

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Robert TOBAZÉON

ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES D'INTERFACE
AU CONTACT D'UN LIQUIDE ISOLANT
ET D'UN SOLIDE

soutenue le 8 mai 1973 devant la Commission d'Examen :

MM. N. FÉLICI Président

R. PAUTHENET Examineur

A. RASSAT Examineur

R. LACOSTE Invité

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	AUBERT Guy	Physique
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrometallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSENEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique

MM.	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures

MM.	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	RADHAKRISHNA Pidatala	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie

MM.	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Melle	AGNIUS-DELDORD Claudine	Physique pharmaceutique
Melle	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BLIMAN Samuel	Electronique (EIF)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRIERE Georges	Physique expérimentale
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique

MM.	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GENSAC Pierre	Botanique
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Melle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire

MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

J'exprime ma respectueuse reconnaissance et mes remerciements à Monsieur le Professeur L. NEEL, Membre de l'Institut, Prix Nobel de Physique, pour l'accueil qui m'a été réservé au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal du C.N.R.S.

Ce travail a été accompli sous la direction scientifique de Monsieur le Professeur N. FELICI, Directeur du Laboratoire d'Electrostatique du C.N.R.S. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes sentiments de gratitude pour le soutien qu'il m'a apporté dans ce travail et la bienveillance qu'il n'a cessé de manifester à mon égard. Il assure la présidence de ce jury d'examen ; qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse admiration et de mon sincère attachement.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur R. PAUTHENET, Directeur du Service National des Champs Intenses du C.N.R.S., Directeur de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, pour l'enseignement qu'il m'a prodigué à l'I.P.G., et pour l'honneur qu'il me fait de participer à ce jury de thèse.

Monsieur le Professeur A. RASSAT, Directeur du Laboratoire de Chimie Organique Physique du C.E.N.G a bien voulu accepter de participer à cette Commission d'examen ; je l'en remercie et l'assure de mes sentiments respectueux.

Que Monsieur R. LACOSTE, Professeur à l'Université Paul Sabatier à Toulouse, trouve ici l'expression de ma reconnaissance sincère pour l'intérêt qu'il n'a cessé de témoigner pour mes travaux, et les encouragements qu'il m'a prodigués depuis qu'il a été mon Parrain de Recherche au C.N.R.S. Je lui suis très reconnaissant d'avoir accepté de participer à ce jury.

J'exprime mes remerciements sincères et ma profonde reconnaissance à Monsieur E. GARTNER, Ingénieur au C.N.R.S., pour l'aide constante et efficace qu'il n'a cessé de me donner depuis mon entrée au Laboratoire. Sa sagesse, sa bienveillance et ses conseils judicieux m'ont grandement aidé à mener à bien ce travail.

Je remercie les chercheurs du Laboratoire qui m'ont accordé leur aide ; en particulier, je tiens à remercier Messieurs P. ATTEN et J.C. LACROIX pour les discussions fructueuses et stimulantes que nous avons eues.

Je veux remercier Monsieur G. MARTIN-VALLAS, Directeur Technique des Papeteries BOLLORE, des intéressants échanges de vue que nous avons eus, et de sa complaisance à mettre régulièrement à notre disposition divers échantillons de papier et de polypropylène.

Je tiens tout particulièrement à remercier les Techniciens du Laboratoire qui, par leur compétence et leur dévouement ont contribué à l'avancement rapide des études expérimentales et plus spécialement Messieurs J.L. BELY, M. HILAIRE, G. LAULIER, J.J. MENTHONNEX et F. MONTANVERT.

Je rends hommage à Madame G. BOUCHARD pour la compétence et la célérité dont elle a fait preuve pour assurer l'impression de ce travail, avec beaucoup de gentillesse, de patience et d'égale bonne humeur.

TABLE DES MATIERES

PAGE :

AVANT-PROPOS

INTRODUCTION

CHAPITRE I : QUELQUES ASPECTS PEU CONNUS DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE VOLUMIQUE DANS LES FLUIDES

I - RAPPEL DE NOTIONS ET DE FAITS IMPORTANTS : INJECTION DANS UN ISOLANT PARFAIT, EFFETS ELECTROHYDRODYNAMIQUES	7
1. Contacts électriques	8
2. Courants injectés dans un isolant parfait	11
a) Régime stationnaire	11
b) Régime transitoire	13
3. Cas des fluides	13
II - CONDUCTION VOLUMIQUE DANS LES DIELECTRIQUES LIQUIDES	19
1. Rappel sommaire de la théorie de THOMSON	22
2. Exposé et commentaires de quelques résultats relatifs à la conduction volumique dans les fluides	25
3. Autres théories de la conductibilité électrique volumiques des liquides ..	29
4. Etude expérimentale en régime stationnaire de deux liquides polaires .	32
a) Ethanol	32
b) Nitrobenzène	36
5. L'électrolyse en régime transitoire .	44
a) Electrolyte totalement dissocié ..	44
b) Discussion de l'étude précédente : effets électrohydrodynamiques, impuretés partiellement dissociées	51
c) Etude expérimentale	53

CHAPITRE II : INTERFACES LIQUIDES-SOLIDES CONDUCTEURS ...

I - ELECTRODES METALLIQUES	58
A - Etude de liquides polaires sous tension continue	58
1. Rappel et analyse des résultats obtenus antérieurement	58
2. Purification du liquide et appareillage de mesure	61
3. Etude du nitrobenzène entre électrodes métalliques	62

a) Courbes courant tension	62
b) Inversion de la polarité	63
c) Influence de la distance et du métal des électrodes - Conclusion	64
4. Association d'électrodes métalliques et électrodialytiques	65
a) Cathode métallique - Anode mem- brane	65
b) Anode métallique - Cathode mem- brane	65
5. Etude de la géométrie cylindrique ..	66
6. Autres liquides	68
B - Expériences en tension alternative ..	70
1. Introduction	70
2. Dispositif expérimental	71
3. Résultats	71
C - Interprétation et discussion	75
II - ELECTRODES ELECTRODIALYTIQUES	78
1. Introduction	78
2. Comportement sous faible tension ...	79
3. Comportement sous forte tension	81
<u>CHAPITRE III : INTERFACES LIQUIDES-SOLIDES ISOLANTS</u>	82
I - INTRODUCTION : PHENOMENES DE POLARISA- TION	82
1. Diélectriques hétérogènes - Effet MAXWELL-WAGNER	83
2. Les phénomènes de polarisation par charge spatiale	85
3. Problème des états de surface ; forces agissant sur les particules chargées ; échange de charges	87
II - L'EFFET DE BARRIERE	90
1. La théorie de GARTON	91
2. Etude théorique complémentaire de l'effet de barrière	95
a) Quelques remarques préliminaires	95
b) Etude de l'effet de barrière pour différentes formes de tensions de mesure - Impureté totalement dissociée	98
α Echelon de tension	
β Rampe de tension	
γ Créneaux alternés	
δ Alternatif sinusoïdal	
c) Impureté partiellement dissociée	107

III - ETUDE EXPERIMENTALE DES INTERFACES LIQUIDES-SOLIDES ISOLANTS	108
1°) Interfaces donnant lieu à un effet de barrière du type prévu par GARTON	108
a) Introduction	108
b) Choix des diélectriques et réalisa- tion des cellules d'étude	109
c) Le Pont de mesure des pertes non- linéaires	111
d) Résultats expérimentaux	114
α MICA	
β FARADITE	
γ TERPHANE	
2°) Etude des phénomènes d'absorption des ions du liquide par les iso- lants solides	122
a) Etude du polypropylène en présence de divers liquides	122
α Mise en évidence de la purifica- tion ionique du liquide. Représentation par un diagramme de capacité complexe	122
β Etude de la cinétique de purifica- tion ionique	124
- Tension alternative sinusoïdale	
- Tension continue	
γ Conséquence : modification des propriétés électriques du poly- propylène	126
δ Comportement du polypropylène en présence de différents liquides .	128
- Liquides fortement polaires	
- Liquides faiblement polaires	
b) Etude de quelques isolants organiques en présence de différents liquides .	129
IV - ETUDE DE CONDENSATEURS IMPREGNES DE LIQUIDE DE HAUTE PERMITTIVITE	130
1. Condensateurs au papier	130
a) Influence de la tension alternative sur la capacité et l'angle de pertes	131
b) Influence de la fréquence, de la densité du papier	131

c) Influence de la température	132
d) Choix de l'imprégnant	132
e) Analyse des pertes	132
f) Comportement sous échelon de tension	134
2. Condensateurs au polypropylène	135
V - CONCLUSION DU CHAPITRE III.	135
C O N C L U S I O N	139
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	143

A V A N T - P R O P O S

Les problèmes d'interface en Electrotechnique

Parois conductrices. L'émission thermoionique de type SCHOTTKY - le champ électrique abaisse le travail de sortie de la cathode - est une idée déjà ancienne (SCHOTTKY 1914) ; il en est de même pour le processus d'émission froide selon lequel les électrons traversent la barrière de potentiel par effet-tunnel (FOWLER-NORDHEIM 1928). La possibilité d'injection d'électrons à partir d'un métal dans un liquide a été suggérée dès 1931 par NIKURADSE ; les théories de l'émission dans les liquides ont été calquées sur celles des gaz et des solides : émission de type SCHOTTKY (BAKER et BOLTZ : 1937), émission froide (DORNTE 1940).

En réalité, le caractère beaucoup plus général du phénomène d'injection constitue l'un des faits nouveaux importants présentés dans ce mémoire : l'injection n'est pas restreinte aux seuls électrons, mais on observe couramment dans les liquides des *injections positives et négatives*. Ces injections se différencient (entre autres) par la gamme des tensions auxquelles elles se manifestent, ou par leur abondance ; elles dépendent fortement de la présence d'ions résiduels initialement présents dans le liquide, et du temps d'application d'une tension continue. On peut pratiquement les éliminer avec un liquide bien pur, surtout sous tension alternative si la fréquence est suffisante (en 50 Hz, par exemple). Ces injections sont responsables, dans les liquides

polaires insuffisamment purifiés, de la grande conductibilité généralement observée ; l'introduction de charge spatiale dans le milieu liquide entraîne le plus souvent des instabilités de nature électrohydrodynamique, qui contribuent encore à augmenter la conductibilité et masquent le plus souvent les phénomènes de conduction en volume (que l'on ne peut étudier qu'à l'aide d'électrodes appropriées).

Le caractère universel des phénomènes d'injection et d'agitation du liquide a conduit à s'interroger sur le mécanisme de l'injection et le mode de transport des porteurs de charge. Ce fut le point de départ de travaux très fructueux, sur le plan fondamental et expérimental, dans le domaine de l'Electrochimie des interfaces métal-liquide, et dans celui de l'Electrohydrodynamique des diélectriques liquides.

Parois isolantes. En ce qui concerne les gaz, l'Electrotechnique se satisfait de l'explication suivante : l'ion gazeux entraîné par le champ électrique sur un isolant solide y adhère parfaitement, et il n'est possible de le faire disparaître qu'en le *neutralisant* par une charge égale et de signe opposé provenant du gaz ou du solide. Cette affirmation n'a encore jamais été démentie ; la pratique des machines électrostatiques et des décharges partielles lui apporte une confirmation quotidienne. Ainsi, dans une vacuole gazeuse présente dans une isolation solide, lorsque le champ dépasse la valeur disruptive, des couches de signe opposé se déposent sur les parois de la vacuole par un mécanisme d'ionisation ; si le solide est un bon isolant, les charges déposées sur les parois y demeurent : seule une nouvelle décharge partielle de polarité opposée peut neutraliser ces charges (pendant l'alternance suivante de la tension).

En ce qui concerne les isolations composites solides-liquides, une seule contribution a été significative et mérite d'être rappelée, c'est celle de GARTON (1941) : les parois solides constituent pour les ions de l'imprégnant

liquide une barrière *infranchissable*. Une autre hypothèse fondamentale de GARTON est que les ions ne sont retenus sur les parois par des forces d'aucune sorte ; il n'y a pas *d'adhérence*, hypothèse surprenante, mais qui a paru satisfaire les Electrotechniciens pour les assemblages usuels papier-huile.

Nos études ont confirmé les vues de GARTON mais seulement dans certains cas : elles ont montré qu'il s'agissait de cas assez particuliers d'associations de liquides avec du papier ou des céramiques, d'ailleurs assez fréquemment rencontrées en Electrotechnique.

Au contraire, un fait capital mis en évidence par nos travaux, concerne les plastiques modernes de plus en plus utilisés dans les isolations : il s'agit de la pénétration facile des ions et de leur piégeage pour un certain temps, à l'intérieur de polymères tels que le polypropylène, le téflon, le terphane ; avec ces polymères, l'effet de barrière est en général très faible. Nos études prouvent que la validité des hypothèses de GARTON n'est pas du tout générale, et que selon la nature du solide, et peut être aussi celle du liquide et de ses ions, il existe une proportion différente d'effet de barrière et d'effet d'absorption.

I N T R O D U C T I O N

Les études sur les mécanismes de conduction et de claquage dans les diélectriques liquides revêtent une grande importance dans de nombreux domaines de la physique, de la chimie, de l'électrotechnique et de l'électronique. Il est possible d'établir des relations avec d'autres domaines comme les semi-conducteurs, la physique des plasmas et l'électrochimie.

Dans son ouvrage sur les phénomènes d'ionisation et de conduction dans les diélectriques liquides, le Professeur I. ADAMCZEWSKI (1) affirmait que dans la plupart des cas, l'étude de ces phénomènes ne pouvait être bien conduite que dans les "meilleurs" isolants, par exemple la série des alcanes, dont la conductivité peut être abaissée à $10^{-20} \Omega^{-1} \times \text{cm}^{-1}$. Ce résultat est obtenu grâce aux méthodes classiques de purification (distillation sous vide, cristallisation fractionnée, déshydratation, filtrage, dégazage, etc..), et la limite n'a cessé de s'améliorer avec le perfectionnement de ces méthodes. Ces isolants liquides sont bien entendu les seuls qui actuellement conviennent pour le remplissage des chambres d'ionisation (ou détecteurs nucléaires) prévues pour la détection des rayonnements ionisants. Cependant, l'amélioration de la résistivité de ces liquides ne rend pas beaucoup plus facile l'interprétation des phénomènes de conduction auxquels ils donnent lieu. D'infimes traces d'impuretés dans le liquide ou l'appareillage sont responsables de la conduction résiduelle, et l'on n'a pu atteindre une conduction *naturelle* dans ces liquides, ni par exemple y étudier de façon satisfaisante les phénomènes d'électrodes, ou mettre en évidence la présence d'électrons ou d'ions due à des mécanismes intrinsèques.

Les liquides polaires au contraire renferment généralement des ions en grande quantité mais il est possible que ces ions soient d'une nature connue. Ces ions interviennent de deux manières : d'une part, ils donnent lieu à une conduction *en volume*, d'autre part, ils conditionnent d'autres phénomènes extrêmement importants du point de vue de la physique et de la technique, qui se produisent aux interfaces liquides-solides conducteurs, ou liquides-solides isolants, comme nous le montrerons au cours de ce travail. L'élimination des ions résiduels est chose difficile par les procédés classiques, et, pour les corps fortement polaires, les résistivités mesurées ont longtemps été bien inférieures aux limites véritables, à cause de traces d'impuretés électrolytiques facilement ionisées en raison de la grande constante diélectrique du solvant ; cette idée, émise dès 1913 par J. CARVALLO (2), fut parfaitement confirmée par la suite. En effet, en 1959, N. FELICI (3) montra que les techniques modernes de désionisation par résines échangeuses d'ions conféraient aux liquides polaires des résistivités bien supérieures aux valeurs obtenues par le passé ; l'efficacité de ces techniques fut sensiblement améliorée par la suite, et leur adaptation aux milieux non aqueux permit à G. BRIERE (4) d'atteindre la résistivité limite du méthanol ($1,6 \times 10^9 \Omega \text{cm}$) et de l'éthanol ($4 \times 10^9 \Omega \text{cm}$), et pour les liquides peu ou pas dissociés comme l'acétone et le nitrobenzène, des valeurs comprises entre 10^{11} et $10^{12} \Omega \text{cm}$ (la conductibilité résiduelle étant toujours le fait d'impuretés). L'épuration ionique par résines échangeuses d'ions fut ensuite avantageusement remplacée par l'électrodialyse qui consiste à pratiquer une épuration électrique en utilisant comme électrodes des membranes échangeuses d'ions (5). La purification ionique peut être pratiquée dans une cellule isolée, et donc n'intéresser qu'un faible volume de liquide, celui qui se trouve entre les électrodes-membranes ; au contraire, le liquide peut être recyclé en permanence dans un circuit fermé, dans lequel il est maintenu à un haut niveau de résistivité grâce à un électrodialyseur-épurateur.

