle redevient active par filtration sur porcelaine.

L'impureté entraînée par l'essence inactive est donc à l'état de très fins granules, puisqu'ils traversent la membrane d'un dialyseur, tout en se laissant arrêter par la porcelaine poreuse. Etant donné la provenance de cette impureté, l'on ne peut guère songer à autre chose qu'à des granules métalliques particulièrement ténus. Mais alors, pourquoi certaines limailles sont-elles sans action ?

Laissant provisoirement ce problème de côté, je me suis demandé par quel mécanisme l'essence ayant filtré sur de la limaille perdait son activité. Si l'on admet la présence de granules métalliques dans cette essence, il est logique de penser à un accroissement de conductivité du liquide, exagérant les fuites par la veine liquide, au cours du phénomène d'électrisation.

En faisant des essais comparatifs sommaires de conduction à travers une colonne d'essence fraîche et une colonne de mêmes dimensions d'essence rendue inactive par la limaille, cette manière de voir s'est trouvée confirmée : l'essence traitée à la limaille conduit environ 500 fois plus que l'essence pure. La filtration sur porcelaine restitue au liquide sa résistivité initiale ; enfin, l'essence passée sur une limaille qui ne la désactive pas est aussi isolante que l'essence pure.

Il semble donc bien que le rôle de la limaille soit de rendre l'essence relativement conductrice par cataphorèse vraisemblablement.

Mais, il n'y a pas à se dissimuler que deux faits restent inexplicables. Pourquoi deux poudres métalliques, qui *semblent* également divisées, n'agissent elles pas de la même façon ? D'où vient l'*empoisonnement* prolongé des appareils où a circulé de l'essence inactive ?

Cinquième série d'expériences. — Nous avons invoqué à plusieurs reprises le rôle des fuites à travers la veine liquide plus ou moins conductrice. Ce rôle est très probable, puisque, si la veine liquide conduit, elle connecte les régions du liquide à haut potentiel négatif qui se sont séparées du métal (liquide sorti du producteur) avec la terre, par l'intermédiaire du producteur. On peut le vérifier directement, en rendant le liquide conducteur, par dissolution de substances convenablement choisies.

C'est à une telle action que correspondent les résultats de quelques expériences faites à la demande de MM. Clément et Rivière, ingénieurs chimistes à Pantin, qui désiraient savoir si l'addition d'alcool au benzène pouvait rendre ce liquide inapte à se charger électriquement, et quelle était la proportion minima d'alcool à employer pour cela.

Les expériences ont porté sur du benzène cristallisable et de l'alcool éthylique à 95°, qui conduit bien l'électricité, est soluble dans le benzène, et rend conducteur ce liquide, isolant à l'état de pureté.

Les essais ont été effectués au moyen de mon producteur à limaille (*producteur III*), décrit plus loin. Les résultats en sont donc d'un poids tout particulier, en raison de la très grande sensibilité du dispositif pour mettre en évidence l'aptitude d'un liquide à se charger.

A 300 cm³ de benzène, j'ai ajouté progressivement l'alcool, à raison de 1 cm³ à chaque fois. A chaque addition d'alcool, je mesurais la charge produite par passage de la solution

dans le producteur à limaille. J'ai observé ainsi une diminution progressive de la charge, jusqu'à zéro exactement, pour 10 cm³ d'alcool.

Ainsi, l'addition de 1/30^e de son volume d'alcool au benzène rend celui-ci inapte à se charger, donc inoffensif au point de vue des dangers d'incendie par explosion d'origine électrique.

Il était indiqué de rechercher une action similaire sur l'essence. Malheureusement, l'alcool n'est pas soluble dans l'essence en toutes proportions, et l'on obtient dans ce cas un minimum petit, mais non nul, de déviation à l'électromètre, qui est atteint pour l'addition de 9 cm³ d'alcool à 300 cm³ d'essence. La déviation tombe alors d'une valeur non mesurable, parce que trop grande, à 5 divisions. Après quoi, de nouvelles quantités d'alcool ajoutées n'entrent plus en solution, mais se précipitent. Il faudrait donc rechercher un autre corps conducteur, et qui soit soluble dans l'essence, en la rendant elle-même conductrice.

Premières conclusions. — Les expériences précédentes permettent déjà de se faire une idée du mécanisme probable qui préside à l'électrisation des hydrocarbures liquides en mouvement par rapport à une paroi métallique.

Le phénomène initial est très certainement un phénomène d'électrisation de contact, analogue à la grandeur près à ce qui se produit au contact de deux métaux. Des charges équivalentes d'électricité positive et négative existent donc de part et d'autre de l'interface liquide-métal, avant tout déplacement. S'il y a mouvement, à mesure que de nouvelles quantités de liquide arrivent, elles sont le siège du même phénomène. La quantité d'électricité entraînée croît donc, à mesure que le volume écoulé augmente, à condition que le liquide soit, d'une part assez conducteur pour que la force électromotrice de contact puisse agir en un temps court sur le liquide ⁽¹⁾, d'autre part assez isolant pour que les charges portées par la veine liquide, après séparation du métal, ne puissent faire retour à celui-ci.

On peut donc conclure, en se plaçant dans deux cas limites :

1° Si l'un au moins des deux corps, par exemple le liquide, est très isolant, on n'obtiendra au collecteur que des charges insignifiantes, et d'ailleurs d'autant plus petites que le débit liquide sera plus grand.

2° Si les corps sont tous deux conducteurs, par exemple alcool ou eau s'écoulant dans un tube métallique, le phénomène d'électrisation de contact jouera à la perfection, mais on ne pourra à nouveau obtenir que de très faibles charges au collecteur, car les charges libérées feront rapidement retour au métal par la veine liquide; d'ailleurs, les charges entraînées seront d'autant plus importantes que le débit sera plus grand.

D'une façon plus générale, à un liquide de conductivité donnée correspondra un débit optimum; à un débit donné correspondra une conductivité optima.

Ces conclusions permettent de comprendre l'effet de fatigue du liquide, observé dans les premières expériences. L'électrisation de contact correspond vraisemblablement à une conduction à travers le liquide. Elle a donc les mêmes conséquences que l'application d'un champ électrique. Nous avons déjà constaté, et nous verrons plus loin en détail que l'essence et les liquides similaires sont légèrement conducteurs, et que l'application d'un champ électrique à ces liquides tend à faire disparaître leur faible conductivité. Ainsi, à une première passe va correspondre une forte électrisation par contact; elle sera beaucoup plus faible aux passes suivantes, parce que le liquide sera devenu trop isolant. C'est ce qui se passe dans le producteur I. L'effet est moins sensible dans le producteur II, car un résidu de conductivité du liquide pourra s'y montrer suffisant, en raison de la très faible épaisseur des couches liquides interposées entre les mailles du producteur.

Enfin, je rappelle que l'application directe d'un champ électrique au liquide suffit à diminuer notablement son activité.

Le rôle de l'alcool, et peut-être celui des limailles métalliques s'explique de son côté par un accroissement de la conductivité du liquide.

⁽¹⁾ Comme nous le verrons plus tard, il est vraisemblable que, dans les conditions usuelles, les charges apparues proviennent du liquide.

Autre conséquence. — Les considérations précédentes conduisent à penser qu'il y a intérêt à réaliser un producteur dans lequel :

1° L'intersurface liquide-métal soit aussi grande que possible, de façon à multiplier les effets de contact, pour un volume donné de liquide.

2° L'épaisseur de la couche liquide au contact du métal soit extrêmement réduite, afin de parer au mieux à l'accroissement de résistivité que subit le liquide au cours des premières passes.

Ces conditions se trouvaient déjà mieux remplies dans le producteur II que dans le producteur I. Pour améliorer encore le rendement, j'ai pensé à substituer dans le producteur de la fine limaille métallique ne désactivant pas l'essence à la toile métallique.

Description de l'appareil. — L'appareil construit sur ce principe est formé de deux récipients R, R' isolés, et communiquant entre eux par un tube isolant (verres et joints de caoutchouc). Le récipient R, que nous appelons le producteur III, est à demi rempli d'une fine ⁽¹⁾ limaille de laiton.

Le liquide est mu par une pompe P, il filtre à travers la limaille, et se rend dans le

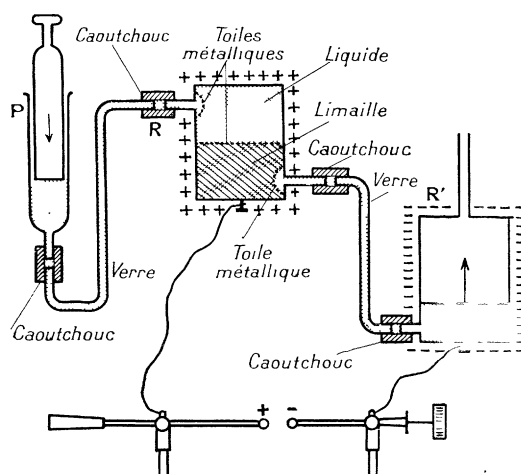


Fig. 3. — Dispositif du producteur III et de ses accessoires.

collecteur R'. A mesure que le liquide quitte R, il emporte avec lui des charges négatives, et libère sur R des charges positives équivalentes qui passent sur la surface externe de R.

Le liquide pénètre dans R', lui abandonne ses charges, qui passent à mesure à l'extérieur, tout au moins en grande partie, par conduction à travers le liquide. R et R' se trouvent ainsi portés à des potentiels respectivement positif et négatif, et par le jeu alternatif du piston, les charges s'accumulent sur R et sur R'.

Les charges obtenues de cette façon sont d'un ordre de grandeur tout à fait inattendu. L'électromètre et même l'électroscope sont devenus des instruments beaucoup trop sensibles, et l'on a du faire appel, pour une mesure approximative des différences de potentiel, à un micromètre à étincelles.

L'appareil fournit en effet des étincelles, dont la longueur ne paraît limitée que par les fuites à travers la colonne de liquide contenue dans le tube de communication entre R et R', et tenant à ce qu'inévitablement une certaine quantité de limaille se trouve entraînée dans ce tube : il sera certainement aisé d'améliorer l'appareil à ce point de vue.