Quelle que soit la technique employée (résines ou électrodialyse), il apparut rapidement que l'application de champs électriques alternatifs ou continus d'amplitude modérée (quelques dizaines de kV/cm) à ces liquides désionisés, à l'aide d'électrodes métalliques, donnait lieu à un accroissement considérable de la conductibilité ou des pertes (4) (5). Ces effets peuvent être presque entièrement supprimés sous tension continue en recouvrant les métaux de membranes convenablement polarisées (pour des champs de plusieurs dizaines de kV/cm) : il s'agit donc de l'injection de nouveaux porteurs par les électrodes. Ces phénomènes d'injection, extrêmement capricieux entre électrodes planes et parallèles, peuvent au contraire présenter une certaine régularité entre électrodes dissymétriques (une électrode à grand rayon de courbure est associée à une électrode acérée : pointe, lame, fil) ; aussi a-t-on tenté de les mettre à profit pour réaliser des générateurs électrostatiques à courant liquide (6) (7) (8) ou des pompes électrohydrodynamiques (9) ; dans un précédent travail (8), nous avons montré l'effet favorable de l'accroissement de la constante diélectrique sur les courants entraînés par la veine liquide chargée, et souligné l'importance des perturbations apportées par l'instabilité électrohydrodynamique d'une veine fluide chargée (variation du courant transporté, claquages facilités).

Grâce aux travaux effectués dans le domaine de l'électrohydrodynamique (EHD) travaux auxquels les chercheurs du Laboratoire d'Electrostatique et du Laboratoire de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble ont pris part de façon déterminante, il est actuellement bien établi que les phénomènes EHD jouent un rôle *fondamental* dans la conduction des liquides résistants soumis au champ électrique. Aussi, l'universalité de ces phénomènes nous impose-t-elle, quoi qu'il soit exclus d'intégrer à ce travail des développements importants sur ce sujet de rappeler sommairement quelques faits et résultats importants relatifs au cas particulier de l'injection unipolaire, dans un fluide isolant, entre

plans parallèles ; ceci constituera la première partie du chapitre I. La seconde partie de ce chapitre nous permettra de faire une mise au point sur les connaissances actuelles relatives à la conduction électrique en volume dans les diélectriques fluides ; en particulier, nous examinerons la possibilité d'appliquer la théorie de THOMSON aux liquides polaires et nous présenterons quelques expériences sous tension continue ; nous examinerons également le problème de l'état transitoire (évolution du courant et du champ lors d'une soudaine application de la tension).

Le second chapitre sera consacré à l'étude de l'interface métal-liquide : l'injection de porteurs est-elle attribuable aux seules propriétés de l'interface, ou au contraire, l'intervention de facteurs auxiliaires est-elle indispensable ? Existe-t-il un effet coopératif des électrodes ? Peut-on intervenir pour réduire ou augmenter ces injections ? Nous tenterons de répondre à ces questions, après examen de données obtenues à la suite d'investigations systématiques portant sur plusieurs liquides fortement polaires sous tension continue et sous tension alternative.

Dans le troisième chapitre, nous traiterons des effets de parois isolantes lorsque le liquide est en contact avec le papier, le mica ou des polymères (comme le polypropylène, le téflon). Ce type de configuration est fréquemment rencontré en Electrotechnique : les isolations hétérogènes sont très employées dans les condensateurs, les câbles ou les machines. Un résultat remarquable relatif à ces types d'isolation est celui de la baisse de la tangente de l'angle de perte lorsque l'on augmente la tension appliquée ; ce phénomène qui contraste avec l'augmentation des pertes en fonction de la tension lorsque le solide contient des inclusions gazeuses a reçu une interprétation, il y a déjà plus de trente ans, de la part de C.G. GARTON (10). Selon lui, les ions contenus dans les interstices de liquide ne se déplacent que pendant une courte fraction de l'alternance de la tension alternative (au voisinage du zéro de cette tension), et demeurent bloqués

par la suite contre les parois, qui constituent des obstacles infranchissables. Nous montrerons qu'une telle interprétation, est tout-à-fait acceptable dans certains cas, et totalement inexacte dans d'autres cas.

Dans toute la mesure du possible, nous nous attacherons dans l'exposé qui va suivre à effectuer des comparaisons avec les isolants gazeux ou solides.

CHAPITRE I

QUELQUES ASPECTS PEU CONNUS DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE VOLUMIQUE DANS LES FLUIDES

Nous allons procéder à un rappel de résultats dont certains sont connus et anciens, alors que d'autres sont plus récents. Malgré son caractère quelque peu disparate, la première partie de ce chapitre nous a semblé nécessaire pour la suite de l'exposé.

I - RAPPEL DE NOTIONS ET DE FAITS IMPORTANTS :

INJECTION DANS UN ISOLANT PARFAIT, EFFETS ELECTROHYDRODYNAMIQUES.

L'essor prodigieux des semi-conducteurs solides s'est accompagné d'un intérêt croissant pour les propriétés des courants injectés dans des isolants variés, que ce soit sur le plan technologique ou sur le plan fondamental. La plupart des travaux concerne les courants électroniques dans les solides (conduction par électrons ou par trous) ; les porteurs ioniques doivent obéir aux mêmes lois, et cela a été vérifié dans des milieux aussi variés que la glace, KCl ou des couches minces de silice (11). Dans ce paragraphe, nous allons rappeler certaines notions qui nous seront indispensables dans la suite de l'exposé, comme celles des contacts électriques (électrodes couvertes, bloquantes) et celles des courants limités par charge spatiale (en régime stationnaire ou transitoire) ; nous rappellerons ensuite un certain nombre de faits importants (théoriques et expérimentaux), relatifs aux phénomènes d'agitation qui peuvent prendre naissance dans les diélectriques fluides soumis au champ électrique : les phénomènes électrohydrodynamiques (EHD). L'injection unipolaire de porteurs de charge dans un fluide isolant nous servira d'exemple afin d'illustrer de façon rapide l'action de

tels phénomènes ; elle nous permettra également d'introduire un certain nombre de concepts (mobilité électrohydrodynamique, temps de retard, etc..) dont la connaissance sera utile pour la description de plusieurs expériences.

1. Contacts électriques

C'est à MOTT et GURNEY (1940) que l'on doit l'idée (fondée sur la théorie des bandes) selon laquelle il doit être possible d'injecter des électrons dans un isolant à partir d'un contact convenable de manière analogue à l'émission thermoionique dans le vide. Une théorie plus élaborée fut proposée par ROSE (1951, 1955), puis LAMPERT, RUPPEL et d'autres physiciens (11) (12) (13) y apportèrent de nouveaux éléments.

Les contacts dont nous allons brièvement rappeler la définition et les propriétés ne donnent lieu qu'à de très faibles chutes de tension par rapport à la d.d.p. appliquée au diélectrique supposé parfait. La conductivité d'un système métal-isolant ne dépend pas que des propriétés de l'isolant, mais aussi de l'interaction isolant-électrode ; finalement, deux processus de conduction pourront prendre naissance selon que le courant sera limité par la conduction en volume (limitation par charge d'espace), ou par le contact (limitation par le processus d'injection). Dans le diagramme des bandes d'énergie, l'isolant a pour action d'ériger entre les électrodes une barrière de potentiel qui s'étend du niveau de FERMÍ du métal jusqu'au bas de la bande de conduction de l'isolant. Lorsque métal et isolant sont mis en contact, les diagrammes d'énergie s'obtiennent en tenant compte des principes suivants : (cf. fig. 1)

- à l'interface, niveaux de Fermi et potentiel du vide du métal et de l'isolant sont égaux

- la différence entre les niveaux d'énergie du vide et de Fermi assez loin de l'interface est égale au travail d'extraction ψ_i de l'isolant.

La première condition détermine la barrière dont la hauteur est : $\phi_0 = \psi_m - \chi$. Ce n'est pas ϕ_0 qui détermine le processus de conduction, mais le type de contact ; nous allons rapidement examiner les 3 types de contact.

Contact ohmique (ou injectant). Lorsque $\psi_m < \psi_i$, les électrons sont injectés de l'électrode dans la bande de conduction de l'isolant, où ils produisent une région de charge spatiale d'épaisseur λ_0 (zone d'accumulation). Ce type de contact se comporte donc comme un réservoir de charges susceptible de fournir à l'isolant tous les porteurs requis lorsque la tension est appliquée.

Contact bloquant. Dans ce cas $\psi_m > \psi_i$; l'équilibre thermique est établi quand les électrons sont passés de l'isolant dans le métal : une région de charge spatiale positive (zone de déplétion) est créée dans l'isolant, une charge négative égale apparaît sur le métal. Si l'isolant contient très peu d'électrons, il devra être suffisamment épais pour que puisse s'établir la charge spatiale positive ; sinon, la bande de conduction sera à peine courbée, et on aura essentiellement affaire à un contact neutre. Une tension continue appliquée se reporte presque entièrement sur la zone de déplétion (dont la densité électronique est bien plus basse que celle du volume de l'isolant).

Contact neutre. Si $\psi_m = \psi_i$, l'équilibre thermique s'établit sans aucun transfert de charges entre électrode et isolant. Si la tension appliquée au système n'est pas trop forte, l'électrode fournit un courant suffisant à l'isolant à l'intérieur duquel le champ est constant : la loi de conduction est ohmique. Aux fortes tensions, le courant émis par une cathode peut être limité (effet thermoionique) ; le processus de conduction n'est alors plus ohmique.

Des contacts ohmiques ou bloquants ne seront parfaits que si les régions λ d'accumulation ou de déplétion sont petites devant l'épaisseur de l'isolant. La figure 2 montre l'allure de la densité de courant (en régime stationnaire) en fonction de la tension appliquée, dans le cas d'un contact injectant imparfait ; lorsque l'on passe d'un régime de conduction limité par l'émetteur à une conduction limitée par charge spatiale (ex : Al - SiO - Al (11)).

Le problème de l'élaboration de contacts appropriés est dans la plupart des cas extrêmement difficile ; aussi, essaie-t-on de contourner cette difficulté par divers moyens : l'injection de porteurs peut se faire par bombardement du matériau à étudier (faisceau d'électrons par exemple) ; on peut également utiliser un matériau auxiliaire en contact avec l'échantillon (matériau photosensible illuminé par un éclair bref, ou continûment ; hétérojonction : par exemple, Cu_2S évaporé sur CdS constitue un contact injecteur de trous (11).)

Ces techniques ont été appliquées aux liquides non polaires essentiellement (1) (14) (15) (16) (17). Quant aux liquides polaires, on sait que leur purification ionique est possible jusqu'à de très hauts niveaux de pureté grâce à l'emploi de membranes échangeuses d'ions (18) qui constituent des contacts ouverts et non-injectants (ou très peu), lorsque la membrane anionique (basique) recouvre l'anode métallique et la membrane cationique (acide) recouvre la cathode. Lorsque la polarité est retournée, ces membranes constituent généralement des contacts fortement injectants (19) (la membrane cationique fournit des ions positifs, la membrane anionique des ions négatifs), mais non-ohmiques (la densité de porteurs injectés varie avec la tension (20) (21)). Des vernis électrodialytiques adhérant aux électrodes peuvent également assumer ce rôle de contacts ouverts ou injectants (22)(23). Dans les deux cas (membranes ou vernis) de nombreuses questions se posent sur les mécanismes provoquant l'injection, assurant sa pérennité, le rôle des ions résiduels du liquide (la membrane étant à la fois injectrice et collectrice) etc. Les électrodes métalliques ont un comportement fort complexe comme nous le verrons au chapitre II (dans les liquides polaires, elles donnent souvent lieu à des injections). Enfin, le contact bloquant (nous excluons le cas de très basses tensions de l'électrochimie, celui de l'électrode "idéalement polarisée") peut être réalisé en recouvrant l'électrode par un isolant "parfait" : nous reviendrons sur ce point de façon précise au chapitre III.

2. Courants injectés dans un isolant parfait

a) Régime stationnaire

Nous ne considérerons pour l'instant que la géométrie plane ; une théorie adéquate de l'injection unipolaire peut être élaborée en négligeant la contribution du courant de diffusion, approximation justifiée dès que la tension appliquée dépasse largement la tension thermique (24) ; on utilise, dans le cas du contact ohmique, une condition-limite idéalisée : le champ est nul sur l'émetteur. En fait, N. FELICI a montré qu'il fallait substituer, dans le cas général, à la condition sur le champ, une condition fixant la densité de charge sur l'émetteur (25) (26) ; une étude détaillée de ce problème a été faite par ATTEN (27). La situation est analogue à celle du problème de la diode à vide ; la première formulation mathématique du courant limité par charge d'espace est celle de la loi de CHILD-LANGMUIR (découverte indépendamment par CHILD en 1911 et LANGMUIR en 1913 (28)). La loi du courant en V^2/L^3 (appelée souvent loi de MOTT et GURNEY) est due aux THOMSON (29). Les notations suivantes seront conservées tout au long de l'exposé : j : densité du courant, V : tension appliquée au diélectrique, L : épaisseur du diélectrique, E : champ électrique, q : charge spatiale volumique, ϵ : permittivité, k : mobilité, e : charge électronique. On généralisera l'emploi des grandeurs réduites : abscisse = $x' = x/L$; temps : $t' = t/t_0$; charge volumique : $q' = q/\bar{q}$; champ : $E' = E/\bar{E}$; densité de courant : $j' = j/j_0$ etc.. Pour alléger l'écriture, on abandonnera l'emploi des grandeurs primées, on précisera alors dans le texte qu'il s'agit de grandeurs réduites.

Le tableau suivant permet de comparer les lois de variations de quelques grandeurs physiques selon que le diélectrique est le vide, ou un isolant solide ou liquide (immobile).

Injection unipolaire dans :	un solide ou un liquide immobile	le vide
densité de courant j	$\frac{9}{8} \epsilon k \frac{V^2}{L^3}$	$\frac{4\sqrt{2}}{9} \epsilon_0 \left(\frac{e}{m}\right)^{1/2} \frac{V^{3/2}}{L^2}$
répartition du champ $E(x)$	$\alpha x^{1/2}$ $E_L/\bar{E} = 3/2$	$\alpha x^{1/3}$ $E_L/\bar{E} = 4/3$
répartition de la charge volumique $q(x)$	$\alpha x^{-1/2}$	$\alpha x^{-2/3}$
temps de transit d'une charge	$t_1 = \frac{4}{3} t_0$ $t_0 = L^2/kV$	$t_1 = 3L \left(\frac{m}{2eV}\right)^{1/2}$

Si le contact ohmique n'est pas parfait, le courant ne sera plus limité par la charge spatiale, mais régi par les caractéristiques propres de l'émetteur ; la grandeur qui intervient de façon déterminante est la densité de charge sur l'émetteur q_0 ; en effet, la densité de courant est donnée par (20) :

$$j = f(C) \epsilon k V^2 / L^3 \quad (I,1)$$

avec $C = q_0 L^2 / eV$ (I,2). Si C est une constante, (il faut alors que l'on ait : $q_0 \propto V/L^2$), $f(C)$ est également une constante et $j \propto V^2/L^3$. Au contraire, si q_0 est constante, la courbe $j(V)$ sensiblement quadratique aux faibles tensions se rapproche d'une variation en V/L aux fortes tensions.

Remarquons enfin que les deux électrodes peuvent être injectrices (injection bipolaire ou ambipolaire) ; deux problèmes se posent alors :

- 1) chaque électrode doit, selon le cas, pouvoir à la fois remplir le rôle d'injecteur et de collecteur ;
- 2) le coefficient de recombinaison joue un rôle ca-

pital, en effet, avec deux contacts ohmiques, s'il y a recombinaison (partielle ou totale) des porteurs, on obtient un courant limité par charge spatiale ; si au contraire, il n'y a aucune recombinaison, si les mobilités sont égales, le champ est uniforme, et le courant théoriquement infini. L'examen des diverses possibilités, dans le cas des solides, a été fait par PARMENTER et RUPPEL (30) ; dans le cas des liquides, on ne possède que quelques indications expérimentales relatives à l'eau (31) et au nitrobenzène (32).

b) Régime transitoire

En 1962, MANY et RAKAVY (33) et HELFRICH et MARK (34) montraient indépendamment que les courants transitoires d'injection unipolaire pouvaient être calculés avec l'hypothèse simplificatrice du champ nul sur l'émetteur ($E(0,t) = 0$ pour $t > 0$).

Le premier front de porteurs arrive sur le collecteur au bout d'un temps : $t_1 = 0,787 t_0$ ($t_0 = L^2/kV$) ; en grandeur réduite, on a :

$$j(t) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^{-2} \quad (I,3)$$

$$E(1,t) = \left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^{-1} \quad (I,4)$$

La figure 3 donne l'allure de $j(t)$ lorsque le contact ohmique est parfait ou non ; le cas du contact imparfait a été traité par ATTEN et GOSSE (20). On voit que le pic de courant ("overshoot") disparaît dès que $C \leq 2$, et que le courant initial j_0 est nul (sauf dans le cas des densités d'injection infinies).

3. Cas des fluides

Les manifestations de l'action du champ électrique sur les fluides revêtent des formes diverses (agitation désordonnée, jets, organisation cellulaire) ; la plus connue est celle du "vent électrique" dans les gaz ; dans les liquides, il semble que ce soit GILBERT (1600) qui ait le premier décrit l'action des forces électriques sur un liquide ; au XVIIIème

siècle, plusieurs expérimentateurs mirent en évidence l'action de ces forces (35). FARADAY (1839) observa également ces phénomènes d'agitation des liquides et les décrivit avec beaucoup de détails ; à la fin du siècle dernier, de telles observations furent également faites par d'autres auteurs (WARBURG, VETTIN, LEHMAN). C'est GEMANT (1929) qui le premier émit l'hypothèse que des mouvements pouvaient prendre naissance entre plans parallèles à cause de la présence de charges spatiales ; HOFMAN (36) en effet, mit en évidence le déplacement du liquide d'une électrode à l'autre sous tension d'échelon. En régime stationnaire, AVSEC et LUNTZ (37) signalèrent l'existence de tourbillons dans les fluides isolants (air, huile de transformateur), qu'ils appelèrent tourbillons électroconvectifs, par analogie aux tourbillons thermoconvectifs (problème de BENARD), et qui, selon eux, "étaient susceptibles d'ajouter à la mobilité des porteurs une composante due au mouvement général du fluide". La forme des tourbillons dépend des conditions aux limites (champ appliqué, forme des électrodes, des parois) et aussi des constantes du milieu (viscosité, constante diélectrique). AVSEC a d'autre part montré l'existence de tourbillons électroconvectifs "instantanés" (38) se manifestant après l'application d'un échelon de tension à un condensateur plan, rempli d'huile de transformateur, les électrodes étant recouvertes d'un très bon isolant (il attribuait le mouvement au triage des porteurs des deux signes, sans cependant proposer de mécanisme pour la mise en mouvement du fluide).

La première formulation mathématique du problème est due à OSTROUMOV (39) : il ajouta aux équations de la conduction les équations hydrodynamiques de NAVIER-STOKES. En évaluant les ordres de grandeurs, il reconnut la prépondérance de la force de COULOMB, et arriva à la conclusion (inexacte) qu'une fluide soumis au champ électrique ne pouvait rester au repos. Il proposa une loi de conduction selon laquelle le courant varierait d'abord comme le cube du champ électrique (écoulement "laminaire"), puis comme le carré du champ (écoulement "turbulent"). L'importante quantité $\sqrt{\epsilon/\rho}$ (ρ : masse volumique) qui a la dimension d'une mobilité apparaît pour la

première fois dans l'article d'OSTROUMOV, puis dans un article de STUETZER (40). Il est aisé de comprendre l'apparition d'une telle quantité si l'on exprime le rapport des densités d'énergie électrostatique $\epsilon E^2/2$ et cinétique $\rho v^2/2$. STUETZER apporta une contribution importante à la compréhension de ces phénomènes, qu'il engloba sous le vocable "électrohydrodynamique" ; en particulier, il aborda certains problèmes d'instabilité, et montra comment mettre à profit les phénomènes EHD pour certaines applications (pompes ioniques, générateurs électrostatiques).

Les études sur la conduction dans le nitrobenzène désionisé ont montré qu'en régime d'injection transitoire ou stationnaire (41) (20) (42) les mobilités ioniques étaient anormalement élevées ; en régime stationnaire, la distribution du champ électrique était très sensiblement linéaire (au lieu d'être parabolique) ; en même temps, on constatait visuellement une très violente agitation du liquide. Aussi, les recherches s'orientèrent-elles vers une étude des phénomènes EHD à la fois sur le plan expérimental et sur le plan fondamental, essentiellement en régime d'injection unipolaire entre électrodes planes. FELICI (43) a montré que le passage de courants unipolaires provoquait en général une mise en mouvement du liquide dont la structure est telle qu'elle accroît de façon notable le transport des charges ; dans les gaz ce mouvement ne joue au contraire qu'un rôle négligeable dans la conduction. FELICI a introduit la notion de mobilité hydrodynamique, quotient de la vitesse du liquide par le champ, et montré que sa limite supérieure était voisine de $\sqrt{\epsilon/\rho}$; en s'appuyant sur l'analyse dimensionnelle et sur des modèles hydrauliques simplifiés, il a discuté le problème de la stabilité et montré comment se succédaient les divers régimes (laminaire, turbulent) selon la force de l'injection. Le problème de stabilité hydrodynamique a été étudié mathématiquement par ATTEN et MOREAU (44) (45) entre deux parois rigides, et par WATSON et SCHNEIDER (46) (47) entre une paroi rigide et une paroi libre ; la conclusion de ces études - approfondies encore par la suite par ATTEN et MOREAU (48) - est que le

régime d'injection unipolaire dans un fluide isolant parfait entraîne une instabilité qui se déclenche sous forme d'un mouvement cellulaire aperiodique, lorsque la tension appliquée dépasse une valeur critique V_c . Le fait que ce soit la tension qui joue un rôle capital dans ce problème est assez surprenant, mais l'analyse montre que la quantité $\varepsilon V / \eta k$ est un nombre adimensionnel T ; le critère absolu de stabilité correspond à $T \sim 161$ pour un injecteur et un collecteur rigides, et à $T \sim 76$ pour deux surfaces libres ; la figure 4 extraite de (48), donne les variations de ce critère T en fonction du paramètre C . Numériquement entre plaques planes, le critère absolu conduit à 20 volts pour le nitrobenzène ($\varepsilon_r \sim 36$), et à 60 000 Volts pour l'air à la pression atmosphérique (si les porteurs sont des ions). On notera l'importance du produit ηk qui n'est autre que le produit de WALDEN ; en effet, un écart à la loi de WALDEN ($\eta k = \text{cste}$) devrait se traduire par un accroissement de la tension critique (k trop grand : cas des gaz, ou des électrons dans certains liquides), ou au contraire, par un abaissement de V_c (k trop faible, comme cela a été tout récemment montré dans un cristal liquide nématique). Dans certains cas, les conditions expérimentales se rapprochent du problème idéal étudié par ATTEN et MOREAU, et apportent une confirmation satisfaisante au calcul : cependant, les tensions critiques observées expérimentalement dans le nitrobenzène (49) (50) ou le pyralène (21) sont en général plus faibles que les valeurs calculées (au moins d'un facteur 2). De nombreuses causes peuvent contribuer à modifier le critère de stabilité : les liquides étudiés ne sont pas des isolants parfaits, et des charges d'espace peuvent prendre naissance par suite de la dissociation d'impuretés dissoutes ; la diffusion, l'existence de double couches, le manque d'homogénéité de l'injection, etc.. sont également des facteurs susceptibles d'intervenir. En régime stationnaire, ATTEN (51) a montré qu'un processus de dissociation (superposé à une injection unipolaire) serait stabilisant ; s'il s'agit d'un électrolyte, FELICI a prouvé qu'il ne pouvait demeurer immobile tant qu'un gradient de conductibilité se manifestait (52) (53).

Enfin, l'éventualité d'un abaissement du critère dû au fait que l'instabilité se manifeste pendant l'état transitoire en régime d'injection unipolaire, semble également à rejeter (54).

Expérimentalement, la figure 5 illustre les résultats obtenus lorsqu'on applique un échelon de tension V à du nitrobenzène désionisé (injecteur et collecteur sont des membranes échangeuses d'ions (50)). Aux premiers instants, le courant relevé (somme du courant de conduction et du courant d'injection) correspond à la migration d'ions dans un liquide immobile avec leur mobilité "vraie" ou électrochimique ; au bout d'un certain temps de retard t_r , l'instabilité se déclenche, le liquide entraîne les ions qui se déplacent avec une mobilité électrohydrodynamique K_h ; celle-ci peut être bien supérieure à la mobilité vraie (dans le cas du nitrobenzène : $K_h \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ (20) (32) (41) ; $k \sim 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$). Les ions atteignent le collecteur au bout d'un temps t_h plus court que le temps t_l (calculé pour le fluide immobile), le courant est plus intense. D'autre part, et cela sera très utile pour la suite de l'exposé, nous allons préciser toujours sur l'exemple de l'injection unipolaire, certains points dont nous venons de parler :

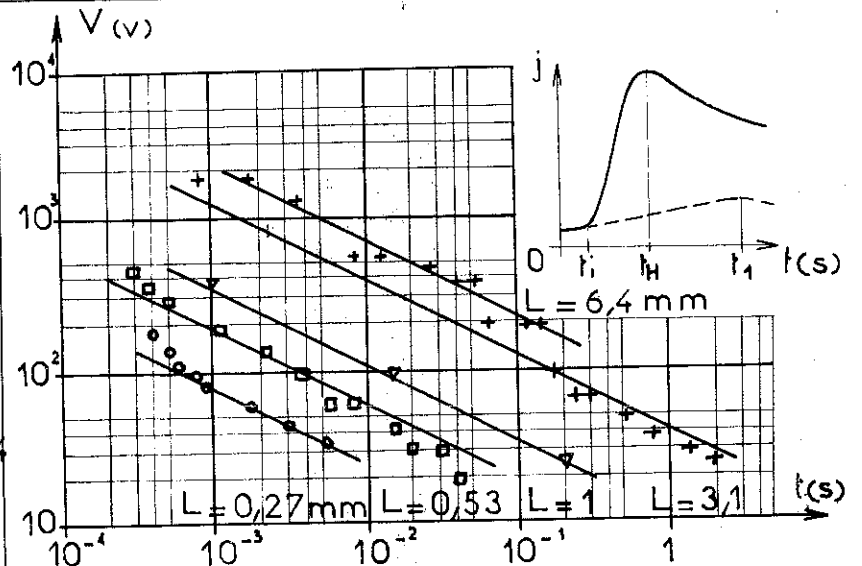
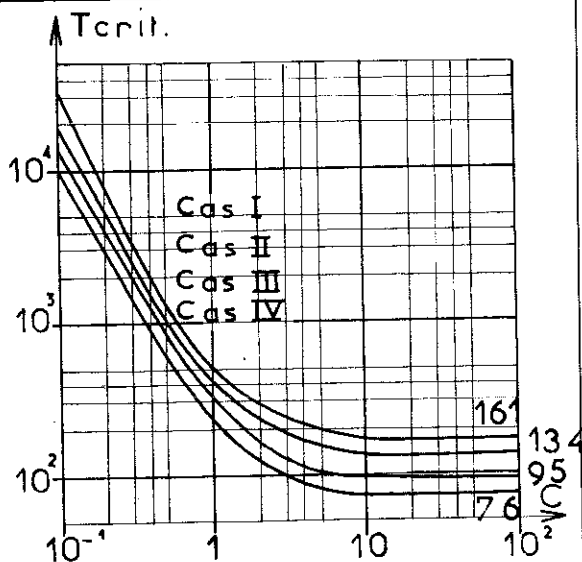
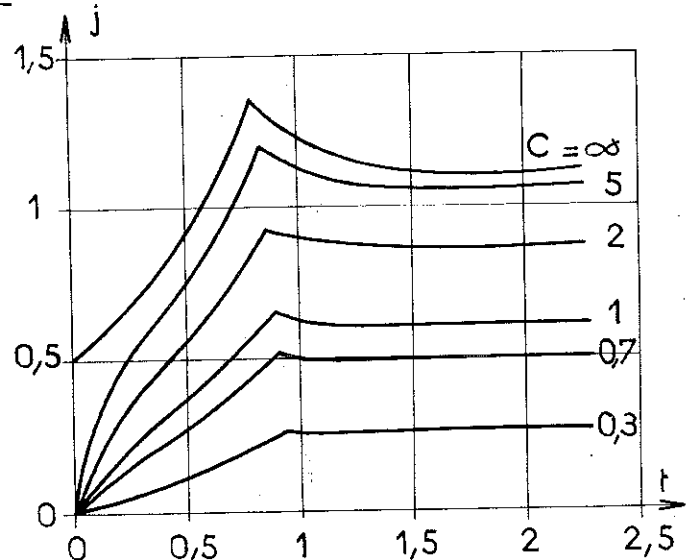
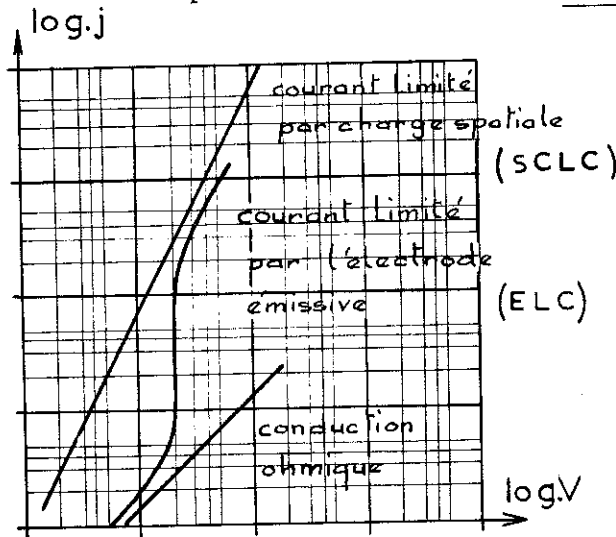
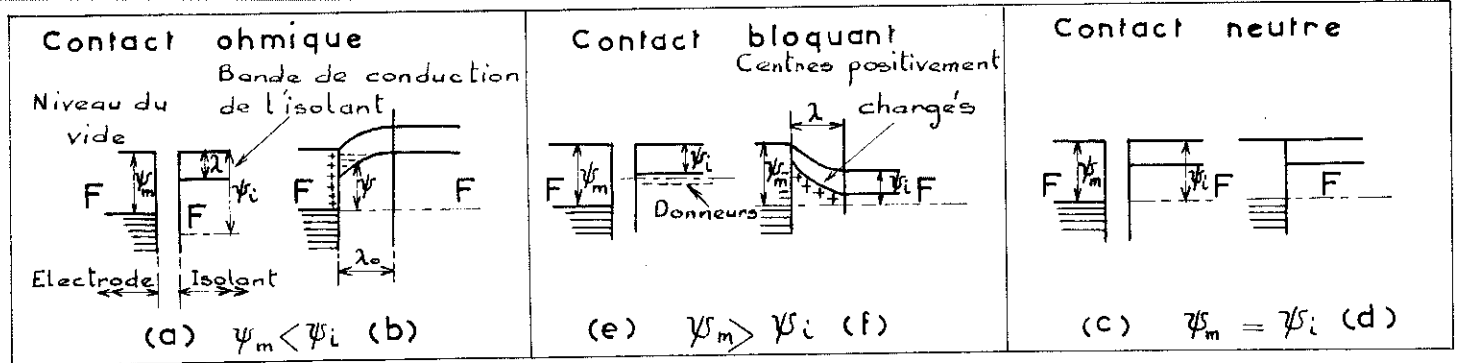
Temps de retard : Si l'on admet que l'instabilité se déclenche lorsque la chute de tension dans la couche chargée atteint la valeur critique V_c , on montre (49) que le temps de retard s'exprime par :

$$t_r \approx \frac{2V_c}{V+V_c} \frac{L^2}{kV} \quad (\text{I,5}) \text{ (toujours en supposant le}$$

champ nul sur l'injecteur) ou encore par :

$$t_r = \text{cte} \times \frac{\eta}{\epsilon \bar{E}^2} \quad (\text{I,6}).$$

Une expression de ce type a été donnée par FELICI (43) pour le temps qui est nécessaire au liquide afin d'atteindre la vitesse uniforme $v = \sqrt{\epsilon/\rho} \bar{E}$ (temps "d'accélération"). Ceci montre que la viscosité du fluide joue un rôle capital ; l'accélération progressive du liquide a été mise en évidence sur du pyralène (20).



Mobilité EHD : La viscosité joue également un rôle prépondérant sur la mobilité EHD ; dans les fluides visqueux, la mobilité apparente croît fortement avec la tension : la dépendance est sensiblement linéaire (20) (55) en régime transitoire, la variation de la mobilité apparente peut s'étendre sur deux décades, depuis la mobilité ionique vraie jusqu'à une valeur proche de la valeur limite $\sqrt{\epsilon/\rho}$. Notons enfin qu'en régime stationnaire, la mobilité apparente maximale est bien plus faible qu'en régime transitoire, à cause de la forte dissipation d'énergie due à la turbulence très fine qui existe dans le liquide ($7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$ contre $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$ dans le nitrobenzène). FELICI (53) a estimé cette valeur à $0,14 \sqrt{\epsilon/\rho}$ qui donne des résultats en accord avec les résultats expérimentaux. Un modèle basé sur la théorie des longueurs de mélange permet d'étudier le régime stationnaire d'injection unipolaire (55).

L'exemple de l'injection unipolaire nous a permis de montrer le rôle fondamental que jouent les phénomènes EHD. Nous terminerons ce paragraphe en revenant aux tourbillons "instantanés" décrits par AVSEC (38) ; de tels tourbillons se produisent que les électrodes soient bloquantes (en fait, elles sont recouvertes d'un isolant dans l'expérience d'AVSEC) ou ouvertes (membranes électrodialytiques) comme dans une expérience faite par GOSSE (56) : l'électrodialyse de nitrobenzène conducteur (résistivité initiale : $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$). Dans les deux cas, il y a séparation des charges positives et négatives, et tout se passe comme si la zone centrale (neutre) injectait vers chaque électrode (48) ; on peut évaluer le critère correspondant à ce cas (système dans un état pseudo-stationnaire) ; il faut remplacer pour l'injecteur les conditions sur la vitesse par des conditions de continuité ; la contrainte hydrodynamique est encore plus faible que celle caractérisant une surface libre, donc $T_c < 95$; une évaluation montre que $T_c \lesssim 40$ (57), ce qui donne $V_c \sim 5 \text{ Volts}$ pour le nitrobenzène et $V_c \sim 30 \text{ Volts}$ pour les pyralènes (tension critique relative à chacune des zones unipolaires).