Quoiqu'il en soit, ainsi que nous venons de le voir, le débit électrique de l'appareil est considérablement plus grand que celui des précédents, et en outre beaucoup plus constant, pour des conditions données de fonctionnement. L'effet de fatigue a pratiquement

(1) Grains de 0,1 mm de dimension moyenne.

disparu, et même, contrairement à toutes prévisions, les limailles qui, avec les autres dispositifs, désactivaient l'essence, peuvent être employées sans aucun inconvénient pour garnir le producteur : ce qui signifie que le débit est tel que les fuites à travers la colonne d'essence, rendue plus conductrice par la présence de fins granules de limaille, ne jouent plus ici qu'un rôle négligeable.

Au point de vue débit liquide, on constate qu'il y a une valeur optima qu'il ne faut pas dépasser.

En tenant compte des dimensions moyennes des grains de limaille, de leur nombre approximatif, et de la grandeur moyenne des interstices, on peut calculer sans difficultés l'ordre de grandeur des intersurfaces et de la vitesse relative. On obtient ce résultat que le système équivaut à celui formé par deux lames métalliques rectangulaires parallèles d'environ 2m^2 d'aire, séparées l'une de l'autre par un intervalle de 0,1 mm, et entre lesquelles l'essence circulerait avec la vitesse de 4 cm/s environ ⁽¹⁾.

Origine des charges. — Nous avons esquissé plus haut le mécanisme probable de l'électrisation des hydrocarbures liquides, et montré que la cause première est vraisemblablement une force électromotrice de contact ⁽²⁾.

Reste à savoir d'où viennent les charges apparues respectivement dans le liquide et sur le métal. Il est a priori malaisé de se prononcer sur ce point. Tout au plus convient-il d'examiner quelques hypothèses au moins plausibles, entre lesquelles l'expérience aura à décider.

1° On peut d'abord penser à une électrisation de contact analogue à celle qui se produit entre métaux, l'hydrocarbure jouant le rôle du métal électronégatif : le métal laisserait échapper des électrons dans le liquide, jusqu'à ce que la force électromotrice de contact se trouve équilibrée par le jeu des attractions électrostatiques entre les électrons libérés et la paroi positive.

Cette hypothèse implique celle d'un échange possible d'électrons entre un métal et un liquide isolant, mais cet échange entraîne à son tour comme conséquence la conduction métallique, dont les liquides isolants sont dépourvus par définition, au moins dans les conditions expérimentales actuellement utilisées : à moins de champ électrique très intense, un métal ne saurait céder d'électrons à la température ordinaire (sans un éclaircissement convenable) au milieu ambiant, vide, gaz ou liquide isolant.

Il semble donc que le mécanisme qui vient d'être esquissé ne soit à envisager que dans des conditions permettant à un champ électrostatique intense de s'établir.

2° On peut admettre que le passage des électrons du métal au liquide se fait par l'intermédiaire des molécules d'hydrocarbure : de temps à autre, une molécule capterait un électron au moment où elle vient choquer la paroi, et cela jusqu'à ce que se réalise un équilibre statistique correspondant à des vitesses égales de formation et de destruction des gros ions d'hydrocarbure. Si l'intensité du champ dû à la force électromotrice de contact est suffisante, on ne rencontre pas d'opposition de principe à cette manière de voir, mais elle aboutit à une conséquence vérifiable : le liquide devrait présenter une conductivité, faible en raison de la grosseur des ions formés, donc de leur petite mobilité, mais constante.

3° Enfin, il se pourrait que l'essence et les liquides similaires soient susceptibles d'ioniser les traces d'impuretés dissoutes. Je sais que cette conception rattachant les liquides isolants à des électrolytes n'a rencontré jusqu'à présent qu'un médiocre succès, mais il n'est pas interdit de la retenir au point de vue qui nous occupe, et qui est fort particulier. Dans ce cas le liquide contiendrait des ions des deux signes portant au total des charges équivalentes. Au contact du métal, les ions positifs viendraient emprunter à celui-ci des électrons, et se trouveraient de ce fait neutralisés ; resteraient les ions négatifs qui, attirés par la paroi positive, formeraient avec elle la couche double habituelle. En raison de l'agitation moléculaire,

⁽¹⁾ Pour les détails de ce calcul, voir L. BRUNINGHAUS, *Annales de l'Office National des Combustibles Liquides*, 2 (1927), 507.

⁽²⁾ L'électrisation par frottement paraît relever d'un mécanisme analogue.

cependant, les ions négatifs resteraient répartis dans une couche liquide d'une certaine épaisseur, contiguë à la paroi, de sorte que par écoulement du liquide une certaine proportion d'ions négatifs se trouverait entraînée. On aurait ainsi à la sortie une veine liquide négative, le métal débitant à mesure des quantités équivalentes d'électricité positive.

Ce point de vue implique une conduction du liquide, petite si les ions sont rares, mais présentant ce caractère probable de décroître avec le temps d'application du champ, puisque les ions porteurs des charges en mouvement vont se trouver progressivement drainés aux électrodes, donc éliminés de façon peut-être définitive.

Il est à noter que cette explication cadrerait bien avec l'existence de l'effet de fatigue du liquide que nous avons constaté lorsque l'essence s'écoule dans un tube.

Elle ne semble au contraire pas valable dans le cas où l'essence filtre à travers une couche de limaille métallique, et dans lequel la même essence peut produire des charges sans diminution de son activité.

Il semblerait donc que deux hypothèses différentes doivent être envisagées, selon que le liquide qui se charge est réparti en volume ou en surface, c'est-à-dire en couche épaisse ou mince.

II. LA CONDUCTION DE L'ÉLECTRICITÉ PAR LES HYDROCARBURES LIQUIDES.

INTRODUCTION.

Généralités. — La première partie de ce travail nous a montré la connexion étroite existant entre l'électrisation des liquides et leur conductivité. Nous avons vu d'abord qu'il ne peut y avoir électrisation de contact que si les corps en présence sont plus ou moins conducteurs, mais que celle-ci n'est observable par écoulement d'un liquide au contact d'un métal, que si la conductivité du liquide est petite.

De plus, et surtout, le mécanisme de l'électrisation de contact des liquides isolants ne peut être précisé que par la connaissance de la façon dont ces liquides conduisent l'électricité.

Donc, outre l'intérêt que présente en soi cette question, j'ai été tout naturellement conduit à l'étudier dans le but d'élucider plus complètement celle de l'électrisation.

Le problème, à vrai dire, n'est pas nouveau, mais il ne me paraît pas avoir été traité jusqu'à présent sous une forme qui permette d'apporter les éclaircissements désirables au mécanisme de l'électrisation de contact, que j'avais plus spécialement en vue.

En particulier, il fallait être à même de suivre pas à pas la marche de la conduction en fonction du temps, puisque l'un des buts principaux était d'en observer les variations, ainsi qu'il ressort du dernier paragraphe de la première partie de ce travail.

La méthode de la perte de charge d'un condensateur dont la lame diélectrique est constituée par l'isolant à étudier, méthode d'ordinaire employée dans des recherches de cette sorte, ne pouvait donc servir, puisqu'elle ne donne qu'un effet d'ensemble de la conduction pendant un temps donné, et en laisse les particularités inaccessibles.

Je me suis donc adressé à la méthode, moins sensible, mais préférable dans le cas présent, de mesure directe, au galvanomètre, du courant électrique traversant le liquide. Me proposant d'opérer sur des couches, soit très étendues, soit très minces, j'avais du reste l'espoir de compenser une sensibilité moindre de l'appareillage par l'existence d'une plus grande conductance.

Méthode de mesure. — Le principe de la méthode est donc extrêmement simple : elle consiste à mettre en série l'électromoteur, le film liquide et le galvanomètre. Mais, lorsqu'on procède ainsi, sans précautions spéciales, on se butte à des difficultés qui se traduisent par des incertitudes de lecture inacceptables, et tiennent à la sensibilité inévitablement grande du galvanomètre : le moindre courant parasite dépasse aisément celui, très faible, qu'il s'agit de mesurer.

Après divers tâtonnements, l'on s'est arrêté au montage que représente le schéma ci-contre (fig. 5). A et B sont les pôles du système électromoteur, batterie d'accumulateurs ou

potentiomètre. C est ce que nous appellerons dorénavant *la cellule*, c'est-à-dire le système formé par le film liquide en expérience et les électrodes plus ou moins voisines entre lesquelles il est compris ; D est le dispositif de commutation, dont le rôle est de faire passer le courant dans la cellule dans le sens des flèches ou en sens inverse, selon l'établissement des connexions entre a, b, c et d ; G est le galvanomètre, muni de trois shunts S_1, S_2, S_3 ayant en général respectivement 20 000 ; 20 et 1 Ω ; en régime normal, S_1 est seul branché ; si le courant devient trop intense, on tranche S_2 ou même S_3 .

J'ai été conduit, par tâtonnements successifs, à établir les connexions très soigneusement. On remarquera d'abord, sur la figure, que le galvanomètre est placé sur le circuit *après* la cellule, par rapport au sens de passage du courant. En effet, en raison de la très grande résistance de la cellule, la presque totalité de la chute de potentiel a lieu à travers

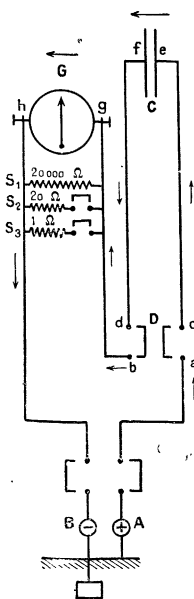


Fig. 4. — Schéma du montage pour l'étude de la conduction des films de liquide isolant.

celle-ci, de sorte que l'électrode de sortie, telle que f si le courant passe dans le sens des flèches, est presque au même potentiel que B : il en résulte qu'un défaut d'isolement des fils de connexion situés entre f et B, ne saurait se traduire que par une fuite en dehors du galvanomètre qui ne soit qu'une faible fraction du courant issu de la cellule, et que, si l'isolement est assez soigné, la lecture au galvanomètre ne sera entachée de ce fait que d'une erreur par défaut absolument négligeable. Les fuites importantes ne peuvent avoir lieu qu'entre le système Ace, qui est au potentiel le plus élevé, et le sol, et par conséquent le pôle B, maintenu en relation constante avec le sol. Si le galvanomètre était inséré entre c et e, une partie de ces fuites se traduirait par un courant traversant le galvanomètre, et j'ai constaté que, dans ces conditions, même avec l'isolement le plus soigné, le courant de fuite pouvait dépasser celui qu'il s'agissait de mesurer. Comme d'ailleurs ce courant de fuite se montre essentiellement variable ⁽¹⁾, il ne peut en aucune façon en être tenu compte avec quelque certitude. On a veillé d'autre part à ce que l'isolement des diverses parties du circuit soit aussi parfait que possible. Dans toutes les mesures, la cellule repose invaria-

⁽¹⁾ Il diminue d'ordinaire en fonction du temps, à partir du moment où les connexions sont établies, pour reprendre à peu près sa valeur initiale au repos.

blement sur une ou plusieurs cales de paraffine; les fils de connexion sont tendus dans l'air, sans contact avec quoi que ce soit d'autre que leurs bornes d'attache, et pour les plus longs, c'est-à-dire ce et df, avec un support isolateur de paraffine à chaque bout; le commutateur D est formé de deux blocs d'ébonite bien isolante, percés chacun de deux petites cavités, a et b pour le premier, c et d pour le second, dans lesquelles on a introduit une goutte de mercure, les connexions étant établies au moyen de ponts métalliques formés de gros fil isolé; ces blocs reposent sur une plaque de paraffine. Les bornes du galvanomètre sont portées par le socle en ébonite supportant l'instrument, de sorte que son isolement est satisfaisant, sans autre précaution. Le shunt S_1 est porté par de petits blocs d'ébonite; S_2 et S_3 reposent sur des plaques de paraffine.

Le circuit ainsi monté fonctionne sans donner lieu à aucun ennui. En particulier, lorsque la cellule est vide, le zéro du galvanomètre ne subit *aucun* déplacement, ni au moment du branchement de la batterie d'accumulateurs 110 volts sur le circuit, ni au moment de l'établissement du pont bd, ni au moment où l'on place à son tour le pont ac, conditions qui n'étaient pas remplies avec des montages moins soignés tout d'abord utilisés. Ce résultat montre que, s'il passe inévitablement un courant de fuite entre les bornes A et B de la batterie, il n'en passe aucun qui soit décelable entre A et b, ni entre a ou c et b ou d, car ces courants de fuite traverseraient tous le galvanomètre, et seraient respectivement accusés par lui au moment de la connexion de la batterie, et aux instants d'établissement des ponts bd, puis ac.

Si j'insiste plus qu'il ne semblerait nécessaire sur cette description un peu fastidieuse des précautions prises, c'est qu'elle me semble en réalité fondamentale. En effet, si le montage est défectueux, on croira étudier ce qui se passe dans la cellule, alors que l'on ne fera qu'enregistrer la loi de variation du courant de fuite par les supports, qui peut masquer complètement les phénomènes souvent très petits dont la cellule est le siège.

Le galvanomètre est du type courant, à cadre mobile, de Carpentier. Sa sensibilité est de 1 mm de déplacement du spot sur l'échelle pour un courant de 10^{-11} à 11^{-10} , ampère avec le shunt de 20 000 Ω , fournissant l'amortissement convenable pour une mise rapide à la position d'équilibre. Sa résistance est de 1000 Ω environ.

Afin de pouvoir faire varier avec une continuité suffisante la différence de potentiel appliquée à la cellule, on a en général employé une boîte de résistance de 11 000 Ω , montée en potentiomètre, en relation avec la batterie d'accumulateurs de 110 volts.

Expériences. — Au cours de ces expériences, en dehors des difficultés de montage, résolues ainsi qu'il vient d'être expliqué, se sont présentées d'autres difficultés, considérables, tenant à la nature même des phénomènes, et que j'ai été assez long à débrouiller complètement. Un exposé qui suivrait pas à pas le détail des faits observés serait, pour cette raison, fort laborieux et à peu près inintelligible. Je me trouve donc conduit, afin d'éclaircir la situation, à établir dès maintenant un classement des faits, et à les décrire dans un ordre plus logique que celui suivant lequel ils se sont présentés en réalité.

En effet, en faisant passer le courant dans un hydrocarbure liquide, et en laissant de côté le régime disruptif, trois régimes se montrent possibles, et il leur arrive de s'enchevêtrer, sans cause apparente, de façon souvent irrégulière, de sorte que, avant d'avoir reconnu cette complexité, il m'est arrivé de croire assister à l'évolution naturelle de l'un de ces régimes de conduction électrique, alors qu'il y avait en réalité mélange de celui-ci avec un autre. Ce n'est qu'après la répétition des mêmes expériences à de nombreuses reprises que j'ai pu isoler l'un de l'autre les trois régimes en question.

Ceux-ci peuvent être désignés de la façon suivante :

- A. Régime isolant stable.
 - B. Régime semi-conducteur instable.
 - C. Régime conducteur.
- Nous les étudierons successivement.

A. — RÉGIME ISOLANT STABLE.

Ce régime est caractérisé par les énormes résistivités, de l'ordre de $10^{20} \Omega \text{ cm}$, qui sont d'ordinaire attribuées aux hydrocarbures. Il s'observe le plus facilement dans le cas de champs faibles, et surtout avec des lames liquides relativement épaisses. Le polissage des électrodes a pour effet d'étendre ses limites vers les champs plus intenses, de même d'ailleurs qu'il recule le point d'apparition du régime disruptif, de sorte que, pour avoir un phénomène plus pur, je me suis efforcé d'opérer avec des électrodes soigneusement polies.

Premières expériences. — L'objectif initial de ces expériences était de voir comment varie l'intensité du courant en fonction du temps, pour une différence de potentiel appliquée invariable. Il est clair qu'une réponse nette ne peut être donnée à cette question qu'en régime isolant stable.

Le liquide, essence minérale ou huile de vaseline, est compris entre deux plaques carrées horizontales de glace argentée, les deux couches d'argent en regard servant d'électrodes. Les portions utiles des électrodes sont des rectangles de $50 \times 51 \text{ cm}$ de côtés. Elles sont maintenues à une distance de 0,48 mm l'une de l'autre, grâce à l'interposition de petites cales de mica, disposées aux quatre sommets des électrodes. Le système repose dans une cuvette plate de porcelaine contenant l'essence, et le tout est recouvert par une lame de verre. Ce dispositif sera appelé la cellule A.

Plusieurs expériences préliminaires ont fourni des résultats parfaitement concordants : laissant constante la différence de potentiel appliquée, le courant diminue, d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement, suivant une loi d'allure hyperbolique ; la chute initiale est d'ailleurs d'autant plus rapide que le champ appliqué est plus intense.

Pour préciser, et décider si le courant tend vers une limite finie, ou au contraire nulle, je fis l'expérience définitive suivante. Le liquide est de l'huile de vaseline purifiée. On applique à la cellule A une différence de potentiel de 110 volts, le galvanomètre étant shunté par $1\,000 \Omega$. Au moment de la fermeture, le spot dévie de 200 mm ; puis, presque aussitôt, le courant commence à diminuer. On note alors les déviations du galvanomètre, que je traduirai en intensités, en raison des changements successifs de shunt au cours des mesures. Le tableau suivant contient ces résultats obtenus.

TEMPS (minutes).	INTENSITÉS (10^{-9} ampère).	TEMPS (minutes).	INTENSITÉS (10^{-9} ampère.)	TEMPS (heures).	INTENSITÉS (10^{-9} ampère).
0	220	40	39	92	5
1	193	50	36	93	4
2	160	60	32	94	3
3	141	90	28	95	3
4	121	120	28		
5	108			97	3
6	98				
7	92				
8	89			168	0,05
9	84				
10	79				
20	58				
30	42				

La courbe de la figure 5 représente la variation du courant pendant les 120 premières minutes. Son allure est caractéristique du régime isolant stable des hydrocarbures ; l'essence minérale fournit des courbes de même forme. Les résultats obtenus jusqu'à 168 heures ne se laisseraient pas représenter graphiquement avec précision ; ils montrent du moins que, lorsqu'on prolonge indéfiniment la durée de passage du courant, son intensité diminue indéfiniment, et qu'il n'y a donc pas de conductivité résiduelle.

On s'est demandé si, abandonnant la cellule à elle-même pendant un temps assez long, dans l'état actuel extrêmement isolant du liquide, sa conductivité initiale pourrait réapparaître.

L'essai dura un mois, au bout duquel l'intensité du courant est passée, sous 110 volts, de 5.10^{-11} ampère à 90.10^{-14} ampères alors que l'huile dans son état initial se laissait traverser, sous 110 volts, par un courant de $22\,000.10^{-11}$ ampère.

La conductivité du liquide ne réapparaît donc qu'avec une extrême lenteur.

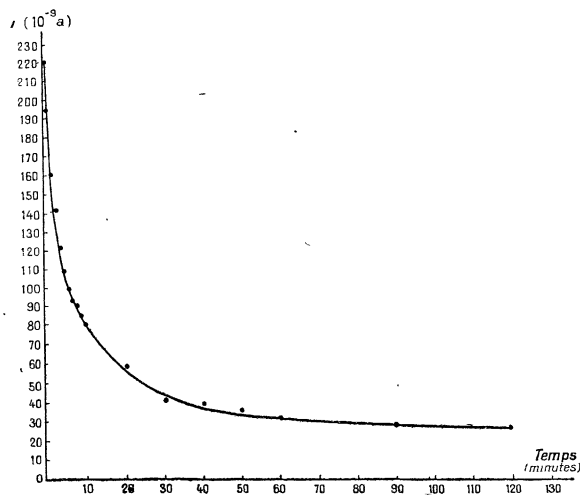


Fig. 5. — Variation de l'intensité du courant en fonction du temps, dans un film d'huile de vaseline.

Conclusions. — Ces expériences conduisent aux conclusions suivantes :

1° Lorsqu'on applique à un hydrocarbure liquide un champ invariable d'intensité modérée, il débite un courant dont l'intensité varie suivant une loi d'allure hyperbolique.