En conclusion, c'est l'instabilité qui sera la règle,

et la contribution du mouvement du liquide au transport des charges pourra fortement dépendre de la tension appliquée, qu'elle soit continue ou alternative, ou bien qu'il s'agisse d'un échelon de tension.

II - CONDUCTION VOLUMIQUE DANS LES DIELECTRIQUES LIQUIDES

Nous allons maintenant analyser le cas où, contrairement à celui du paragraphe précédent, l'isolant est imparfait, mais où il n'y a pas de phénomènes d'injection aux électrodes : celles-ci sont supposées ouvertes (les porteurs collectés sont instantanément déchargés). Les porteurs préexistent ou apparaissent dans le volume du diélectrique selon des mécanismes dont nous allons parler ; nous envisagerons dans un premier temps le régime stationnaire de conduction, puis l'état transitoire (dans un cas particulier).

Tout d'abord, rappelons que l'on peut diviser les liquides en deux classes :

1°) Les liquides non polaires, extrêmement peu dissociants, dont la constante diélectrique relative est voisine de 2 (hexane, benzène, huile de transformateur) ; leur résistivité dépasse $10^{14} \Omega \text{cm}$ avec une purification classique, elle peut atteindre $10^{20} \Omega \text{cm}$ exceptionnellement (hexane (1)). Leur conductibilité augmente généralement à cause de traces d'eau, dont le rôle consiste à ioniser les impuretés électrolytiques (58).

2°) Les liquides polaires, que l'on subdivise en deux catégories - les corps *autoionisés* ou *auto-dissociés*, tels que l'eau le méthanol et l'éthanol ; l'équilibre de dissociation est régi par la réaction : $AB \xrightleftharpoons[K_R]{K_D} A^+ + B^-$ (K_D , K_R : constantes de vitesse de dissociation et de recombinaison).

- les corps *non-autoionisés*, comme les chlorodiphényles (pyralènes ; ϵ_r : 5 à 6), le nitrobenzène ($\epsilon_r \sim 36$), le carbonate de propylène ($\epsilon_r \sim 69$).

Cette classification a été simplifiée à l'extrême par rapport aux classifications très détaillées qui ont été proposées (59) (60).

Tous les liquides polaires sont susceptibles de dissocier les impuretés qu'ils peuvent contenir. Cependant, le coefficient de dissociation α peut varier dans des proportions considérables *selon la constante diélectrique*, depuis la valeur 1 (impureté totalement dissociée, comme le picrate d'ammonium dans le nitrobenzène, en concentration inférieure à 10^{-5} mole/l), jusqu'à des valeurs aussi basses que 10^{-8} ou 10^{-9} (61) (comme c'est le cas dans le chlorobenzène, les pyralènes). Si C désigne la concentration de l'électrolyte (en mole/l), rappelons qu'elle est liée à α par la relation :

$$\frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = K_D \quad (I,7) \quad (\text{loi de dilution d'OSTWALD}).$$

Le rôle de telles impuretés apparaît clairement dans l'exemple suivant. Une impureté qui aurait pour masse moléculaire 100, qui se trouverait en concentration de 1 p.p.m., conférerait à un liquide où elle serait totalement dissociée une résistivité initiale de $5 \times 10^6 \Omega \text{cm}$, alors que dans un autre liquide, où le degré de dissociation α serait 10^{-7} , la résistivité initiale atteindrait $5 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ (on suppose dans les deux cas que la mobilité des ions est $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ ce qui est typique des liquides peu visqueux). Imaginons que l'on électrolyse de telles solutions, par exemple en appliquant 100 Volts à un cube de 1 cm de côté, et en maintenant constant le courant initial ; les temps d'électrolyse que l'on peut calculer (grâce à la loi de Faraday) vaudront respectivement 50 secondes.. et 20 ans ! Si au lieu de maintenir le *courant constant*, on maintient la *tension constante*, que deviendraient par exemple les temps d'électrolyse ? Cette question, en apparence anodine, n'a pas de réponse évidente. En effet, considérons le rapport de la densité de charge volumique q_0 (d'ions positifs ou négatifs) à la valeur moyenne eV/L^2 , on trouve à nouveau le nombre $C = q_0 L^2 / eV$, rencontré au paragraphe précédent, q_0 désignant la densité de charge sur l'injecteur ; remarquons aussi que :

$$C = \frac{t_0}{2\tau_0} \quad (I,8)$$

$t_0 = L^2/kV$: temps de transit d'un ion d'une électrode à l'autre sous champ homogène ; $\tau_0 = \epsilon\epsilon_0$: temps de relaxation de conduc-

tion à l'instant initial. A l'instant initial, le nombre C_0 vaut respectivement 1 et 10^7 selon le liquide considéré (les constantes diélectriques sont prises égales à 10 pour simplifier). Dans le cas d'un liquide conducteur, supposé immobile les charges spatiales joueraient un rôle considérable, la tension n'étant appliquée au bout d'un temps bref qu'à deux couches fines, comme nous le verrons par la suite. En fait, il n'en est sans doute jamais ainsi, l'agitation électrohydrodynamique spontanée réalisant un effet de brassage qui réduit beaucoup les charges spatiales.

L'exemple précédent permet de situer rapidement les possibilités de l'*électrodialyse*, appliquée avec tant de succès aux liquides polaires, et qui n'est autre qu'une électrolyse pratiquée avec des électrodes ouvertes et non-injectantes (membranes ou vernis électrodialytiques). L'électrodialyse est remarquablement efficace pour les impuretés fortement dissociées, qui sont pratiquement éliminées en totalité ; le courant résiduel qui traverse un électrodialyseur (électrodialyseur isolé, ou qui constitue l'épurateur d'un circuit de purification dynamique par recyclage), au bout d'un temps très long (heures, jours) peut être dû à des impuretés faiblement dissociées ou à des causes permanentes de pollution ou encore à de très faibles injections par les membranes (et aussi à la conductibilité propre du liquide s'il est lui-même auto-dissocié).

Avant d'aborder l'étude des interfaces solides-liquides auxquelles sont consacrés les chapitres II et III, nous nous sommes proposés d'étudier les phénomènes de conduction en volume, l'essentiel de l'étude expérimentale portant sur le nitrobenzène et sur l'éthanol, liquide auto-dissocié dont on connaît bien les constantes physico-chimiques (4) et dont la conductibilité limite est assez élevée ($3 \text{ à } 4 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$) (4) (62) pour qu'il puisse supporter des champs intenses en régime stationnaire sans que sa température s'élève fortement. Il n'existe aucun résultat relatif aux corps autoionisés sous champ intense bien qu'ils se prêtent à certains calculs déduits de la théorie de THOMSON (63), théorie que nous allons rappeler brièvement, avant d'examiner celles d'autres auteurs, et d'étudier le déroulement dans le temps de l'électrolyse, sous tension constante d'une impureté totalement dissociée dans un liquide non autoionisé.

1. Rappel sommaire de la théorie de THOMSON (29)

Dès la fin du siècle dernier et jusqu'en 1930 environ, de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été dévolus à l'étude de la conduction des gaz ionisés. En particulier, J.J. THOMSON contribua de façon essentielle aux progrès de la connaissance dans ce domaine ; ses premiers travaux furent entrepris à la fin du XIXe siècle, la première édition du traité sur la conduction de l'électricité dans les gaz date de 1903, la seconde de 1911, celle dont nous disposons de 1928. Les équations générales tenant compte de la création, de la recombinaison et de la diffusion des porteurs de charge, sont établies facilement, elles sont valables aussi bien pour les solides et liquides que pour les gaz, mais ne possèdent pas de solution exacte ; HERTZFELD (64) analyse les solutions approchées proposées par P. LANGEVIN (1913), G. JAFFE (1914) et lui-même, pour lesquelles on suppose que la diffusion joue le rôle prépondérant : ces solutions ne sont à envisager que pour les très faibles tensions appliquées (quelques volts). Nous n'examinerons au contraire que le cas retenu par THOMSON, où la diffusion est négligeable ; ces notations sont modifiées de la façon suivante : le taux de formation d'ions par unité de volume et de temps : $q(m^3 \times sec)^{-1}$ est remplacé par : $K_D \times V$ (K_D s'exprime en $(sec)^{-1}$, V est le nombre de molécules dissociables par unité de volume) ; α est remplacé par K_R (constante de recombinaison qui s'exprime en $m^3 \times sec^{-1}$). On a :

$$j = (k_+ q_+ + k_- q_-)E \quad (I,9)$$

$$(q_+ = n_+ e, \quad q_- = n_- e)$$

$$\frac{d}{dx} (k_+ n_+ E) = K_D V - K_R n_+ n_- = - \frac{d}{dx} (k_- n_-) \quad (I,10)$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{q_+ - q_-}{\epsilon} \quad (I,11)$$

THOMSON aboutit à l'équation différentielle non-linéaire :

$$\frac{d^2 E^2}{dx^2} = \frac{2e}{\epsilon} \left[\frac{1}{k_+} + \frac{1}{k_-} \right] \left[K_D V - \frac{K_R}{e^2 E^2 (k_+ + k_-)} \left(j + \frac{\epsilon k_+}{2} \frac{dE^2}{dx} \right) \left(j - \frac{\epsilon k_-}{2} \frac{dE^2}{dx} \right) \right] \quad (I, 12)$$

résolue de façon approchée par MIE (65) et SEELIGER (66).

Avec les hypothèses (peu restrictives en générale dans les liquides) : $k_+ = k_- = k$ et $K_D V = \text{Cste}$, THOMSON peut établir une relation entre les champs sur les électrodes ($E_+ = E_-$) et le champ dans le plan médian du diélectrique (E_0), ainsi qu'une relation entre la densité de courant j , et E_0 .

THOMSON propose en outre une solution particulière avec ($k_+ \neq k_-$) qui est obtenue si :

$$n_+ = n_- = \left[\frac{k_D V}{k_R} \right]^{1/2} \quad (I, 13), \text{ laquelle n'est autre}$$

que l'expression de la loi d'action de masse relative à l'équilibre dissociation-recombinaison dont la grande généralité a été montrée par SPENKE (67) à propos des semi-conducteurs. La solution proposée ne s'applique d'ailleurs qu'à la partie centrale du diélectrique ; dans les deux couches (d'épaisseur λ_+ et λ_-) proches des électrodes, THOMSON suppose qu'il n'y a pas recombinaison des ions.

En résumé, avec les hypothèses précédentes, la courbe $j(V)$ est sensiblement linéaire aux faibles tensions :

$$j_0 = (k_+ + k_-) \left(\frac{k_D V}{k_R} \right)^{1/2} e E_0 \quad (I, 14) \quad E_0 = \frac{V}{L}$$

Le milieu possède une conductivité : $\gamma = (k_+ + k_-) \left[\frac{k_D}{k_R} \right]^{1/2} e \quad (I, 15)$

Aux fortes tensions, il y a saturation du courant dont la densité est :

$$j_s = K_D V e L \quad (I, 16)$$

Si l'on désigne par V_s la tension de saturation obtenue en faisant $j_0 = j_s$, et $k_+ = k_- = k$, soit :

$$V_s = \frac{(k_D V k_R)^{1/2}}{2 k} L^2 \quad (I, 17)$$

Notons que : $j/j_s \sim 0,60$, lorsque $V = V_s$ (65), et que $2/(k_D V k_R)^{1/2} = L^2/kV_s$, temps de transit d'un ion dans le champ uniforme V_s/L .

Les chutes de tension V_+ , V_- dans les couches λ_+ , λ_- ont été calculées par THOMSON ; SILVER (68) a fait remarquer que la partie centrale, électriquement neutre, injectait vers les électrodes, et montré que : $j \propto k_+ V_-^2 / \lambda_-^3$ (et : $j \propto k_- V_+^2 / \lambda_+^3$) relation qui n'est autre que la loi familière du courant limité par charge spatiale. Soulignons cependant que la courbe $E(x)$ dans les zones unipolaires, si elle est parabolique, présente sa concavité vers les E positifs, contrairement au cas de l'injection unipolaire, où $E \propto x^{1/2}$. Lorsque les couches se sont rejointes, ou négligeant la recombinaison, (I,7) se réduit à :

$$\frac{d}{dx} (k q_+ E) = - \frac{d}{dx} (k q_- E) = K_D v_e \quad \text{d'où} \quad \begin{aligned} k q_+ E &= K_D v_e x \\ k q_- E &= K_D v_e (L-x) \end{aligned}$$

$$\text{d'où : } E^2(x) - E_{el}^2 = \frac{2 K_D v_e}{\epsilon L} (x^2 - Lx) \quad (1,18)$$

E_{el} : champ sur les électrodes

$$E_{el}^2 - E_0^2 = \frac{j_s L}{2\epsilon k}$$

E_0 = champ dans le plan médian

et :

$$2\bar{E}\Delta E \sim \frac{j_s L}{2\epsilon k}, \quad \text{donc : } \frac{\Delta E}{E} \sim \frac{j_s L}{4\epsilon k E^2} = \frac{j_s L^3}{4\epsilon k V^2} \quad \text{ainsi}$$

l'expression de la distorsion relative du champ est analogue à celle que donne l'injection unipolaire :

$$\frac{\Delta E}{E} \sim \frac{j_s L^3}{\epsilon k V^2} \quad (\Delta E = E_+ - E_-)$$

Cette distorsion peut être très grande comme l'ont montré MIE et THOMSON pour les gaz ; de plus si l'on prend pour K_R la valeur calculée par LANGEVIN, soit :

$$K_R = \frac{e(k_+ + k_-)}{\epsilon} \quad (I,19)$$

on obtient :

$$\frac{E_+}{E_0} = \left(1 + \frac{k_+}{k_-}\right)^{1/2} ; \quad \frac{E_-}{E_0} = \left(1 + \frac{k_-}{k_+}\right)^{1/2} \quad (I,20)$$

relations que l'on trouve dans GANGER (69) ; si $k_+ = k_- = k$:
 $E_+/E_0 = 2$.

2. Exposé et commentaires de quelques résultats relatifs à la conduction volumique dans les fluides.

La théorie de THOMSON est très bien vérifiée expérimentalement comme l'a montré SEEMANN en 1912 (70) pour de l'air soumis à un rayonnement X (cf. figure 6). Le rayonnement ionisant est nécessaire pour faire varier de façon importante le taux de formation d'ions par cm^3 et par seconde ; à titre d'exemple, dans l'air et dans les conditions usuelles, il ne se forme que quelques paires d'ions par cm^3 et par seconde ; le taux de recombinaison est $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{sec}$ (69), la conductibilité γ (cf. I,12) vaut environ $10^{-15} \Omega^{-1} \text{ x cm}^{-1}$ (avec $k_+ \sim k_- \sim 2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$) ; pour deux plans écartés de 1 cm, la densité de courant de saturation est $j_s \sim 9 \times 10^{-19} \text{ A/cm}^2$ et la tension de saturation $V_s \sim 1,6 \times 10^{13} \text{ Volts}$, valeurs extrêmement petites, entraînant des difficultés expérimentales considérables. Grâce aux rayons X, SEEMANN peut multiplier le taux de création d'ions q par un facteur 10^6 environ ; en effet, entre plans de surface 80 cm^2 , distants de 1 cm, il obtient pour courant de saturation $I_s \approx 3 \times 10^{-10} \text{ A}$ (or : $j_s \propto q$) et pour tension de saturation $V_s \approx 2 \text{ Volts}$ (or $V_s \propto \sqrt{q}$). En opérant entre 1 cm et 5 cm, et en faisant varier l'intensité du rayonnement ionisant (donc en faisant varier q), SEEMANN montre que l'on obtient une courbe unique courant-tension en introduisant les grandeurs réduites j/j_s et V/V_s . Il souligne la nécessité d'opérer avec des électrodes ne donnant pas lieu à des phénomènes d'injection (c'est le cas avec l'aluminium) ; il obtient les meilleurs résultats avec des électrodes recouvertes de papier de soie imprégné de glycérine. En ce qui concerne la forme des courbes, jusqu'à $j/j_s = 0,7$, l'accord est excellent avec des formules proposées par MIE et SEELIGER (ces formules ne diffèrent de celles de THOMSON que de quelques %) ; pour $0,8 < j/j_s < 0,95$, l'écart ne dépasse pas 1 à 1,5%.