2° Ce courant paraît tendre vers zéro, ou tout au moins vers une limite trop faible pour pouvoir être décelée : la densité de courant limite de la dernière expérience, après 168 heures d'application du champ était, sous 110 volts, égale à

$$\epsilon = \frac{5.10^{-11}}{50 \times 51} \neq 2.10^{-14} \text{ amp./cm}^2.$$

3° Lorsqu'on accroît le champ appliqué, l'évolution du liquide reste la même, mais en un temps d'autant plus court que le champ appliqué est plus intense.

4° La modification apportée au liquide par passage du courant pendant un certain temps semble définitive. En présence de l'atmosphère, toutefois, la conductibilité du liquide réapparaît très lentement.

Expériences sur le rôle possible de l'eau. — J'ai pensé que le lent retour de la conductibilité de l'huile abandonnée à elle-même pouvait être rapproché du fait que l'on opérait en présence de l'atmosphère et j'ai admis que l'agent actif en devait être la vapeur d'eau.

Afin d'élucider ce point, j'ai constrict une cellule de dimensions plus maniables que la précédente, et dans laquelle la petitesse des électrodes devait se trouver dans une certaine mesure compensée par leur très faible distance : ce sera la cellule C ⁽¹⁾, dont voici la description.

Les deux électrodes sont constituées par deux disques métalliques d'environ 35 mm de diamètre, l'un E₁ en laiton, l'autre E₂ en acier (miroir d'acier). Les deux faces en regard sont planes et polies. Elles sont séparées l'une de l'autre par trois cales de mica de même épais-

(1) Je ne décrirai pas ici une cellule B, qui m'a également servi au cours des premières expériences.

seur. Le système repose sur une plaque de laiton L fixée à une tige T du même métal. Saisissant la tige T à la main, on peut facilement immerger le tout dans le liquide à étudier, qui vient alors remplir l'intervalle compris entre les électrodes. Le liquide est contenu dans un verre de Bohême, reposant lui-même sur un épais bloc de paraffine.

On a étudié avec ce dispositif le benzène cristallisable, l'essence minérale et l'huile de vaseline, avec des résultats tout à fait similaires. C'est pourquoi je me bornerai à décrire l'expérience la plus typique et la plus nette faite avec l'huile de vaseline.

L'épaisseur de la couche liquide est égale à 0,03 mm. On vérifie que la conduction par

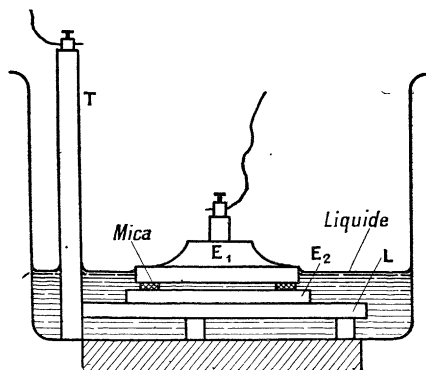


Fig. 6. — Disposition de la cellule C.

par les cales de mica, autrement dit la conduction de la cellule sans liquide, est trop faible pour pouvoir être décelée. Les électrodes sont soigneusement polies, afin d'éviter l'apparition du régime disruptif, qui était à craindre en raison de la faible distance des électrodes. L'huile est desséchée par chauffage à 110-130° pendant 2 heures, introduite dans la cellule, et le tout est placé sous une cloche bien étanche, en présence d'anhydride phosphorique ⁽¹⁾.

On applique à la cellule ainsi préparée une différence de potentiel de 6 volts (accumulateurs). Aux premiers instants, courant relativement intense : la déviation du galvanomètre est de 20 mm, avec le shunt de 1 Ω . Après quelques seconde, la déviation devient nulle. Le caractère erratique de cette première déviation, suivie d'un retour au zéro sont, ainsi que nous le verrons, les signes d'une poussée de régime semi-conducteur. Après que le courant s'est annulé, on assiste à une longue suite d'impulsions erratiques du spot, ayant toutes le sens du champ appliqué, et qui ont été décrites dans leur détail ailleurs ⁽²⁾. Le phénomène se retrouve à plusieurs jours d'intervalle, chaque fois que l'on applique le champ. Mais, leurs minima correspondent en général à une déviation nulle, ce qui indique que le courant de régime stable est nul, mais qu'il s'y superpose un régime instable persistant : nous verrons que le fait est fréquent.

La cellule est alors abandonnée à elle-même pendant trois mois, toujours en présence de l'anhydride phosphorique. En lui appliquant à nouveau, au bout de cette longue période, la même différence de potentiel de 6 volts, on constate que, à part de grandes impulsions initiales du spot à la fermeture du courant, et des impulsions erratiques plus ou moins importantes en cours de mesure, le courant est exactement nul lorsque le spot est stable. Cette constatation se vérifie encore au cours d'essais fait de temps à autre pendant plusieurs semaines consécutives. La stabilité du spot au zéro est parfaitement nette : le

⁽¹⁾ On a vérifié au préalable que, en l'absence d'anhydride phosphorique et la cellule étant vide, le courant de fuite est exactement nul. Les effets que nous allons décrire sont donc indépendants d'une conduction quelconque par les supports et par les isolateurs en contact avec le circuit.

⁽²⁾ L. BRÜNINGHAUS, *R. G. E.*, t. 26 (1929), pp. 787, 831 et 871.

spot reste très bien immobile au zéro pendant une heure par exemple, le circuit étant fermé.

En définitive, nous nous trouvons en présence d'un liquide complètement isolant, en régime stable.

On substitue alors, sous la cloche, du carbonate de sodium à 10 molécules d'eau à l'anhydride phosphorique, de façon à y faire régner une pression de vapeur d'eau égale à la pression de dissociation de cet hydrate, à la température ordinaire. Pour laisser à cette vapeur d'eau le temps de diffuser dans le liquide, et en particulier vers le mince film contenu entre les électrodes, on attend une semaine, ce qui du reste est certainement insuffisant pour que l'eau ait acquis uniformément dans le film sa concentration d'équilibre, Quoiqu'il en soit, au bout de ce temps, on observe sous 6 volts une déviation de 4 mm, qui s'annule en 2 minutes environ, pour reprendre sa valeur initiale, si l'on attend un certain temps, par exemple 20 minutes, en circuit ouvert.

Ce résultat vérifie bien le rôle de la vapeur d'eau; une trace d'eau certainement infime suffit à restituer au liquide une conductivité observable. L'annulation de la déviation correspond à l'élimination de cette trace d'eau par le jeu de la conduction; le rétablissement de la déviation par repos du liquide en circuit ouvert est corrélatif d'un retour au film de l'eau contenu dans les couches liquides qui l'entourent.

Afin de pouvoir prolonger l'expérience dans un domaine de potentiels plus étendu, on a substitué le potentiomètre à la batterie d'accumulateurs, tout en conservant le même liquide, la même cellule et la même distance des électrodes. Celles-ci avaient été simplement repolies, de façon à leur permettre de supporter de plus grandes différences de potentiel sans décharge disruptive. D'autre part, on avait renouvelé le carbonate de sodium sous la cloche.

Comme précédemment, je laisse provisoirement de côté les effets de l'apparition du régime instable, pour ne mentionner ici que les indications du galvanomètre lorsque le spot est bien fixe. La déviation permanente se montre dès lors égale à 10 mm sous 110 volts, avec le shunt de 20 000 Ω .

On remplace alors sous la cloche le carbonate de sodium par de l'eau. Au bout d'une semaine, on observe sous 110 volts une déviation stable de 91 mm, toujours avec le shunt de 20 000 Ω .

Au bout d'une nouvelle semaine d'exposition de la cellule à la vapeur d'eau saturante, on note quelques déviations stables δ sous diverses différences de potentiel $V_A - V_B$.

$V_A - V_B$ (volts)	0,2	0,4	0,5	0,6	0,65	0,8	1	1,1	1,2	2	9	20	29
δ (mm)	0 à 1	2	2,5	3	3,5	3,5	4,5	5	6	8	26 → 10	26 → 6,5 (en 30 m)	13.
													suivie de lente diminution.

Avec de plus hauts potentiels, le régime instable se mêle trop complètement au régime stable pour permettre des lectures ayant une signification précise.

On coupe alors, et l'on refait au bout de quelques instants, après avoir constaté que le régime instable a disparu, une nouvelle suite d'observations, pour tâcher d'atteindre des potentiels plus élevés.

$V_A - V_B$ (volts)	3,3	9	13	17	24	30	34	40	42
δ (mm)	1	2	2,5	3	4	5	6	6,5	8

puis le régime instable s'établit.

Ces lectures sont notablement inférieures aux précédentes. Le fait est parfaitement normal, si l'on se rappelle (premières expériences) que la résistance stable des hydrocarbures liquides croît à mesure que l'on prolonge la durée de passage du courant. C'est ce qui ressort notamment des précédentes lectures : à 9 volts, la déviation était passée en peu de temps de 26 à 10 mm; à 20 volts, elle était tombée, plus lentement (30 minutes), de 26 à

6,5 mm; à 29 volts, elle diminuait, plus lentement encore, à partir de 13 mm. L'allure hyperbolique du phénomène se retrouve.

A vrai dire, nous sommes en présence de vapeur saturante, mais il est tout à fait probable que le retour de l'eau au film par diffusion est beaucoup trop lent pour compenser son élimination, qui est, à coup sûr, provoquée par la conduction.

Trois jours après, on fit une nouvelle série de mesures, dans les mêmes conditions, sur le film, resté naturellement en présence de la vapeur d'eau saturante. Chaque nombre du tableau ci-dessous donne la valeur *initiale* de la déviation observée, à partir de laquelle le courant diminue lentement, ainsi que nous venons de le faire remarquer.

$V_A - V_B$ (volts).	δ (mm).	$V_A - V_B$ (volts).	δ (mm).	$V_A - V_B$ (volts).	δ (mm).
1	1,5	19	20,5	37	22
1,5	3,5	20	21,5	38	21
2	5	21	22	39	22
3,5	6	22	22	40	22
4	7,5	23	23	42	22,5
5	8,5	24	grande	44	23
5,5	10		impulsion.	46	26,5
6	11,5	25	24	48	29
8,5	14,5	26	23,5	50	29
9	20	27	22,5	52	28
10	20	28	22,5	54	29
11	29	29	22	56	grande
12	26	30	impulsions	58	impulsion.
13	23	31	erratiques.		29,5
14	21	32	22,5	60	grande
15	20	33	24,5		impulsion.
16	20	34	22	70	30
17	21	35	22	80	36
18	21	36	22,5	110	52?

La dernière lecture est sujette à caution, car accompagnée de déplacements erratiques du spot, après lesquels le courant diminue lentement.

Ce tableau montre d'abord des déviations notablement plus grandes que celles du tableau précédent, ce qui indique qu'en présence de la vapeur d'eau saturante le liquide reprend assez rapidement sa conductivité, alors qu'à l'air libre (beaucoup moins humide), ainsi que nous l'avons vu (premières expériences, fin) le retour de la conductivité est considérablement plus lent, et qu'il ne se produit pas du tout en présence d'une atmosphère sèche. Par exemple, pour 9 volts, on a $\delta = 20$ mm, alors que trois jours avant, 9 volts donnaient seulement $\delta = 2$ mm.

Il montre en second lieu que le courant est très loin de croître proportionnellement à la différence de potentiel appliquée. A mesure que l'expérience se prolonge, le liquide se modifie de plus en plus, comme nous l'avons déjà constaté à plusieurs reprises, dans le sens de l'accroissement de sa résistivité, de sorte que l'effet de l'augmentation du champ est de moins en moins sensible, et qu'il dépend du reste de la durée de chaque lecture et de l'intervalle de temps qui sépare les lectures successives; ce qui d'autre part explique les irrégularités de variation des déviations, tenant principalement à ce que ces durées et ces intervalles variaient inévitablement un peu d'une mesure à l'autre.

L'effet du prolongement de l'expérience est rendu particulièrement net par l'essai suivant: aussitôt les mesures terminées, je suis revenu au potentiel de 10 volts. J'ai obtenu une déviation de 2,5 mm, au lieu des 20 mm observés au cours des mesures.

Pour corroborer l'effet de la dessiccation, j'ai alors à nouveau desséché l'atmosphère de la cloche, en y remplaçant un flacon d'anhydride phosphorique. J'ai laissé s'écouler 18 jours en présence de ce corps. Au bout de ce temps, l'anhydride phosphorique est retrouvé à l'état pâteux, ce qui prouve que l'atmosphère de la cloche ne saurait être considérée comme

complètement desséchée. Cependant, il est non moins clair qu'elle est maintenant considérablement plus sèche qu'auparavant.

En établissant la différence de potentiel, on constate que le courant de régime stable est devenu exactement nul sous tous les potentiels, jusqu'à 110 volts inclus. En définitive, l'huile est devenue complètement isolante en régime stable, en présence d'une atmosphère, sinon sèche, du moins dans un état de dessiccation avancée.

Pour poursuivre l'expérience, on renouvelle alors l'anhydride phosphorique, on laisse s'écouler trois jours, et l'on reprend les observations. Il est certain qu'au bout de ce temps, en raison de la lenteur de diffusion des très faibles traces d'eau pouvant rester dans le film liquide, l'on ne doit pas s'attendre à une modification de la conductivité stable du liquide, si celle-ci est sous la dépendance de l'eau y-contenue. Il s'agit bien plutôt de vérifier que l'atmosphère avait bien été pratiquement desséchée antérieurement, et que la fermeture de la cloche était bien étanche vis-à-vis d'un apport de vapeur d'eau de l'extérieur. Or, au bout de trois jours, l'anhydride phosphorique est resté sec. On vérifie toutefois, chemin faisant, l'état isolant du liquide : en régime stable, le spot continue à indiquer une déviation nulle. La situation est restée inchangée plusieurs jours (deux semaines environ), puis un mois, puis un mois et demi après, en ce qui concerne tout à la fois l'état bien sec de l'anhydride phosphorique et l'état isolant de l'huile. L'expérience est alors arrêtée.

Les conclusions à tirer de cette suite d'expériences s'imposent de la façon la plus nette :

1° *L'état stable des hydrocarbures liquides secs étudiés est hautement isolant.*

2° *La très faible conductivité de ces liquides à l'état normal est liée à la présence de traces de vapeur d'eau dissoute dans le liquide.*

3° *Le passage du courant a pour effet d'éliminer cette eau dissoute.*

Ces conclusions ne sont naturellement valables que par rapport au procédé d'investigation utilisé, c'est-à-dire pour des courants de densité supérieure ou au moins égale à 10^{-12} amp./cm² environ. Elles ne s'étendent pas forcément à des courants plus faibles, qui sont en dehors du champ de nos instruments d'observation.

Il est à présumer qu'elles sont valables pour les autres hydrocarbures liquides.

B. — RÉGIME SEMI-CONDUCTEUR INSTABLE.

Le régime instable peut apparaître dans deux cas différents :

1° *À la fermeture du courant,*

2° *En faisant croître le champ, ou sans cause apparente.*

1° La fermeture du courant constitue, surtout si le champ appliqué est notable, une perturbation qui s'accompagne quelquefois d'une poussée de régime semi-conducteur instable : brusque lancement du spot à une grande distance sur l'échelle, ou même hors de l'échelle, et dans le sens du champ appliqué. Il est des cas où elle se discerne mal du début du régime stable, qui, avec un liquide vierge, est *relativement* conducteur. Il en est d'autres, au contraire, où la violence de lancement du spot, la grandeur de l'impulsion et le retour rapide vers le zéro sont tout à fait caractéristiques. Les expériences précédemment décrites ont fréquemment donné lieu à des manifestations de ce genre.

L'examen de ces cas permet de conclure que *le régime instable provoqué par fermeture du courant est en général très fugitif, qu'il se produit tout aussi bien dans le liquide sec que dans le liquide saturé d'eau, qu'il ne relève donc en rien de la présence de l'eau dans le liquide, qu'il est enfin attribuable à une toute autre cause que la faible conduction étudiée plus haut.*

2° Plus énigmatiques encore sont ces nombreuses manifestations d'instabilité qui se produisent au cours des mesures, soit lorsqu'on fait croître le champ appliqué, soit même sans aucune espèce de cause apparente, qui parfois disparaissent aussitôt pour laisser reprendre aux mesures leur cours normal, d'autres fois, persistent pendant des heures, et rendent toute mesure du régime stable complètement impossible.

On a pu constater, sur de nombreux exemples, dont quelques-uns figurent dans les tableaux précédents que *le régime instable s'établit alors de préférence lorsque le champ appliqué est intense*, bien qu'il y ait à cela des exceptions; qu'il n'est pas lié à la présence de l'eau dans le liquide; que son mécanisme est certainement très différent de celui de la conduction en régime stable.

On s'est assuré, naturellement, que le phénomène est bien réel, et qu'il ne s'agit pas de déplacements erratiques du zéro du galvanomètre, qui se produisent si facilement avec un galvanomètre mal suspendu ou mal réglé.

Avant chaque mesure, on avait toujours soin de s'assurer de la fixité du zéro du galvanomètre, ou tout au moins de l'extrême lenteur et de la continuité de ses déplacements, provoqués comme on sait, par effet thermoélectrique sur un circuit forcément hétérogène, lorsque la température du local varie. On a vérifié également que, pour un faible courant constant, les indications de l'instrument restaient invariables.

Je ne crois donc pas que l'on puisse imputer ici quelque défaut de fonctionnement des instruments. Mais on pourrait penser à l'interposition d'une petite parcelle de métal qui, voyageant librement entre les électrodes, s'orienterait différemment selon la grandeur du champ appliqué, ou sous l'effet des courants de convection. Je considère une telle éventualité comme très improbable, étant donné les soins apportés au polissage et au nettoyage des électrodes, et que l'effet le plus fréquent de la présence d'une parcelle de métal serait la mise en court-circuit de la cellule, alors que ce que l'on observe en réalité exclut toute idée de continuité métallique.

On pourrait évidemment penser aux déplacements d'une particule non métallique, telle qu'un petit morceau de fibre végétale (papier ou autre). Mais il a été montré récemment ⁽¹⁾ que ces fibres conduisent dans la mesure où elles contiennent de l'eau : en ce cas, le régime instable devrait disparaître, ou tout au moins être très atténué, lorsqu'on opère dans un liquide sec : ce qui n'est pas.

Au reste, on opérait avec un liquide parfaitement limpide : et nous verrons plus loin que la filtration du liquide sur porcelaine ne fait pas non plus disparaître le régime instable.

En définitive, *le régime semi-conducteur instable doit être considéré comme une propriété particulière aux liquides étudiés*. Nous verrons qu'elle constitue une sorte de préparation à l'apparition du régime conducteur.

Cette conclusion est d'ailleurs conforme à de récentes observations dont je n'ai eu connaissance qu'après mes propres expériences. Il s'agit d'un travail de Watson et Menon ⁽²⁾, relatif à la conduction électrique des minces films d'huile. On y étudie une huile lourde de paraffine très isolante, et l'on trouve qu'il y a une épaisseur critique de 10 μ pour laquelle la rigidité diélectrique du liquide tombe très brusquement, la rupture se produisant en deux étapes. La première période de la rupture est, dans presque tous les cas, un état partiellement conducteur, où la résistance est comprise entre 10 000 Ω et quelques mégohms. *La conduction est fréquemment d'une nature intermittente*. Elle se montre parfois stable, surtout pour les courants intenses. *La résistance du film diminue alors lorsque l'intensité du courant croît*.

Ces observations sont en accord au moins qualitatif avec les précédentes et avec celles qui seront décrites plus loin au sujet du régime conducteur.

C. — RÉGIME CONDUCTEUR.

Essais préliminaires. — L'idée des expériences que je vais maintenant décrire émanait en principe simplement du désir de contrôler la réalité de l'état semi-conducteur instable, dont il vient d'être traité. Nous allons voir qu'elles ont, non seulement vérifié l'existence de cet état semi-conducteur instable mais en outre conduit à la découverte plus inattendue encore, d'un état de conductivité comparable à celle des métaux.