En 1985, THOMSON montra que l'irradiation de liquides isolants par les Rayons X accroissait leur conductibilité électrique. Mais c'est P. CURIE (71) qui signala dès 1902 la différence essentielle entre gaz et liquides soumis à l'irradiation : dans les liquides, on n'obtient pas de courant de

saturation, le courant continue à croître quand la tension augmente. JAFFE confirma cette observation dans les travaux qu'il effectua entre 1906 et 1913 ; il observa une augmentation presque linéaire du courant d'ionisation en fonction du champ électrique E, au-dessus d'une certaine valeur et proposa une loi de la forme :

$$I = f(E) + C_{(L)} E \quad (I,21)$$

$f(E)$ tendant vers une valeur constante quand E augmente. JAFFE (72) explique que le courant d'ionisation n'arrive pas à saturation parce que les rayonnements ionisants produisent une ionisation "en colonne" : les ions s'accumulent dans des cylindres entourant les trajectoires des particules ionisantes ; à l'intérieur de telles "colonnes", les distributions initiales d'ions évoluent dans le temps sous l'influence de la diffusion, de la recombinaison et de l'intensité du champ. La recombinaison préférentielle dans les colonnes empêche d'observer le palier de saturation. Cette théorie date de 1913 ; LEA, en 1934 a proposé un modèle analogue : la recombinaison préférentielle se produit dans des groupes, plutôt que dans des colonnes ; la symétrie sphérique remplace en quelque sorte la symétrie cylindrique des colonnes (1). Des discussions du Colloque sur les Phénomènes de Conduction dans les Liquides Isolants qui s'est tenu à Grenoble en Septembre 1968, il ressort que la théorie de LEA est un peu plus précise que celle de JAFFE (pour les liquides non polaires irradiés). La théorie de JAFFE paraît cependant suffisante pour interpréter le comportement des gaz comprimés et des liquides soumis à l'irradiation.

Des variations du courant d'ionisation de la forme donnée par la formule de JAFFE (I,21) ont été confirmées par tous les auteurs qui ont étudié la conduction des liquides irradiés, tout-au-moins pour les champs faibles (quelques dizaines de kV/cm) ; la nécessité d'employer des liquides extrêmement purs (10^{18} à 10^{20} $\Omega \cdot \text{cm}$) a été soulignée par ADAMCZEWSKI (1) et les chercheurs de l'Université de Toulouse (73) (74). Les liquides impurs donnent lieu à des phénomènes parasites masquant le phénomène de conduction induite que l'on souhaite observer : lorsque le liquide est très bien purifié, le rapport

entre conductivité "naturelle" et conductivité induite atteint 10^3 à 10^4 (1). A champ constant, et suffisamment élevé, les auteurs s'accordent pour trouver que la densité de courant croît avec la distance qui sépare les électrodes ; la figure 7, extraite du livre d'ADAMCZEWSKI, illustre ce résultat. Elle montre également qu'en prolongeant les parties linéaires des courbes de courant, les points d'intersection avec l'axe des ordonnées correspondent à des courants I_0 qui varient linéairement avec la distance. En fait, les parties linéaires des courbes de courant sont très courtes sinon inexistantes. Lorsque le champ est accru, la pente $\Delta I / \Delta E$ ne cesse de décroître (74)(75). Enfin, les travaux menés à Toulouse sur les chambres d'ionisation à liquides, ont montré que la droite prolongeant la partie linéaire des courbes de courant coupait l'axe des abscisses en différents points suivant la nature du rayonnement (α , γ , neutrons) (76).

Dans un chapitre de son livre, consacré à l'"ionisation spontanée", NIKURADSE (77) a analysé les travaux relatifs à la conduction volumique des liquides non irradiés. Les premiers travaux ont donné des résultats incohérents, parce que les liquides possédaient des résistivités initiales très différentes. JAFFE est le premier à opérer avec de l'hexane très pur ; (il obtient un courant de saturation avec un condensateur cylindrique ; l'intensité du courant de saturation est divisée par 2 lorsqu'on entoure la cellule d'un blindage au plomb. L'évolution dans le temps du courant de saturation sous tension constante dans les liquides, fut mise en évidence par VON SCHWEIDLER dès 1900 puis par SCHRÖDER en 1909, et ces premières preuves expérimentales d'un courant de saturation "électrolytique" incidèrent MIE à transposer la théorie de la conduction des gaz aux liquides. D'après MIE, la conductibilité suivrait d'abord la loi parabolique de THOMSON, mais s'en écarterait par la suite ; elle dépendrait en particulier de paramètres faisant intervenir le coefficient de recombinaison et la mobilité des ions. JAFFE a fait d'autres expériences avec de l'hexane très pur ($10^{18} \Omega \text{cm}$), dans lequel en dissolvant de l'oléate de plomb il obtient des conductibilités comprises entre 10^{13} et $10^{15} \Omega \text{cm}$; il détermine les coefficients de dissociation et de recombinaison, et trouve que la relation de LANGEVIN est vérifiée. Dans les liquides très bien purifiés

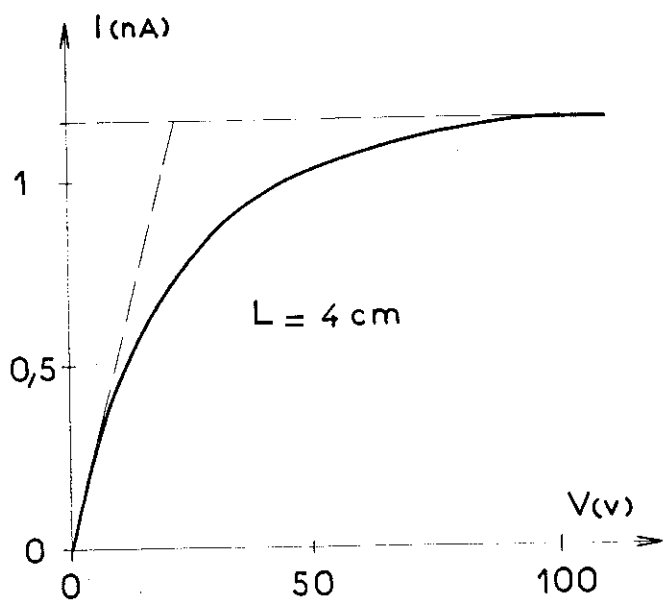


Fig. 6 : Courbe courant-tension dans l'air soumis à un rayonnement X (d'après SEEMANN (70))

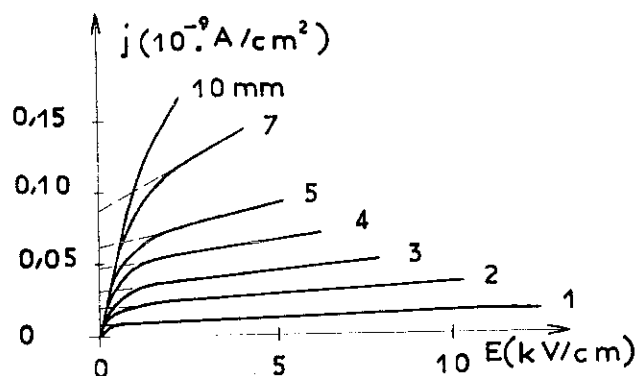


Fig. 7 : Densité de courant en fonction du champ électrique pour différentes distances (d'après ADAMCZEWSKI (1)).

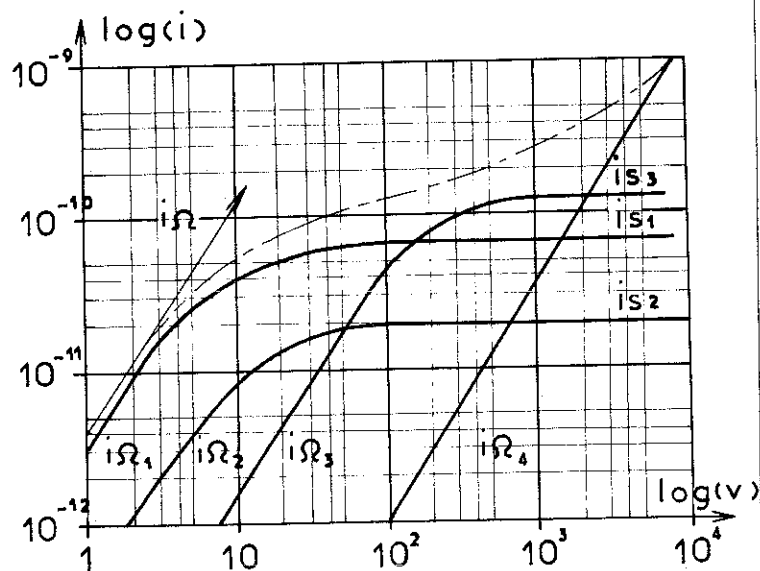


Fig. 8 : Densités de courant en fonction de la tension, calculées d'après les résultats expérimentaux et correspondant à plusieurs impuretés dans le nitrobenzène (d'après GASPARD (82)).

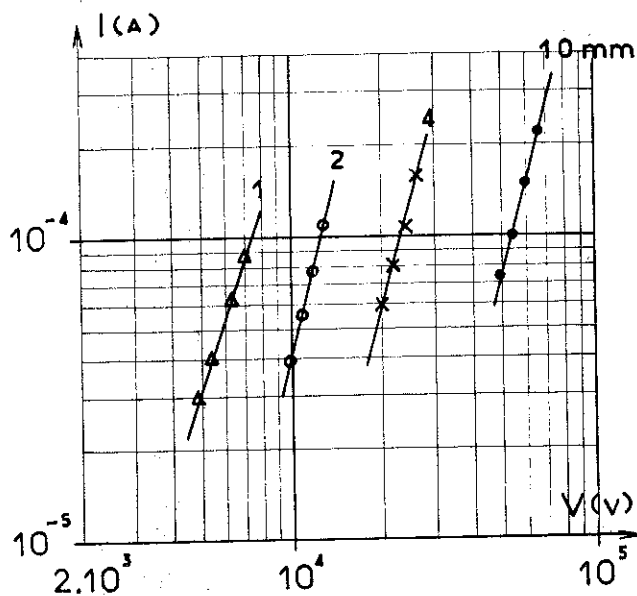


Fig. 9 : Courbes courant-tension dans le nitrobenzène tracées en coordonnées logarithmiques, d'après les résultats de NIKURADSE (90) .

cependant, (sans adjonction d'impuretés), le courant de saturation ne varie pratiquement pas avec la distance (les essais de JAFFE portent sur l'hexane, le chlorobenzène, l'huile minérale).

Entre 1920 et 1940, un grand nombre de travaux expérimentaux ont été consacrés à la mesure des constantes de Kerr de divers liquides, et plus particulièrement du nitrobenzène. Les distorsions de champs rencontrées étaient souvent très grandes (nous y reviendrons au chapitre II). MOLLER (78) en particulier, a relevé des cartes de champ dans du nitrobenzène de résistivité voisine de $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, qui évoquent tout-à-fait l'allure du champ au voisinage de la saturation : pour $L = 0,352 \text{ cm}$, $V = 3500 \text{ Volts}$: $E_+/E_0 \approx 1,31$, $E_-/E_0 \approx 1,11$; la distorsion décroît ensuite régulièrement quand la tension est accrue (jusqu'à 10,5 kV). Cependant, ni MOLLER, ni aucun autre physicien ne fit à cette époque le rapprochement avec la théorie de THOMSON. Il n'est même plus question de cette théorie dans les monographies assez récentes de LEWIS (15), ou de WATSON et SHARBAUGH (79).

En 1963, ZAKY et al. (80) obtiennent sur des échantillons très purs d'hexane, des courbes $I(V)$ ayant la même allure que celle obtenue dans les gaz (électrodes sphériques $75 \mu\text{m} < L < 175 \mu\text{m}$; $0 < \bar{E} < 600 \text{ kV/cm}$) ; la conductibilité observée est attribuée essentiellement à la présence d'impuretés électrolytiques. Ils indiquent une autre méthode pour déterminer la relation courant-tension (en supposant le champ uniforme) et obtiennent :

$$j = 2 \text{ keE} \left(\frac{K_D v}{K_R} \right)^{1/2} \text{ th} \left[\frac{L(K_D v \cdot K_R)^{1/2}}{\text{keE}} \right]$$

En champ faible, on retrouve la loi d'Ohm, et en champ intense le courant de saturation. Le coefficient de recombinaison trouvé expérimentalement par ces auteurs est $10^{-8} \text{ cm}^3/\text{sec}$, ce qui est 10 fois supérieur à la valeur de LANGEVIN.

En 1965, SILVER (68) a proposé d'interpréter certains résultats expérimentaux de FORSTER sur le benzène, par la théorie de THOMSON. Dans un article de mise au point, BRIERE et GASPARD (63) envisagent à nouveau d'appliquer cette théorie aux liquides, et plus particulièrement aux liquides autoionisés tels que l'eau, le méthanol et l'éthanol dont ils ont calculé certaines caractéristiques électriques (j_s , V_s) en admettant que la formule de LANGEVIN était vérifiée. Cependant, on ne possède aucun résultat expérimental qui permette d'affirmer que la théorie de THOMSON s'applique à ces liquides ; on sait que les résistivités "limites" (c'est-à-dire relatives au liquide pur) calculées d'après les données de la conductimétrie et de l'électrométrie peuvent être atteintes pour ces trois liquides (4), ce qui est un résultat remarquable, que ce soit à l'aide de résines échangeuses d'ions (4) ou par électrodialyse (62) (81). GASPARD s'appuie sur la théorie de THOMSON pour expliquer la conduction du nitrobenzène (conduction naturelle ou induite par un rayonnement u.v) (82) (83) et pour étudier les cinétiques de relaxation ; il conclut à l'existence de plusieurs impuretés dans ce liquide : chacune participe à la conduction en donnant une variation linéaire du courant, suivie d'un palier de saturation (cf. figure 8). Cependant, il obtient des constantes de recombinaison en désaccord complet avec la formule de LANGEVIN (les valeurs données par GASPARD sont 10^3 à 10^5 fois plus petites) ; nous reviendrons ultérieurement sur ces résultats plus en détail.

3. Autres théories de la conductibilité électrique volumique des liquides.

Théorie d'ONSAGER (1934) (84). Elle est relative à la modification de la constante de dissociation du liquide sous l'action du *champ électrique* ; elle a été proposée pour rendre compte du comportement des électrolytes faibles. La variation de K_D sous l'influence du champ est de la forme :

K_{D0} est la constante de dissociation en l'absence de champ électrique ; b caractérise l'électrolyte et le solvant ; dans le cas d'un électrolyte binaire :

$$b = \frac{e^3}{2\epsilon(kT)^2} E$$

Aux champs intenses, $K_D(E)$ a pour expression asymptotique :

$$K_D(E) \sim K_D(0) (2/\pi)^{1/2} (8b)^{-3/4} \exp (8b)^{1/2}$$

La densité de courant varierait alors comme le produit $E\sqrt{K_D(E)}$ soit :

$$j \propto E^{5/8} \left[\exp E^{1/2} \right]^{1/2}$$

On remarquera que l'accroissement de conductibilité $\frac{\Delta\gamma}{\gamma}$ pour un champ de 100 kV/cm est de l'ordre de 20% pour l'éthanol ; pour un corps de faible constante diélectrique ($\epsilon_r = 2$), la conductibilité serait multipliée par 5 (toujours pour 100 kV/cm).

Cette théorie a été assez bien vérifiée sur des électrolytes faibles en solution dans l'eau (85). Quoiqu'elle ait été proposée pour rendre compte du comportement de l'hexane (86), il semble que l'accord soit fortuit (d'ailleurs, expérimentalement l'effet de la température n'est pas celui prévu par la théorie d'ONSAGER).

Théorie de PLUMLEY (1941) (87). Cette théorie est relative à l'accroissement de la constante de dissociation du *liquide lui-même* (et non plus des impuretés qu'il contient) lorsque le champ électrique s'accroît. La barrière de potentiel de coupure d'une molécule en ions est abaissée par l'action du champ appliqué E ; le calcul de la variation d'énergie correspondante est analogue à celui que l'on rencontre dans la théorie de SCHOTTKY relative à l'émission d'électrons dans le vide ; on trouve : $\delta W = 2(eE/\epsilon)^{1/2}$. Finalement, on obtient :

$$K_D(E) = K_D(0) \exp \frac{2 e^{3/2} (E/\epsilon)^{1/2}}{kT}$$

Remarquons que les lois d'ONSAGER et de PLUMLEY tendent vers une même expression asymptotique aux champs intenses (la loi de PLUMLEY conduit à des accroissements de conductibilité supérieurs d'un ordre de grandeur environ à ceux

que prévoit la théorie d'ONSAGER). Plusieurs auteurs ont obtenu des résultats expérimentaux en accord relatif avec la théorie de PLUMLEY, que ce soit dans les liquides non polaires (PLUMLEY lui-même, PAO (88), BLANC et al. (73), COELHO (89), ou dans l'eau désionisée (BRIERE (4)). Il semble cependant que l'accord entre ces résultats expérimentaux et les prévisions théoriques soit accidentel ; de nombreuses expériences tant sur les liquides polaires que sur les liquides non polaires, infirment les deux théories précédentes.

Théorie de NIKURADSE (1931) (90) (75). NIKURADSE suggère que les ions initialement présents dans le liquide se multiplient par collision lorsque le champ est intense selon un mécanisme analogue à celui proposé par TOWNSEND pour les gaz. On aurait alors :

$$j = j_0 e^{\alpha L} \quad (\alpha : \text{coefficient de multiplication})$$

Un tel mécanisme a été également invoqué par d'autres chercheurs (91). Cependant, cette théorie a été totalement mise en défaut par de nombreuses expériences faites en champs très intenses (plusieurs centaines de kV/cm) dans des liquides polaires ou non polaires. D'ailleurs, la figure 9 montre qu'en portant les résultats de NIKURADSE en coordonnées logarithmiques, on obtient plutôt une variation des courants en V^2/L^3 .

Théorie d'ADAMCZEWSKI (1968) (1). Cet auteur a proposé une formule générale concernant la conduction électrique des liquides, élaborée à partir de considérations analogues à celles qui ont permis d'établir la théorie de la conduction dans les gaz ; en particulier, la présence d'électrons libres (pouvant donner lieu à des ionisations par choc ou des avalanches) sert de base à cette théorie. Or, des travaux récents ont prouvé que la présence d'électrons libres dans les liquides n'était possible qu'en des circonstances tellement exceptionnelles (extrême pureté chimique du liquide) que cette théorie est également à rejeter dans l'immense majorité des cas.

4. Etude expérimentale en régime stationnaire de deux liquides polaires.

Nous présenterons deux types d'expériences :

- la cellule de mesure est "isolée"
- la cellule de mesure est placée dans un circuit de recyclage où le liquide est désionisé par électrodialyse, et sa température maintenue constante.

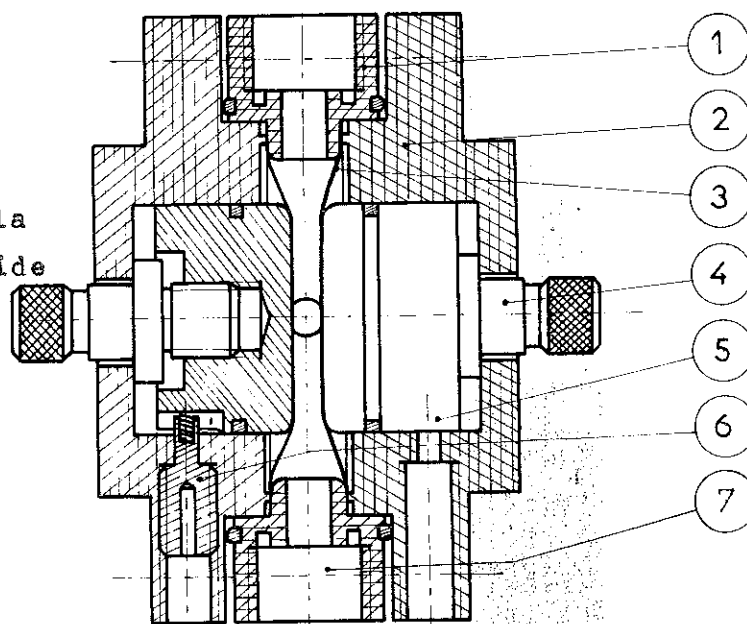
Les cellules employées sont représentées par le schéma de la figure 10 : les membranes (AMF 100) sont maintenues au contact des électrodes métalliques grâce à leur élasticité; lorsque les électrodes métalliques sont approchées l'une de l'autre, elles poussent les membranes (18) ; l'écartement entre électrodes-membranes est mesuré à l'aide d'une lunette de visée de 10 mm à 0,4 mm ; pour les plus faibles distances, les écartements sont déduits des mesures de capacité (à fréquence suffisamment basse) ; on obtient de bons recoupements également en plaçant les électrodes au contact, et en revenant par la suite en arrière d'une distance que l'on peut évaluer d'après la fraction de tour ou le nombre de tours effectués par les vis qui permettent le déplacement des électrodes.

Les membranes employées sont déshydratées dans l'éthanol anhydre. Les liquides étudiés (éthanol, nitrobenzène) ont été déshydratés sur tamis moléculaire LINDT puis distillés (distillation sous vide pour le nitrobenzène). La teneur en eau de ces liquides après quelques dizaines d'heures d'électrodialyse atteint en général quelques centaines de p.p.m.

a) ETHANOL

1) Cellule isolée : La figure 13 représente les courbes courant-tension pour des distances allant de 5 mm à 0,7 mm. Elles ont été tracées de la manière suivante : dans un premier temps, on applique progressivement une tension croissante à la cellule (les électrodes étant à une grande distance ~ 8 à 10 mm) de sorte à éliminer les impuretés fortement dissociées qui peuvent se trouver dans le liquide, sur les parois de la cellule, sur les membranes elles-mêmes ; cette opération est renouvelée 2 à 3 fois avec du liquide provenant de la colonne à distiller.

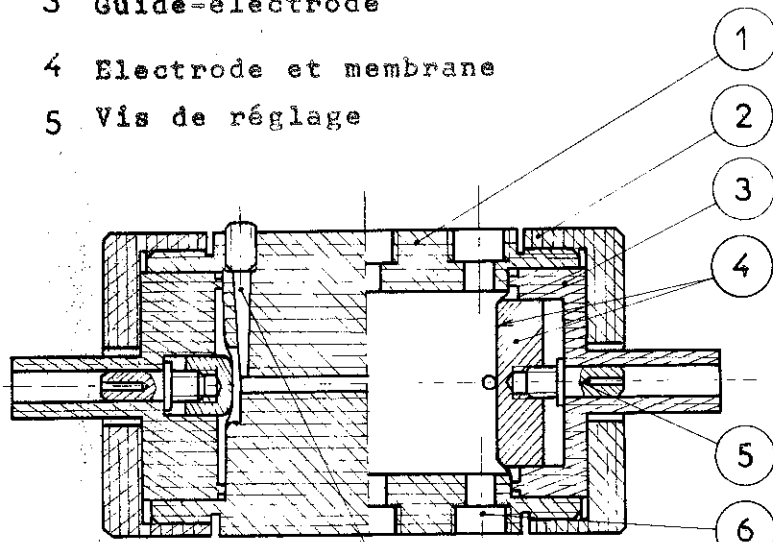
- 1 Corps (teflon)
- 2 Flasque (nylon)
- 3 Membrane
- 4 Vis de réglage
- 5 Electrode métallique
- 6 Amenée de tension
- 7 Orifices permettant la circulation du liquide



Ech: 2/3

Fig. 10 : Cellule de mesure à électrodes-membranes (distances $L < 10$ mm)

- 1 Corps (teflon)
- 2 Flasque (nylon)
- 3 Guide-électrode
- 4 Electrode et membrane
- 5 Vis de réglage



Ech: 1/3

- 6 Regard (verre pyrex)
- 7 Orifice de remplissage

Fig. 11 : Cellule de mesure à électrodes membranes (distance $L = 100$ mm)

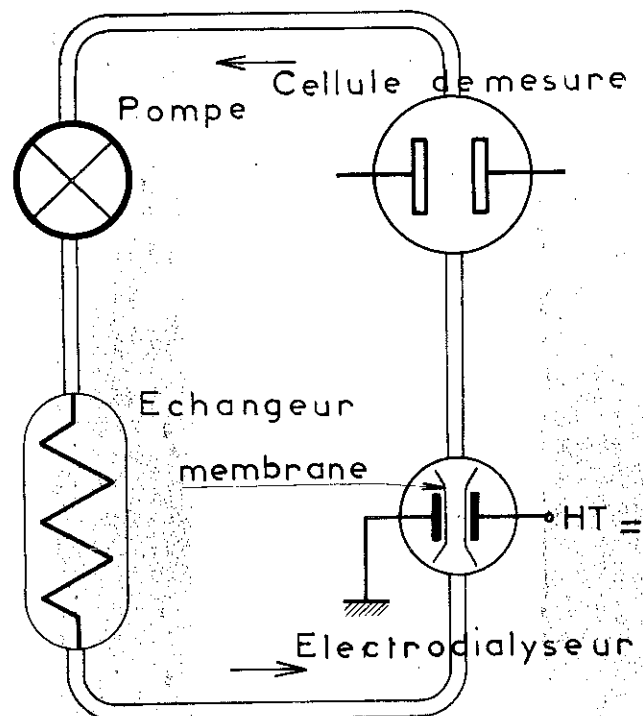


Fig. 12 : Circuit de purification dynamique des liquides par électro-dialyse.

Sous tension constante (par exemple 10 kV appliqués à 1 cm d'éthanol), le courant se stabilise au bout de quelques heures. Si la tension est augmentée, le courant obtenu se fixe pratiquement aussitôt à une valeur constante. Au contraire, si la tension est fortement abaissée, il faut attendre un certain temps pour obtenir un courant stable (dont la valeur est plus élevée que la valeur initiale). Un tel comportement est pratiquement toujours observé dans l'électrodialyse des liquides polaires de grande permittivité (alcool, eau, nitrobenzène, sulfolane, carbonate de propylène, etc.). Les courbes $I(V)$ sont relevées donc dans un *deuxième temps*, à tension décroissante, et en attendant suffisamment pour que chaque point soit stable. Dans un *troisième temps*, les électrodes sont rapprochées ; l'épuration sous tension constante est à nouveau pratiquée (sous champ moyen de 10 à 20 kV/cm); on recommence alors les opérations précédentes.

L'examen des courbes de la figure 13 permet de faire les observations suivantes :

- sous champ faible, la loi d'Ohm n'est pas suivie
- sous champ moyen, il existe une amorce de palier de saturation, suivi d'une remontée du courant.
- à tension constante, les courants sont plus intenses lorsque la distance diminue.
- aux fortes tensions, la résistivité apparente peut dépasser la résistivité "limite", soit environ $4 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ pour l'éthanol à l'ambiante (4).

Les résultats précédents permettent de formuler les conclusions suivantes :

- l'existence d'impuretés résiduelles, faiblement dissociées, masque en partie les phénomènes de conduction propres à l'éthanol lui-même ; en particulier, lors d'une brusque variation de la tension, la stabilisation du courant réclame des temps très longs (bien supérieurs au temps de relaxation de conduction de l'éthanol pur : $\epsilon \rho \sim 0,1 \text{ sec}$).

la saturation du courant est très certainement atteinte, puisque la résistivité "limite" peut être dépassée.

- la "remontée" du courant aux champs forts est très probablement causée par des injections parasites (sélectivité imparfaite des membranes, oxydo-réduction d'impuretés).

Remarque importante :

Pour un écartement des plaques compris entre 2 et 5 mm, une agitation du liquide est facilement décelée (par strioscopie) dès que la tension atteint une centaine de volts ; l'agitation devient de plus en plus violente lorsque l'on augmente la tension. Si l'on soumet le liquide à un échelon de tension, la cinématographie rapide permet d'observer que le mouvement prend naissance près de *chaque* des électrodes ; le liquide se déplace vers l'électrode opposée. Ces observations accréditent la thèse d'une bi-injection ; les courants transitoires présentent une bosse, et l'on peut penser que l'une des injections est bien plus forte que l'autre.

2) Cellule placée dans un circuit. La cellule qui a servi aux essais précédents est introduite dans un circuit d'épuration par électrodialyse (cf. figure 12). L'électrodialyseur est muni de membranes AMF 100 plaquées sur des électrodes métalliques écartées de 10 mm environ ; la tension appliquée est 10 à 15 kV ; le circuit contient à peu près 100 cm^3 de liquide, le débit est de quelques cm^3/sec . La résistivité mesurée dans l'électrodialyseur est voisine de $2 \times 10^{10} \Omega \times \text{cm}$; cette valeur est confirmée par la mesure de $\text{tg} \delta$ dans une cellule de contrôle à électrodes de duralumin placée en aval de l'épurateur et par les courbes courant-tension relevées dans la cellule de mesure utilisée précédemment.

En effet, la figure 14 montre que pour une très large gamme de distances (de 10 mm à 50 μm approximativement), les courbes courant-tension se divisent en 3 parties :

- une partie *linéaire* : la loi d'Ohm est très bien suivie.
- l'amorce d'un palier de saturation
- une remontée du courant : la loi de variation est grossièrement en V^2/L^2 .

La figure 15 montre les variations du courant en fonction de la distance pour différentes tensions appliquées ; elle permet l'observation des différents régimes (conduction ohmique : $I \propto L^{-1}$; saturation : $I \propto L$; injection : $I \propto L^{-n}$, $n \geq 2$: probablement en raison de l'agitation du liquide). Sur la figure 16, nous avons porté les courants "corrigés" (en fonction de la tension et en fonction de la distance) ; au courant mesuré, nous avons retranché, pour chaque distance, un courant variant en V^2 (vers lequel tend sensiblement le courant mesuré aux fortes tensions). Dans ces conditions, pour $0,05 \leq L < 1$ mm, on observe une saturation très nette du courant, et les courants sur le plateau croissent quand la distance augmente ; (la variation n'est cependant pas tout-à-fait linéaire comme le montre la courbe $I(L)$ de la figure 17 a. Le tableau suivant permet de comparer les valeurs de la tension de saturation calculée d'après l'expression : (I,14) aux valeurs appréciées d'après les courbes de la figure 16 : (Pour l'éthanol à 25°C : $k_+ = 6,17 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$; $k_- = 2,42 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$; $\epsilon_r = 24,3$; $K_D = 1,3 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ (63)).

L (mm)	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	1	2,5	5,2	10
V_s (calculée) (Volts)	0,33	1,3	5,3	12	33	132	825	3560	13200
V_s (expérimental) (Volts)	2	6	15	30	65	400	~2000	-	-

Si l'on exclut les très faibles distances ($L < 0,2$ mm) susceptibles de donner lieu à des erreurs - erreur sur l'écartement des plaques ; erreur sur la tension réellement appliquée au liquide : à cause de la chute de tension dans les membranes, la tension appliquée au liquide est certainement plus basse que la valeur annoncée - on constate que les tensions de saturation déterminées expérimentalement varient approximativement en L^2 (dans la gamme : $0,3 < L < 2,5$ mm, où l'on peut les apprécier (cf. figure 17 b). Enfin, les valeurs appréciées expérimentalement sont en assez bon accord avec les valeurs calculées (l'écart porte sur un facteur de l'ordre de 2 à 3).

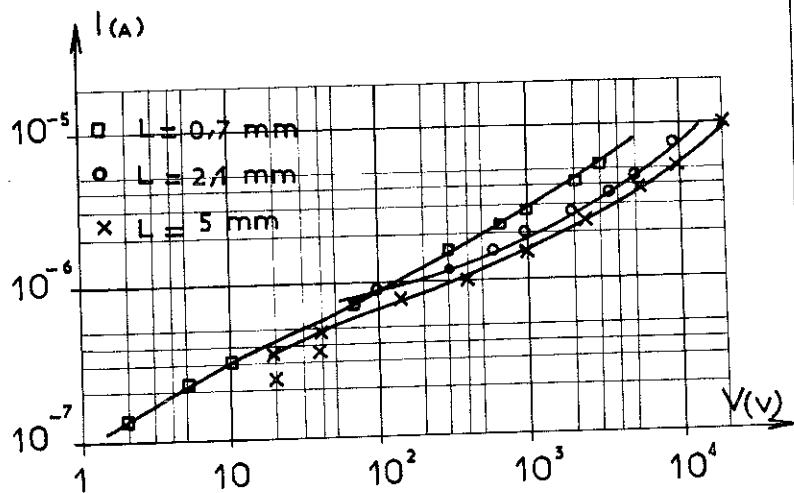


Fig. 13 : ETHANOL - Courbes courant tension entre électrodes membranes dans une cellule isolée (cellule de la figure 10).

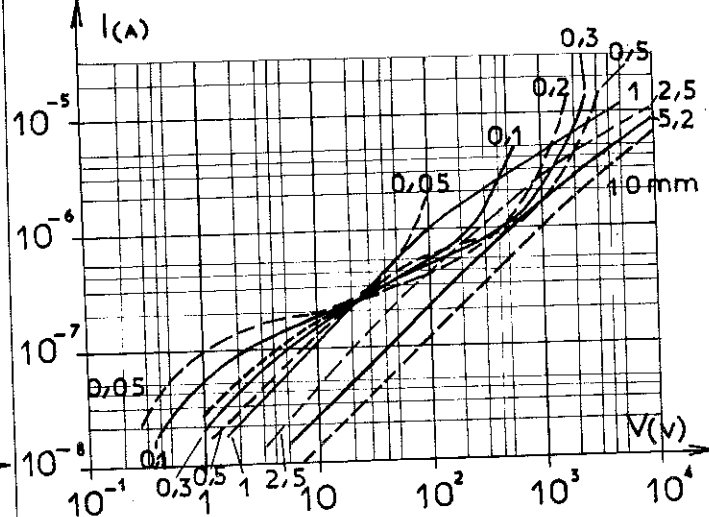


Fig. 14 : ETHANOL - Courbes courant tension entre électrodes membranes ; la cellule de mesure est insérée dans un circuit de désionisation où le liquide est maintenu par électrodialyse à une résistivité voisine de : $2 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$

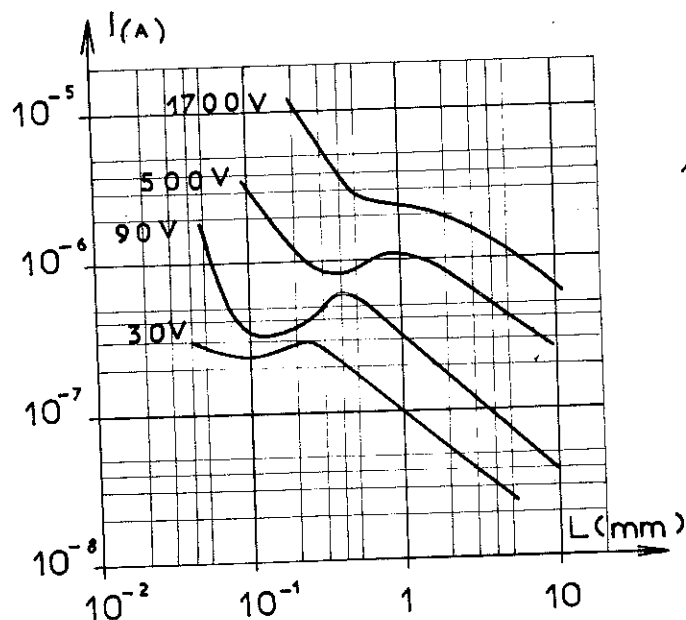


Fig. 15 : ETHANOL - Variations du courant en fonction de la distance pour différentes tensions appliquées.