⁽¹⁾ E.-S. MURPHY et A.-C. WALKER. *J. phys. Chem.*, **32** (1928), 1 761 et **33** (1929), 509.

⁽²⁾ WATSON (H.-E) et MENON (A.-S). *Proc. Roy. Soc.*, t. **123** (1929), p. 185.

En effet, dans les expériences précédentes, toutes les circonstances étrangères capables de produire une instabilité accidentelle du courant avaient été éliminées. Toutefois, il me restait encore quelques doutes sur le rôle, improbable certes, mais après tout possible, étant donné le caractère si imprévu des effets observés, des cales de mica séparant les électrodes dans ces diverses expériences.

Ce mica s'était montré hautement isolant, à sec, c'est-à-dire avec la cellule vide. Mais il était permis de penser que, peut-être par suite d'un effet ayant pour siège l'intersurface entre le liquide isolant et les cales de mica, la conduction par les cales immergées dans l'huile n'était pas la même qu'en l'absence du liquide.

Il était difficile de prouver directement la présence ou l'absence d'un tel effet. C'est pourquoi j'ai résolu de construire une cellule dans laquelle aucune matière autre que le liquide ne soit interposée entre les électrodes.

On a d'abord réalisé un dispositif remplissant cette condition avec lequel on retrouvait exactement les précédents phénomènes, mais dont le fonctionnement ne me parut pas encore assez sûr, par suite de déformations possibles de l'isolant. Il était d'autre part désirable de pouvoir faire varier à volonté, et de façon aisément mesurable, la distance entre les électrodes. Le dispositif réalisé dans ce but portera le nom de *cellule micrométrique*.

Description de la cellule micrométrique. — L'électrode inférieure E_2 de cette cellule est fixe, elle est en acier et son diamètre est d'environ 10 mm. Cette électrode est légèrement convexe.

L'électrode supérieure E_1 est un petit disque de laiton d'environ 15 mm de diamètre ;

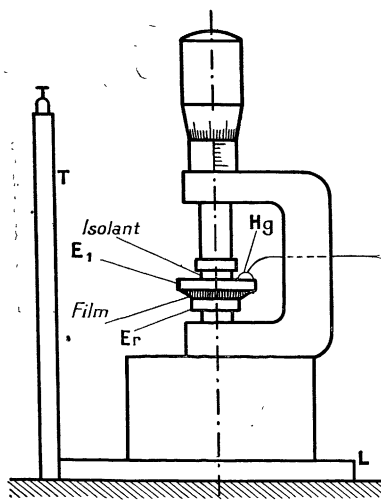


Fig. 7. — La cellule micrométrique.

elle est parallèle à la première, et à peu près coaxiale avec elle ; elle est supportée par une vis micrométrique permettant les lectures par centième de millimètre. L'électrode est fixée à la vis par l'intermédiaire d'un petit disque de gel d'acroléine, de 5 mm de diamètre et 2 mm de hauteur environ, qui s'est montré parfaitement isolant et présentait les garanties de rigidité nécessaire. La fixation était assurée par une trace de golaz.

Les connexions sont établies de la façon suivante : le socle de la cellule, qui est en bronze et qui est métalliquement solidaire de l'électrode inférieure, repose sur une plaque de laiton L connectée au reste du circuit par l'intermédiaire de la tige T ; la plaque est supportée par un bloc de paraffine. On a, d'autre part, disposé une goutte de mercure sur la face supérieure de l'autre électrode, et près du bord ; dans cette goutte plonge l'extré-

mité d'un fil de cuivre solidaire d'un bloc de paraffine. Le bloc est creusé d'une petite cavité contenant du mercure, qui est en relation avec le fil de cuivre ; on peut y plonger l'extrémité du deuxième fil de ligne. Ainsi, la cellule micrométrique peut être enlevée et remise en place à volonté : les connexions se trouvent établies d'elles-mêmes instantanément.

Pour faire une expérience, les électrodes sont d'abord soigneusement polies ; on vérifie ensuite, à la loupe, qu'aucune particule solide n'est restée adhérente aux électrodes, puis on dispose celles-ci à la distance désirée, et l'on vise une source de lumière à travers le mince espace compris entre les électrodes : on vérifie que cet espace est entièrement libre. On connecte alors la cellule au circuit et l'on vérifie enfin que, sous 110 volts, le système est *rigoureusement isolant*. Il ne reste plus qu'à déposer sur l'électrode inférieure, avec une baguette de verre très propre, une goutte du liquide à étudier, à régler la distance entre les électrodes et à mettre la cellule en place sur le circuit. C'est dans ces conditions que les expériences ont été effectuées.

J'ajouterai que, pour éviter les conséquences fâcheuses d'un court-circuit accidentel, on avait pris la précaution de disposer en série avec la cellule une résistance de 20 000 Ω (résistance de T. S. F.) et en outre une lampe à incandescence de 32 bougies, dont nous verrons plus loin l'utilité.

Expériences. — Je ne décrirai pas les multiples essais faits avec la cellule micrométrique, dont les résultats généraux ont été uniformément les mêmes. Je me bornerai à la description de quelques expériences particulièrement caractéristiques. Je dirai seulement que les premiers essais avaient non seulement vérifié l'établissement du régime instable dans les conditions indiquées plus haut, mais montré que, pour des champs appliqués croissants, il arrivait un moment où la résistance de la cellule paraissait s'annuler brusquement ; que je crus tout d'abord à l'établissement d'un court-circuit accidentel, mais que, en vérifiant soigneusement toute l'installation, je fus contraint de renoncer à cette explication. Pour poursuivre les expériences sur les grands courants ainsi débités par la cellule, j'avais installé sur le circuit, en série avec la cellule, encore un nouvel instrument, un milliampèremètre.

Voici une première expérience typique. On porte la distance des électrodes à 20 μ ; on essaye l'isolement à vide : courant de fuite exactement nul sous 110 volts.

On introduit alors une goutte d'huile de vaseline sous la même épaisseur de 20 μ . En établissant entre les électrodes la différence de potentiel de 0,01 volt, on observe une déviation de 418 mm, puis un instant après de 410 mm. Il s'agit déjà peut-être de l'établissement de ce que j'ai été conduit à appeler le « régime conducteur ». Et en effet, en appliquant 110 volts, le milliampèremètre entre en action, et indique un courant de 5 milliampères, courant qui correspond à la résistance de 20 000 Ω insérée sur le circuit : ainsi, tout se passe comme si la résistance de la cellule s'était annulée. L'écart des électrodes était resté cependant de 20 μ : sans couper le courant, je tourne la vis jusqu'au contact des électrodes ; je mesure ainsi un déplacement de 20 μ ; et le courant reste égal à 5 milliampères.

Je reprends les observations en mettant les électrodes à 30 μ l'une de l'autre. Le courant reste exactement nul jusqu'à 30 volts inclus. Il est imperceptible à 40 volts. Il se traduit par une déviation de 3 mm à 70 volts, mais avec retour au zéro. Cependant, il se produit aussitôt après une déviation de 107 mm, avec retour au zéro. Autrement dit, le régime irrégulier s'établit. La déviation permanente est à peine observable, soit de l'ordre de 0,25 mm.

Sous 110 volts, la déviation permanente est de l'ordre du millimètre, avec, de temps à autre, une impulsion erratique tout d'abord modérée, mais croissant bientôt rapidement, en passant par 160 mm, puis 300 mm, le spot sortant finalement de l'échelle au bout de quelques instants. Il a fallu en tout au spot 30 minutes pour sortir de l'échelle. Il y rentre du reste quelques instants plus tard, pour en ressortir ensuite et y rentrer alternativement.

Ainsi, à la distance de 30 μ , le régime instable semi-conducteur s'est seul manifesté. Le régime conducteur n'est pas apparu.

Avec l'essence minérale, on obtient des résultats similaires.

On a alors fait une expérience destinée à comparer l'essence limpide avec de l'essence tenant en suspension des grains très fins de limaille métallique, de façon à décider si le régime conducteur pourrait être attribué à la production d'un court-circuit par un fin granule de métal ou par un chapelet de granules unissant les électrodes à travers le film liquide.

Dans ce but, on agite l'essence à essayer avec de la très fine limaille de laiton, puis on filtre sur papier. Nous avons vu plus haut que l'essence ainsi traitée entraîne avec elle de fins granules métalliques.

a) Épaisseur, 10 μ ; croissance progressive de la différence de potentiel. A partir de 50 volts, impulsions erratiques de grande amplitude, couvrant toute l'échelle. Puis, la différence de potentiel continuant à croître jusqu'à 110 volts, le spot se calme cependant, et marque finalement un courant nul, à quelques impulsions erratiques près, de 2 ou 3 mm d'amplitude.

b) Ayant observé antérieurement que le régime conducteur apparaît plus aisément lorsqu'on établit brusquement une forte différence de potentiel, au lieu de procéder de façon progressive, j'applique directement 110 volts; le régime conducteur apparaît.

c) Même résultat, en renouvelant l'essence.

d) On dispose alors de l'essence pure. Épaisseur 10 μ ; 110 volts. Courant de 6 milliampères, très stable (observation pendant 15 minutes). En démontant, on constate que l'essence est restée limpide, et que les électrodes ont conservé leur poli.

Cet essai est renouvelé à deux reprises différentes, avec les mêmes résultats.

Au cours du dernier essai, j'ai mis en court-circuit le galvanomètre, le milliampère-mètre, puis la résistance de 20 000 Ω . A ce moment, la lampe s'est allumée, comme si la cellule n'existait pas. Ce dernier essai fut prolongé pendant 1 heure, au régime de 20 milliampères, suivi de quelques instants de fonctionnement de la lampe. En démontant alors la cellule, on observe une petite tache noire au centre de chaque électrode, d'ailleurs peu adhérente, mais laissant subsister un léger dépoli de couleur grisâtre après essuyage, correspondant probablement à une faible corrosion.

Comme cette corrosion ne se produit pas lorsque le courant ne passe que peu de temps, il est raisonnable de la considérer comme la conséquence, et non la cause de l'établissement du régime conducteur.

Ces expériences montrent que l'essence chargée de très fins granules métalliques, et l'essence limpide se comportent de même.

On s'est alors demandé pour quelles distances apparaît ou disparaît le régime conducteur dans l'essence, sous 110 volts. On constate que l'épaisseur critique d'apparition du régime conducteur est de 10 μ . Le régime conducteur établi, je mets les instruments de mesure et la résistance de 20 000 Ω en court-circuit, afin que la lampe s'allume, et je cherche, en agissant sur la vis micrométrique, pour quelle distance des électrodes la lampe s'éteint, donc le régime conducteur cesse.

Ce résultat est obtenu pour une distance de 70 μ . En revissant, la lampe se rallume pour $e = 25 \mu$.

Je remarque que, lorsqu'en dévissant la lampe s'éteint, son extinction est suivie de la production de nombreuses étincelles, qui traversent le liquide en le vaporisant rapidement, et en le décomposant partiellement.

Lorsqu'on revisse, pour revenir de 70 à 25 μ , à un moment donné les étincelles deviennent plus fréquentes, et la lampe luit au rouge sombre; puis elle s'allume franchement, et alors les étincelles cessent.

Ceci montre, entre autres, que le régime conducteur et le régime disruptif sont de nature essentiellement différente.

En étudiant l'huile de vaseline au même point de vue, les expériences conduisent à une épaisseur critique le plus souvent égale à 10 μ , mais quelquefois légèrement supé-

rieure. Au cours de ces expériences, on a pu laisser passer dans l'huile pendant 45 minutes un courant capable de faire briller la lampe, sans observer aucune modification du liquide ni des électrodes, ce qui montre que la corrosion des électrodes n'est pas une conséquence nécessaire d'un passage prolongé du courant.

Nous avons vu plus haut que l'essence additionnée de fins granules métalliques se comporte exactement comme l'essence limpide.

Réciproquement, l'huile de vaseline filtrée sur porcelaine, donc ne pouvant tenir en suspension que des particules d'une extrême ténuité, se comporte comme l'huile ordinaire. J'ai observé qu'avec l'huile ainsi filtrée, le régime conducteur s'établit également, et pour la même épaisseur critique de $10\ \mu$ environ. Le courant intense subsiste jusqu'à $15\ \mu$ inclus. J'ai pu, sous cette épaisseur, faire passer dans le liquide des courants de 8 et même de 12 ampères, et seule une chauffe exagérée des fils de connexion, qui n'étaient évidemment pas prévus pour ce régime, m'a empêché d'aller plus loin.

En définitive, à l'état conducteur, l'huile ne paraît opposer au passage du courant qu'une résistance négligeable, comme si elle s'était trouvée soudain métamorphosée en une goutte de mercure.

Résumé. — Je me rends compte de l'étrangeté des faits que je viens de rapporter; ils frisent l'in vraisemblance, et en tous cas renversent nos notions les plus solidement assises sur le comportement des isolants liquides. On voudra les attribuer, comme je l'ai tout d'abord fait moi-même, à quelque cause d'erreur venant vicier les expériences de façon fortuite et insidieuse.

C'est pour cette raison, c'est afin de permettre une discussion directe de ces expériences, que je me suis gardé soigneusement d'en interpréter les résultats, me bornant à décrire scrupuleusement, dans quelques cas types, les phénomènes observés, dans le désordre même suivant lequel ils se sont présentés au cours de la recherche.

Le moment est venu maintenant de tâcher de mettre un peu d'ordre dans cette longue suite d'observations, en les résumant aussi fidèlement que possible, et d'en dégager les résultats essentiels.

Le plus souvent, le régime conducteur apparaît dans un film liquide de l'ordre de $10\ \mu$ d'épaisseur, qui semble être une épaisseur critique, bien qu'il y ait à cela des exceptions : ce point sera précisé, ainsi que plusieurs autres, lorsque je pourrai reprendre ces expériences avec un matériel moins rudimentaire que celui que j'avais à ma disposition pour commencer à explorer ce sujet difficile.

Lorsqu'on fait croître la différence de potentiel appliquée, les phénomènes tendent à se dérouler différemment, selon que la croissance est progressive ou rapide.

En général (ici encore il y a des exceptions), si la croissance est progressive, le régime isolant stable tend à subsister, avec les caractères généraux que nous lui connaissons (voir partie A), jusqu'à 110 volts. Cette tendance est peut-être favorisée par un poli particulièrement soigné des électrodes. Parfois, il se superpose de temps à autre au régime isolant stable des poussées de régime semi-conducteur instable, du type étudié dans la partie B.

Si la croissance est plus rapide, si par exemple les sauts de potentiel se produisent par 10 volts à la fois ou plus, le régime isolant réserve une bien plus large place au régime semi-conducteur instable; ce dernier finit en général par s'installer de façon exclusive, en débitant un courant moyen considérablement plus intense que ne le fait le régime isolant.

Parfois, l'on parvient ainsi jusqu'à 110 volts, sans observer d'autre anomalie. Mais, il arrive très fréquemment que la cellule se laisse traverser brusquement, à un moment donné, par un courant exceptionnellement intense, comme si l'appareil se trouvait soudain mis en court-circuit.

L'on parvient à coup sûr (je n'ai noté qu'une seule exception) à ce résultat en appliquant directement les 110 volts.

On peut appeler *potentiel critique* la différence de potentiel à appliquer brusquement, à partir de zéro, pour obtenir sûrement le régime conducteur.

Jusqu'à présent, le potentiel critique s'est montré assez mal déterminé. Il peut se trouver

sous la dépendance de l'état des surfaces des électrodes. Mais il est à noter qu'un poli même extrêmement soigné des surfaces n'élève pas le potentiel critique au-delà de 110 volts, pour l'épaisseur de 10 μ .

Le régime conducteur apparaît sensiblement dans les mêmes conditions pour un liquide filtré sur porcelaine, pour un liquide limpide, mais non spécialement filtré, et pour un liquide contenant en suspension de très fins granules métalliques.

L'apparition du régime conducteur se présente avec les caractères d'un court-circuit. On pourrait invoquer, pour en rendre compte, soit un déplacement accidentel de l'électrode supérieure, soit l'arrachement par le champ de particules métalliques, se disposant ensuite en chapelets de façon à établir un pont entre les électrodes, soit enfin la formation de semblables chapelets aux dépens de particules métalliques préexistantes.

La première explication n'est pas valable : j'ai pu vérifier, à de nombreuses reprises, que, une fois le régime conducteur établi, l'intervalle initial subsistait entre les électrodes ; pour cela, je ne me bornais pas à constater que le même trait de la tête de la vis était toujours en face du repère, je m'assurais, en agissant sur la vis micrométrique sans couper le courant, que l'espace à parcourir pour obtenir le contact n'avait pas varié, ce qui exclut l'idée d'une dilatation thermique (suivie de contraction après arrêt de l'expérience), ou d'une déformation réversible de l'isolant supportant l'électrode mobile.

Le rôle de particules métalliques arrachées par le champ aux électrodes, ou préexistantes, est également improbable, car nous avons vu que, si parfois les électrodes se sont montrées corrodées, d'autres fois elles avaient intégralement conservé leur poli après passage prolongé d'un courant intense ; et l'expérience faite avec de l'essence contenant en suspension de très fins granules métalliques montre que le seuil du régime conducteur n'est pas modifié par la présence de ces granules, alors que s'il dépendait de la formation préalable de particules arrachées aux électrodes lorsque le champ est assez intense, il devrait évidemment être atteint pour des différences de potentiel plus faibles dans le cas d'un liquide contenant déjà des granules métalliques.

Lorsque, après avoir obtenu le régime conducteur, on annule le champ, le liquide reprend en général aussitôt ses propriétés isolantes, c'est-à-dire qu'il débite à nouveau un courant nul ou très faible sous une faible différence de potentiel ; et le régime conducteur ne réapparaît que pour une différence de potentiel du même ordre que celle qui l'avait initialement produit. Ce fait est également en désaccord avec l'hypothèse d'un court-circuit.

Enfin, lorsque le régime conducteur s'est établi, le phénomène de conduction est complètement obscur et silencieux : il ne saurait être question d'un régime intense de décharge par aigrettes, par étincelle, ou enfin de la production d'un arc électrique. Le régime disruptif peut s'établir dans des circonstances que nous avons décrites, mais il est caractérisé par une résistance beaucoup plus grande que celle qui correspond au régime conducteur.

Ainsi, nous sommes conduits à conclure que, *sous des épaisseurs de l'ordre de 10 microns, et par application de différences de potentiel de l'ordre de quelques dizaines de volts, les hydrocarbures liquides acquièrent brusquement une conductivité comparable à celle des métaux ; que cette modification paraît être réversible ; qu'elle est précédée par un état de transition, où les deux régimes semi-conducteur instable et isolant stable se mêlent de façon désordonnée.*

Pour surprenante qu'elle soit cette conductivité métallique chez un liquide isolant, elle est cependant conforme à des faits connus, et même à certaines pratiques devenues d'usage courant. En particulier, Price ⁽¹⁾ a indiqué par les contacts de potentiomètres étaient améliorés par immersion dans l'huile de kérosène ; Manley ⁽²⁾ a observé que la résistance des fiches des boîtes de résistance était invariablement plus constante, et presque toujours

⁽¹⁾ PRICE, *Proc. phys. Soc.*, **18** (1903), 479.

⁽²⁾ MANLEY, *Phil. Mag.*, **33** (1917), 211.

abaissée par lubrification à la vaseline. Krauss ⁽¹⁾ et Melson et Booth ⁽²⁾ ont obtenu des résultats analogues. D'où l'emploi de plus en plus large et fréquent de vaseline ou d'huile de paraffine pour améliorer les contacts glissants des instruments de mesure.

Par quel mécanisme cette amélioration peut-elle se produire ? Il serait malaisé de la comprendre si les huiles dites isolantes le restaient à toutes les épaisseurs ; elle devient évidente si les films extrêmement minces de ces liquides, interposés entre les pièces fixes et mobiles des contacts électriques sont susceptibles de conduire comme les métaux : remplissant les minces intervalles laissés entre les deux pièces du contact, du fait de légères irrégularités de surface, ils assurent la conduction à travers ces intervalles, alors que celle-ci serait nulle à sec dans les mêmes intervalles.