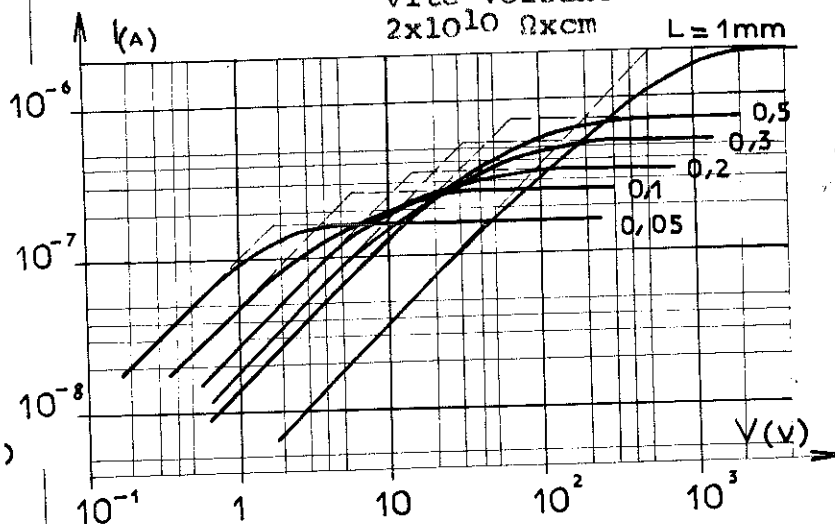


Fig. 16 : ETHANOL - Variation des courants corrigés (courants de la fig. 14 diminués de courants en V^2) en fonction de la tension et de la distance.

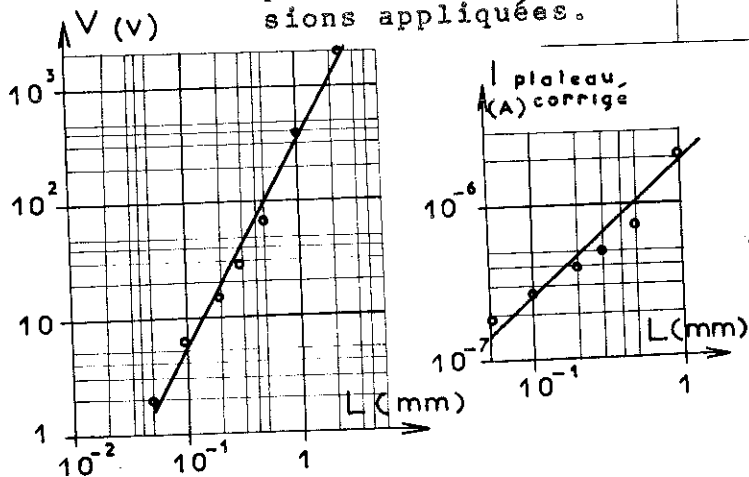


Fig. 17 : ETHANOL - (a) Tensions de saturation déduites des courbes de la figure 16. (b) Courants de saturation déduites des courbes de la figure 16.

(a)

(b)

Conclusions

On vérifie bien de façon semi-quantitative que dans l'éthanol désionisé par électrodialyse dans un circuit de purification dynamique, les phénomènes de conduction sont contrôlés par les cinétiques de dissociation et de recombinaison. Ainsi, comme de nombreux auteurs l'ont suggéré, l'analogie avec la conduction dans les gaz soumis à un rayonnement ionisant existe réellement. De plus, les résultats obtenus sont indépendants des hypothèses de THOMSON qui néglige la diffusion et suppose le fluide immobile ; malgré l'emploi d'électrodes-membranes, des phénomènes d'injection parasite se manifestent, et on observe une importante agitation du liquide ; cependant, ni la diffusion, ni l'agitation ne sont capables de modifier beaucoup la conduction telle qu'elle est donnée par les processus de dissociation et de recombinaison. Enfin, l'application de la formule de LANGEVIN est parfaitement justifiée dans le cas de l'éthanol, étant donné le bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées pour les résistivités, les courants et tensions de saturation.

b) NITROBENZENE

Ce liquide, dont la constante de Kerr est très grande (environ 500 fois supérieure à celle de l'éthanol) nous permettra d'obtenir dans des conditions favorables (champ électrique assez intense, grande distance entre électrodes) une information supplémentaire : la courbe $E(x)$ de répartition du champ dans le liquide. Le nitrobenzène n'est, en principe, pas autoionisé, aussi la conduction résiduelle ne sera-t-elle le fait que d'impuretés (ou d'injections), impuretés généralement impossibles à identifier. Les échantillons de liquide que nous avons étudiés ont été déshydratés sur tamis moléculaire et distillés sous vide.

1) Cellule isolée : Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour l'éthanol ; les membranes sont également des membranes AMF 100. La figure 18 représente les courbes courant-tension obtenues à tension décroissante et distance décroissante (de 7 mm à 0,5 mm) ; les constatations sont analogues à

celles que nous avons faites pour l'éthanol, essentiellement en ce qui concerne le temps d'établissement des courants après variation de la tension et la remontée des courants aux champs intenses. On notera que dans l'expérience rapportée ici, les courants sont d'autant plus élevés à tension constante que la distance est plus petite. Dans une autre série d'expériences conduites de façon analogue, la remontée des courants était plus marquée et, aux champs intenses les courants variaient sensiblement en V^2/L^3 , (dans cette expérience, on avait : $0,1 \text{ mm} \lesssim L < 10 \text{ mm}$). Donc, l'accroissement des courants aux tensions élevées est très certainement provoqué par des injections parasites. Les courbes $E(x)$ ont leur concavité tournée vers le haut, les distorsions sont très faibles.

2) Cellule placée dans un circuit : L'électrodialyseur fonctionne sous 30 kV, il est traversé par un courant de $0,4 \mu\text{A}$ (résistivité apparente : $3 \times 10^{12} \Omega\text{cm}$; $L = 10 \text{ mm}$). Le liquide épuré traverse deux cellules de mesure, disposées en parallèle dans le circuit : la première est identique à celle qui a servi aux essais précédents, la deuxième est représentée par la figure 11. Cette dernière a été utilisée parce que l'écartement des membranes est de 10 cm ; elle était initialement prévue pour d'autres expériences, et avait été conçue pour n'utiliser que de faibles quantités de liquide : celui-ci est emprisonné dans un volume de : $100 \text{ mm} \times 70 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$. Trois hublots permettent l'observation optique au voisinage des électrodes et au centre de la cellule (trajet optique : 7 cm).

La figure 10 illustre les résultats obtenus pour des distances différant de plusieurs ordres de grandeur ($0,1 \text{ mm} < L < 100 \text{ mm}$). Les courbes obtenues ne sont pas très bien reproductibles (sauf pour la distance la plus grande : 100 mm) ; elles peuvent se décaler notablement si l'on opère à tension croissante ou décroissante (les densités de courant sont très faibles et il suffit de peu de choses pour perturber le comportement de la cellule, par exemple, des charges peuvent être entraînées par la circulation du liquide depuis l'électrodialyseur). Ce type d'expérience a été de nombreuses fois répété.

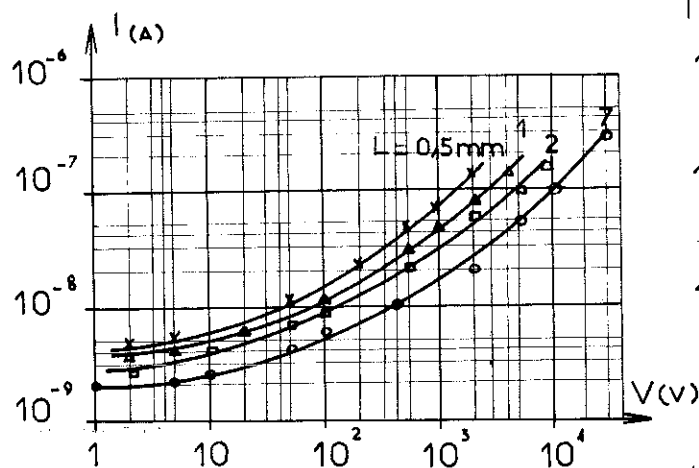


Fig. 18 : NITROBENZENE - Courbes courant-tension entre membranes dans une cellule isolée.

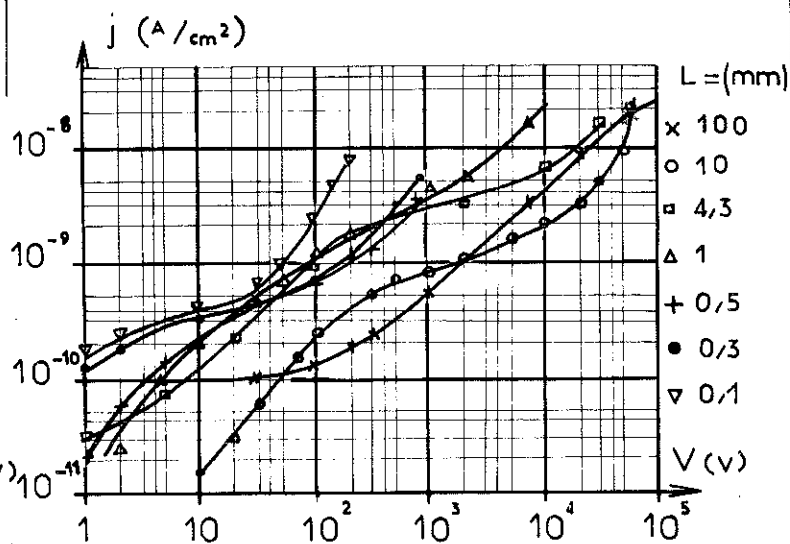


Fig. 19 : NITROBENZENE - Courbes courant-tension entre électrodes membranes (cellule insérée dans un circuit de désionisation par électrodialyse).

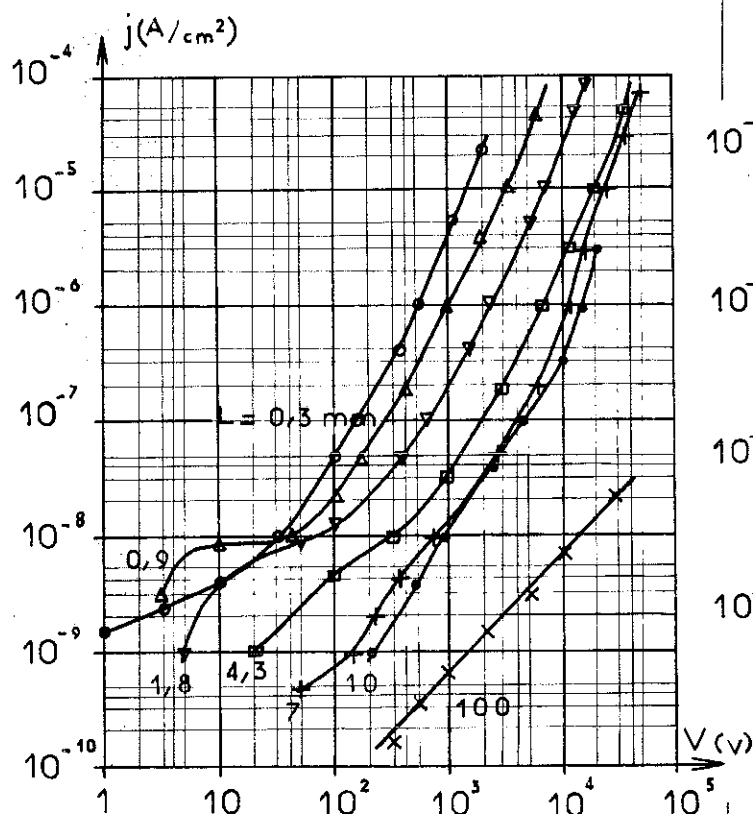


Fig. 20 : NITROBENZENE - Exemple montrant l'influence d'une injection parasite (positive) exceptionnellement importante (cellule insérée dans un circuit)

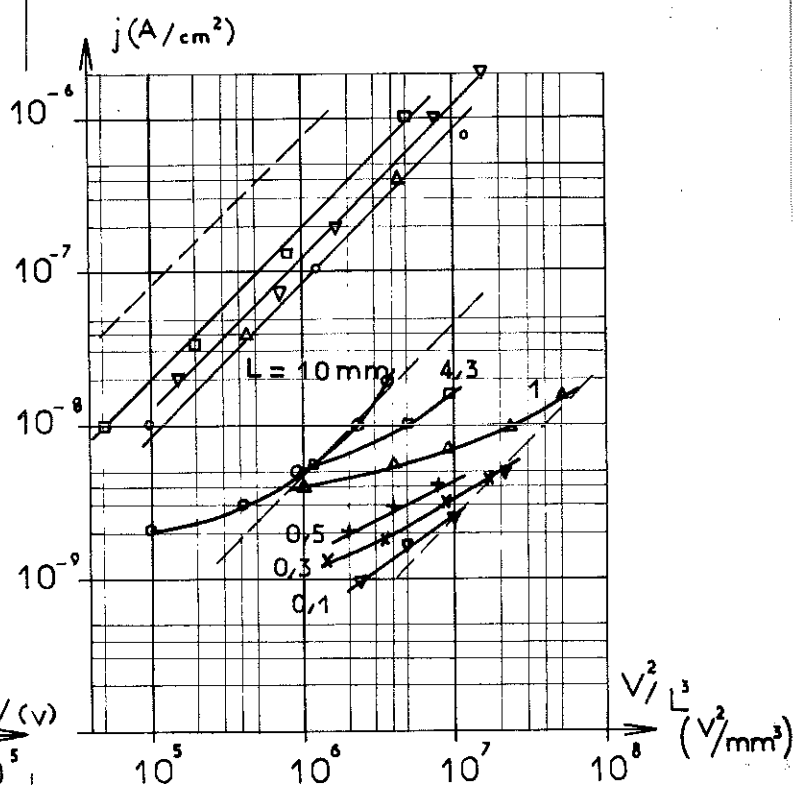


Fig. 21 : NITROBENZENE - Variation de la densité de courant par rapport à la quantité V^2/L^3 (d'après les figures 19 et 20).

et, qualitativement on observe le plus souvent les résultats suivants : la résistivité apparente du nitrobenzène peut dépasser $5 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ pour une certaine valeur de la tension variable selon la distance (sauf pour $L = 100 \text{ mm}$, distance pour laquelle cette tension valait probablement plusieurs centaines de kV avec les échantillons de nitrobenzène utilisé) ; la distorsion du champ électrique (pour $L < 10 \text{ mm}$) est faible ou très faible ($< 5\%$). Les courbes $I(V)$ se décomposent généralement en 3 régions : une partie où le courant est sensiblement proportionnel à la tension, un pseudo-palier de saturation, enfin une croissance plus ou moins rapide du courant.

Cependant, il peut arriver qu'un échantillon de liquide purifié et manipulé de façon analogue aux autres, ait un comportement tout-à-fait différent. La figure 20 illustre un cas *exceptionnel* où se manifeste une *très forte injection positive* : il s'agit probablement de l'oxydation d'une impureté (non-identifiée) à l'anode. Dans ces conditions, la résistivité apparente ne dépasse jamais $5 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ (quelle que soit la distance) ; la distorsion du champ est importante ($\Delta E/\bar{E} \sim 40\%$) ; $E(x)$ est sensiblement linéaire (signe d'une grande agitation du liquide) et croît de l'anode à la cathode ; les densités de courant varient approximativement en V^2/L^3 , comme le montre la figure 20 (contrairement aux courants obtenus avec les autres échantillons).

A partir des courbes de la figure 19, on peut évaluer la résistivité du liquide en champ faible et estimer de façon grossière les densités de courant relatives aux plateaux de saturation, et les tensions de saturation correspondantes. Les résultats très approximatifs sont donnés dans le tableau suivant :

L (cm)	ρ ($\Omega \times \text{cm}$)	j_s (A/cm ²)	V_s (V)
10	$2,5 \times 10^{11}$	$5 \text{ à } 7 \times 10^{-8}$	$10^5 \text{ à } 2 \times 10^5$
1	5×10^{11}	$1 \text{ à } 2 \times 10^{-9}$	$5 \times 10^2 \text{ à } 10^3$
0,43	$2,3 \times 10^{11}$	$3 \text{ à } 4 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^2 \text{ à } 3 \times 10^2$
0,1	5×10^{11}	$2 \text{ à } 3 \times 10^{-9}$	70 à 200
0,05	7×10^{11}	3×10^{-10}	7 à 15
0,03	2×10^{11}	$2,5 \times 10^{-10}$	2 à 5
0,01	-	2×10^{-10}	$\lesssim 2$

On peut faire les remarques qualitatives suivantes :

- la gamme de résistivités appréciées étant relativement étroite, il existe une seule impureté qui contribue de façon importante à la conduction (ou alors, il existe des impuretés de caractéristiques voisines).