J'ajouterai, pour terminer, que Watson et Menon ⁽³⁾, déjà cités, ont signalé tout récemment avoir observé l'existence d'un régime conducteur dans les huiles isolantes, dans des conditions qui me semblent assez voisines de celles décrites dans les pages qui précèdent.

III. — CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.

Le régime isolant. -- Le régime isolant se présente dans le cas de couches liquides relativement épaisses et de champs électriques appliqués relativement faibles. Il est caractérisé par les propriétés suivantes : accroissement illimité de la résistivité du liquide, en maintenant le champ appliqué ; modification permanente du liquide, dans l'état où l'a laissé l'application du champ, en l'absence de vapeur d'eau ; retour à l'état initial par addition de traces d'eau au liquide.

Le rôle de l'eau dans la faible conduction des hydrocarbures liquides ne semble dès lors pas pouvoir être mis en doute : la conduction a lieu par l'eau dissoute, et elle a pour effet d'éliminer l'eau dissoute.

Ce résultat est en accord avec certaines observations très nettes relatives à un autre isolant, solide il est vrai, le celluloid ⁽⁴⁾. La résistivité du celluloid d'exposé à l'air libre, à la température ordinaire, est de l'ordre de $2.40 \cdot 10^{-10}$ ohm $\times$ cm. En faisant varier la quantité d'eau absorbée, et en extrapolant les résultats pour un titre nul, la présomption apparaît que la résistance du celluloid *parfaitement* sec serait pratiquement infinie ; l'enlèvement des dernières traces d'eau est du reste extrêmement difficile, et la présence d'une trace d'eau, au titre de 10^{-3} , se traduit encore par un effet mesurable.

Je dois signaler toutefois que, si la plupart des auteurs s'accordent sur ce fait que le courant traversant le liquide isolant diminue d'abord vite, puis de plus en plus lentement, si certains reconnaissent un rôle joué dans ce phénomène par des traces d'eau dissoutes dans le liquide, il semble admis que la conductivité du liquide tend vers une valeur petite, mais finie, qui subsisterait dans un liquide même parfaitement sec.

Dans un travail récent, notamment, Black ⁽⁵⁾ émet une théorie basée sur cette hypothèse que, dans les huiles isolantes, la résistance provient de l'édification de films hautement isolants à la surface des électrodes, du fait du passage du courant.

Divers chercheurs ont bien, en effet, enregistré la présence d'une résistance de contact avec des solutions électrolytiques ordinaires, et, plus récemment, Bryson ⁽⁶⁾, travaillant sur le verre fondu, observe un effet similaire, la résistance étant due en grande partie à la formation d'une couche de gaz à l'une des électrodes.

Mais il importe de remarquer que la résistance de contact qui peut intervenir dans le phénomène de conduction à travers un électrolyte, si elle est grande par rapport à celle de l'électrolyte, est en général considérablement plus petite que celle des films diélectriques liquides : il s'agit d'actions qui ne sont pas du même ordre. En admettant qu'un

(1) KRAUSS, *Elek. u. Maschin.*, 30 (1920), 1.

(2) MELSON et BOOTH, *J. Inst. Elect. Eng.*, 60 (1922), 889.

(3) H.-E. WATSON et A.-S. MENON, *Proc. roy. Soc.*, 123 (1929), 185.

(4) ADDENBROOK (G.-L.) *Nature*, 113 (1924), 490.

(5) BLACK (D.-H.) *Phil. Mag.*, 6 (1928), 369.

(6) BRYSON, *J. Soc. Glass. Tech.*, 11 (1927), 331.

film gazeux se forme aux électrodes, comme ce film reste complètement invisible, il devrait être adsorbé par le métal, c'est-à-dire dans un état voisin de celui des films gazeux d'un voltamètre polarisé, dont la résistance est absolument négligeable par rapport à celles que nous étudions ici.

Comment l'eau dissoute conduit-elle ? Ces premières expériences n'ont pas encore été poussées assez loin pour permettre de préciser. L'existence d'ions paraît probable. Mais leur nature est douteuse : ions H^+ et OH^- , ou molécules d'eau chargées, ou ions encore plus complexes ? Ce qui est certain, c'est que le champ n'a pas seulement pour effet de drainer les ions vers les électrodes, auquel cas on aurait un courant inverse, que je n'ai pas observé, en connectant directement la cellule ainsi « polarisée » au galvanomètre, et auquel cas le liquide au repos reprendrait spontanément sa conductivité, ce qui est également contraire aux faits.

Les ions sont donc détruits aux électrodes en se déchargeant sur elles, avec élimination de la matière neutre ainsi formée, ou sa transformation en matière non ionisable. Que des traces de gaz apparaissent dans ces conditions avec occlusion dans le métal n'est pas impossible. Mais je ne vois pas que la surface métallique ainsi modifiée doive acquérir une résistance infinie pour devenir d'ailleurs à nouveau conductrice par addition de traces d'eau.

Si la conduction fait disparaître les ions, elle a pour conséquence un accroissement de résistivité : aux premiers instants, alors que les ions sont relativement nombreux, la conductance est grande, donc sa diminution rapide. Lorsque les ions sont devenus plus rares, le nombre d'ions détruits par seconde est plus petit, et d'autant plus petit qu'il en reste moins. Ce qui explique l'allure hyperbolique du phénomène, et la marche asymptotique du courant vers zéro.

Je me borne à ces considérations encore assez vagues ; il serait pour le moment illusoire de chercher à préciser davantage.

Les régimes semi-conducteur et conducteur. — Si l'on entrevoit un mécanisme raisonnablement probable de la faible conduction du régime isolant, le régime semi-conducteur instable, et le régime conducteur sont d'un caractère beaucoup plus énigmatique. Le fait saillant du régime semi-conducteur est qu'en général à un lancement important du spot succède aussitôt un retour près du zéro : la production d'un courant intense semble faire naître une cause modératrice, agissant d'autant plus énergiquement que le courant a été plus intense.

Comme, pour des champs plus élevés, au régime semi-conducteur instable va succéder le régime conducteur, on peut dire aussi que le régime instable est formé de tendances alternées à l'établissement du régime conducteur et à sa disparition. Mais ceci n'explique encore rien, tant que le mécanisme du régime conducteur n'est pas lui-même élucidé.

Les deux phénomènes sont conditionnés par l'existence de champs relativement intenses agissant sur un liquide en couche mince. Ils sont indépendants de la présence d'eau dans le liquide, et relèvent donc d'un mécanisme essentiellement différent de celui esquissé plus haut.

Des mesures de Watson et Menon ⁽¹⁾ résulte que pour une certaine valeur du champ appliqué la résistance des huiles isolantes diminue à mesure que l'intensité du courant croît. Il est donc inévitable que, par champs croissants, il arrive un moment où le liquide perde rapidement toute résistance notable, puisque toute cause modératrice a disparu : à un accroissement du champ, correspond un accroissement de l'intensité du courant ; celui-ci entraîne une diminution de la résistance, ayant elle-même pour conséquence un nouvel accroissement de l'intensité du courant, etc. Les phénomènes se précipitent ainsi jusqu'à l'établissement d'une résistance quasi nulle, donc d'un courant exceptionnellement intense.

Le régime semi-conducteur correspond à un état où toute cause modératrice n'a pas encore disparu.

(1) *Loc. cit.* ; voir plus haut.

Répercussions sur l'électrisation des hydrocarbures liquides. — Quels que soient les mécanismes des phénomènes de conduction à travers les liquides isolants, l'existence même de ces phénomènes présente une relation étroite avec les phénomènes d'électrisation que nous avons étudiés au début de ce travail.

La conduction affecte en couche épaisse la forme très faible, stable mais à diminution tout d'abord rapide; elle affecte la forme intense et invariable en couche assez mince.

L'écoulement de l'essence dans un tuyau métallique met en jeu la conduction à travers une couche épaisse du liquide, donc une conduction d'abord sensible, et bientôt presque nulle.

C'est ce qui explique, d'abord, les charges relativement fortes produites dans ces conditions à la première passe, puis la diminution très rapide des charges produites aux passes suivantes.

L'effet de fatigue que j'ai signalé semble donc lié principalement au fait que, après une ou deux passes, le liquide est devenu trop isolant pour que la force électromotrice de contact puisse exercer son action de façon sensible pendant l'écoulement du liquide. Le fait que le changement de liquide ne suffit pas toujours à rétablir le phénomène d'électrisation initial peut tenir à la persistance d'une couche, relativement peu volatile (dans l'essence existent des traces d'espèces chimiques peu volatiles), et adhérente à la paroi métallique: son effet serait de rendre très faible la force électromotrice de contact.

Le filtrage de l'essence à travers une fine limaille métallique fait porter l'action de la force électromotrice de contact sur une couche d'essence en moyenne extrêmement mince, qui implique peut-être le régime conducteur persistant.

Les charges apparues dans ces conditions seront donc relativement considérables, et le phénomène ne manifestera aucun effet de fatigue ⁽²⁾. Ces caractères sont précisément ceux que nous avons observés.

Ce travail a été effectué grâce à plusieurs subventions de l'*Office National des Combustibles Liquides*, que je remercie très vivement ici. Je suis heureux de remercier également Monsieur le Professeur A. Cotton, Membre de l'Institut, Directeur du Laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne, pour la généreuse hospitalité qu'il a bien voulu m'accorder dans son laboratoire, ainsi que pour l'intérêt, les encouragements et les conseils par lesquels il a soutenu mes efforts.

On trouvera un bref résumé de la deuxième partie de ce mémoire aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* ⁽¹⁾; on pourra consulter également un exposé un peu plus détaillé de ces recherches dans un mémoire publié tout récemment à la *Revue générale de l'Électricité* ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Naturellement, le jet d'essence qui a quitté la limaille est redevenu isolant. Ce qui permet l'entraînement d'une notable partie des charges vers le collecteur.

⁽²⁾ L. BRÜNINGHAUS *C. R.*, **488** (1929) 1386.

⁽²⁾ L. BRÜNINGHAUS *R. G. E.* t. **26** 1929, pp. 787, 831 et 871.