- dans l'ensemble, les courants de saturation croissent avec la distance ; les tensions de saturation varient très grossièrement comme L^2 (cf. figure 22).

Pour les distances les plus grandes - donc, en principe, lorsque les phénomènes d'injection contribuent peu à la conduction - si l'on prend pour somme des mobilités ioniques $2k \approx 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$ (dans le nitrobenzène : $1,1 \times 10^{-4} < k < 2,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$ (92)), on trouve pour la constante de recombinaison, une valeur comprise entre 10^{-11} et $10^{-12} \text{ cm}^3/\text{sec}$. Or, la valeur calculée d'après la formule de LANGEVIN est : $1,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{sec}$.

Allure du champ électrique. Nous avons déjà dit que la distortion du champ était très petite. Ajoutons que la concavité de la courbe $E(x)$ est tournée vers les champs croissants et, que cette courbe est très généralement à peu près symétrique par rapport au plan médian. On obtient la première frange noire entre polariseurs croisés (déphasage optique égal à 2π) pour un champ de l'ordre de 25 kV/cm avec les cellules de mesure usuelles.

Si les tensions de saturation V_s sont faibles, les champs correspondants (qui varient *linéairement* avec la distance) sont petits ; aux distances utilisées habituellement (quelques millimètres), la sensibilité est insuffisante même pour détecter la forte distorsion de champ que prévoit la théorie de THOMSON (pour $V \lesssim V_s$), donc, seul un très fort accroissement de l'écartement entre plaques, est-il susceptible de permettre l'observation d'une telle distorsion (en effet : $V_s \propto L^2$ et $E_s \propto L$). Nous avons pu mettre en évidence une forte distorsion du champ électrique lorsque les électrodes sont écartées de 10 cm et soumises à une d.d.p. allant jusqu'à 130 kV (cellule de la figure 11 ; trajet optique : 7 cm ; 2 alimentations haute tension sont utilisées simultanément, l'une positive, l'autre négative). Les champs sont à peu près égaux au voisinage de l'anode et de la cathode, le rapport du champ sur les électrodes au champ au centre de la cellule est compris entre 1,4 et 1,6 pour des tensions comprises entre 80 kV et 130 kV. Nous soulignerons que ces résultats sont obtenus avec une cellule dont la géométrie est assez différente de celle que l'on considère dans les calculs, et que nous avons observé également dans cette cellule une violente agitation du liquide.

Conclusions

Le comportement du nitrobenzène bien purifié chimiquement sous tension continue, entre membranes, dans un circuit de désionisation par électrodialyse peut qualitativement être décrit par la théorie de THOMSON. L'analyse d'un très grand nombre d'expériences sous tension continue, les mesures de pertes (entre électrodes métalliques) sous faible tension alternative, montrent que la résistivité la plus souvent rencontrée dans un circuit de purification est comprise entre $10^{11} \Omega \times \text{cm}$ et $10^{12} \Omega \times \text{cm}$. Il est reconnu que le nitrobenzène n'est pas autoionisé ; il faut donc admettre que les échantillons utilisés contiennent une impureté partiellement dissociée (ou plusieurs impuretés de caractéristiques voisines), que l'on ne peut éliminer par purification chimique. On peut également supposer qu'il existe une cause permanente de formation d'impuretés (presse-étoupe des pompes, action de la lumière, réactions chimiques avec les membranes...). Lorsqu'il y a satu-

ration du courant, la résistivité apparente peut dépasser $10^{13} \Omega \text{cm}$; ces hautes valeurs de résistivité sont le plus souvent impossibles à obtenir à cause de phénomènes parasites d'injection, surtout aux faibles distances ($L \lesssim 1 \text{ mm}$) ; ils peuvent être causés par l'oxydation ou la réduction d'impuretés (et éventuellement du liquide lui-même) aux électrodes. Nous avons donné un exemple où une injection positive se manifestait de façon massive ; en général, l'injection est faible, mais peut être reconnue parce que le courant varie en V^n avec $n > 1$ (or, plusieurs impuretés dissociées ne peuvent donner avec un processus de dissociation-recombinaison, que des lois linéaires, des paliers ou des pseudo-paliers). Elle est également reconnue en faisant varier la distance. Si elle est suffisamment intense, elle *donne lieu à une distorsion du champ électrique détectable par effet Kerr.*

D'après les courbes courant-tension, on peut grossièrement apprécier la constante de recombinaison des ions ; les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que la valeur calculée par la formule de LANGEVIN. Par conséquent, en première approximation, cette formule peut être appliquée au nitrobenzène. Une autre preuve de la validité de cette formule est donnée par la distorsion du champ observée pour $L = 10 \text{ cm}$. RAUTURIER (93) a fait un certain nombre de mesures de courant et de répartition du champ, pour plusieurs distances, dans du nitrobenzène placé dans une cellule isolée, possédant des électrodes-membranes, en vue d'appliquer la théorie de THOMSON au nitrobenzène. Quoique son travail soit incomplet, il a obtenu certains résultats intéressants ; il observe la répartition habituelle du champ électrique (concavité tournée vers le haut), avec minimum très plat, et distorsion faible ($< 5\%$) aux distances et aux champs auxquels il a opéré ; il a reconnu l'existence d'une injection parasite. Ses résultats semblent indiquer la présence d'un palier de saturation pour $L = 6 \text{ mm}$, et d'une tension de saturation $V_s \sim 600 \text{ à } 1000 \text{ Volts}$ (avant ce palier le liquide a un comportement ohmique et une résistivité égale à $3 \times 10^{11} \Omega \times \text{cm}$) ; cependant, il utilise les courbes de champ électrique $E(x)$, tracées pour $\bar{E} = 10 \text{ kV/cm}$ pour estimer l'épaisseur des couches λ de THOMSON, les rapports

des champs, etc.. Cette valeur est située manifestement bien au-delà du champ de saturation, et il obtient :

$$K_R \sim 7,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{sec} \quad \begin{aligned} k_+ &= 5,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec} \\ k_- &= 3,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec} \end{aligned}$$

Ces résultats ne sont pas tellement éloignés de ceux que nous connaissons : les mobilités sont trop faibles ; K_R , au contraire, est trop élevé. Le travail de RAUTURIER fait suite à l'article de SILVER (68), qui a tenté d'appliquer la théorie de THOMSON aux résultats obtenus par FORSTER (94) dans le benzène ; ce dernier, en utilisant des sondes, avait trouvé deux zones d'hétérocharges près des électrodes et une zone centrale neutre. SILVER a obtenu les valeurs suivantes :

$$K_R = 2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{sec} \quad \begin{aligned} k_+ &= 4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec} \\ k_- &= 1,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec} \end{aligned}$$

Il y a un très gros écart avec les mobilités mesurées par d'autres voies dans le benzène (quelques $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$ (1)) ; avec $2k \sim 8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$ on trouve $K_R \sim 6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{sec}$: là également l'écart est énorme. D'ailleurs, FORSTER lui-même (95) a démenti l'interprétation de SILVER, et apporté des preuves selon lesquelles dans ses expériences, on devait s'attendre à une injection par la cathode et à ce que l'anode soit partiellement bloquante.

GASPARD (82) (83) a proposé une méthode d'étude de la conduction ionique dans les liquides basée sur l'hypothèse du champ homogène (le liquide est volontairement agité mécaniquement dans le but d'uniformiser la charge spatiale). GASPARD propose une analyse selon laquelle, d'après des mesures de relaxation effectuées sous différentes tensions, on pourrait caractériser chacune des impuretés (par les mobilités ioniques, et les constantes cinétiques). Dans l'expérience unique qu'il présente dans le nitrobenzène, il décèle la présence de 4 impuretés qui, pour la seule distance étudiée (1,16 cm) ont des caractéristiques bien distinctes, comme le montre le tableau ci-après (82).

$k_D v$ $\text{cm}^{-3} \text{sec}^{-1}$	k_R $\text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$	$k_+ + k_-$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$	j_s A cm^{-2}	V_s Volts	σ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
$3,5 \times 10^8$	$3,5 \times 10^{-16}$	$2,25 \times 10^{-4}$	$6,6 \times 10^{-11}$	22	$3,6 \times 10^{-11}$
10^8	$1,3 \times 10^{-16}$	3×10^{-5}	2×10^{-11}	46	$4,2 \times 10^{-12}$
$7,5 \times 10^8$	$6,1 \times 10^{-14}$	$2,9 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-10}$	2800	$5,1 \times 10^{-13}$

La 4ème impureté possède une conductibilité de $1,1 \times 10^{-14} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; elle demeure ohmique jusqu'à 50 kV.

Cette méthode donne également des écarts importants sur les mobilités (les valeurs trouvées sont inférieures aux valeurs usuelles d'un ordre de grandeur pour les impuretés n°2 et n°3). Elle fournit par ailleurs des chiffres extrêmement bas pour les constantes de recombinaison (plus petits de 3 à 5 ordres de grandeur que la valeur donnée par la formule de LANGEVIN). Enfin, les valeurs des tensions V_s telles que nous les avons définies (en faisant $j_s = \sigma \frac{V_s}{L}$) sont environ 10 fois plus faibles en réalité que celles qui sont fournies dans le tableau ci-dessus, soit respectivement : 2,1 volts, 5,1 volts et 310 volts. Finalement, ces valeurs mêmes ne semblent pas devoir être retenues, puisque d'autres valeurs encore différentes sont données dans un travail ultérieur (83). Ces résultats posent un certain nombre de problèmes, en particulier, la petitesse des constantes de recombinaison laisse penser qu'il s'agit d'une sorte d'ions non rencontrée jusqu'à présent. Cependant, il est impossible de discuter plus avant, parce qu'aucune tentative n'a été faite pour vérifier si les courants et tensions de saturation variaient avec la distance selon les lois prévues.

Nous terminerons ce paragraphe en faisant remarquer que la formule de LANGEVIN s'applique aux liquides non polaires tels que les alcanes, le benzène, le sulfure de carbone (1) (96). Les travaux les plus récents faits en Pologne (GAZDA) confirment ce résultat (déjà obtenu par JAFFE en 1910).

5. L'électrolyse en régime transitoire

Nous nous proposons maintenant d'étudier l'évolution dans le temps du courant et du champ électrique lorsqu'on soumet un milieu diélectrique renfermant des charges électriques à un créneau de tension, les électrodes étant ouvertes et non-injectrices. Nous allons donc essayer de répondre à la question que nous avons posée dans l'introduction du § II : peut-on prévoir le temps d'électrolyse ? Ce problème est très important et finalement difficile, si l'on n'impose pas de conditions extrêmement simplificatrices ; il est très souvent rencontré dans l'étude des diélectriques, aussi y apporterons-nous une attention particulière ; cette étude nous sera fort utile pour la compréhension des phénomènes d'interfaces liquides-solides isolants (chapitre III).

Nous nous intéresserons tout d'abord au cas d'un milieu qui renferme à l'instant initial des porteurs des deux signes, d'égale mobilité, en densité q_0 ; il n'apparaît pas de nouveaux porteurs pendant que se déroule l'électrolyse (c'est le cas pour un électrolyte totalement dissocié dans un solvant polaire non autoionisé). Nous supposerons aussi que le fluide reste immobile et nous négligerons la diffusion ; nous discuterons enfin de la validité de ces hypothèses, puis nous dirons quelques mots du cas où de nouveaux porteurs se forment au cours du temps (électrolyte partiellement dissocié).

a) Electrolyte totalement dissocié

On remarque que le nombre $C = q_0 L^2 / \epsilon V$ joue encore un rôle fondamental. Ainsi, pour une distance $L = 1 \text{ cm}$, distance couramment rencontrée en électrolyse ou en électrodialyse, si la résistivité initiale est $\rho_0 = 10^6 \Omega \text{ cm}$, on obtient pour un liquide comme le nitrobenzène : $C \sim 10^9 / V (\text{Volts})$; C peut donc prendre des valeurs considérables, en particulier pour les tensions usuellement appliquées lors de l'électrodialyse ; au contraire, s'il s'agit d'un enroulement de condensateur, les couches de liquides pourront être inférieures au micron, et en général $C \ll 1$.

Dans le cas où $C \ll 1$, tous les porteurs auront disparu du liquide au bout d'un temps voisin de $t_0 = L^2 / kV$.

Inversement, lorsque C est grand, l'apparition d'hétérocharges de forte densité au voisinage des électrodes aura pour conséquence un renforcement du champ sur les électrodes et par conséquent un abaissement du champ E_0 (hors des zones λ de charge spatiale) ; si E_0 est considérablement abaissé, la vitesse de migration des derniers porteurs l'est également, de sorte que le temps t_1 nécessaire à l'achèvement de l'électrolyse sera bien supérieur à t_0 .

Les équations. On a :

$$j = \epsilon \frac{\partial E_0}{\partial t} + 2kq_0 E_0 \quad (I,22)$$

et : $\frac{dE}{dx} = 0$ dans la zone centrale neutre

$$j = \epsilon \frac{\partial E}{\partial t} + k q E \quad (I,23)$$

et : $\frac{dE}{dx} = \frac{q}{\epsilon}$ dans les couches λ unipolaires

$$V = \int_{-L/2}^{L/2} E(x) dx \quad (I,24)$$

$\text{div } j = 0$

Réduction

Elle est faite comme dans le cas de l'injection unipolaire (cf. § I,2)

$x' = x/L$; $t' = t/t_0$; $q' = q/q^-$; $j' = j/j^-$ avec :

$C = q_0 L^2/\epsilon V$; $J = \epsilon k V^2/L^3$; $t_0 = L^2/kV$

En abandonnant les lettres primées, il vient :

$$j = \frac{\partial E_0}{\partial t} + 2 C E_0 = \frac{\partial E}{\partial t} + q E \quad (I,24)$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{q}{\epsilon} \quad (I,25)$$

$$1 = \int_{-1/2}^{1/2} E dx \quad (I,26)$$

On ne peut obtenir de solution analytique de ce problème dans le cas général. Cependant, on arrive à un certain nombre de résultats intéressants en se donnant *a priori* la répartition du champ dans les couches où règne une conduction unipolaire.

Comme SILVER l'a fait remarquer, la zone centrale électriquement neutre constitue un réservoir de porteurs, qui injecte vers les électrodes (68). Par analogie avec l'injection unipolaire, *admettons une variation parabolique du champ dans les zones λ* : $E^2 = a x + b$ (remarquons toutefois que dans la théorie de THOMSON, la concavité de $E(x)$ est tournée vers les $E > 0$, et non vers les $E < 0$ comme ici). On peut alors effectuer quelques calculs sans avoir recours à l'analyse numérique dans les deux cas suivants : $C \gg 1$, et C inférieur à quelques unités.

1er cas : $C \gg 1$: La résolution numérique du système d'équations (I,24 à 26) (sans faire d'hypothèse sur l'allure de champ dans les zones λ) montre que le courant décroît de façon très rapide aux tous premiers instants, puis de façon plus lente par la suite (97) (98). Cette première phase, au cours de laquelle le champ E_0 décroît de V/L à une très faible valeur, est extrêmement brève : c'est une fraction du temps de transit t_0 . La phase suivante, au contraire, peut être très longue ; les zones unipolaires d'hétérocharges vont grandir jusqu'à se rejoindre. Enfin, la phase finale est celle où les derniers "fronts" de porteurs quittent le plan médian pour atteindre les électrodes (la durée de cette phase est donc de l'ordre d'un demi-temps de transit).

Lors de la seconde phase, puisque nous avons supposé que le courant était limité par charge spatiale dans les couches λ , on a : $j \sim \epsilon k v^2 / \lambda^3$ (v : chute de tension dans la couche). Si l'on néglige la chute de tension dans la zone centrale et le courant de déplacement (très faible par rapport au courant de conduction), on peut écrire : $j \sim \epsilon k V^2 / 4 \lambda^3$. Dans la zone centrale, on a par ailleurs : $j = 2 k q_0 E_0$. Les "fronts" (c'est-à-dire les plans qui séparent la zone neutre des zones à charge spatiale) se déplacent à la vitesse :

$$\frac{d\lambda}{dt} = k E_0 = \frac{j}{2q_0} \quad \text{et} \quad j = 2q_0 \frac{d\lambda}{dt} = \frac{\epsilon k V^2}{4 \lambda^3}$$

d'où : $\lambda^4 = \frac{\epsilon k V^2}{2 q_0} (t - t_1)$ (t_1 est une constante qui provient de l'intégration, il est nécessaire de l'introduire

car l'expression de λ est une valeur asymptotique, valable au-delà d'un certain temps). Alors :

$$j(t) = \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon k}{2} \right)^{1/4} q_0^{3/4} V^{1/2} (t-t_1)^{-3/4} \quad (I,27)$$

Discussion (1) : Dans quelle mesure a-t-on le droit de négliger la chute de tension dans la zone centrale ? En grandeurs réduites, $j = 1/4 \lambda^3 = 2 C_0 E_0$, d'où $E_0 = 1/8 C_0 \lambda^3$

Pour que l'approximation soit valable, il faut que $E_0 \ll 1$. Ainsi, $E_0 < 10^{-2}$ conduit à : $\lambda^3 C_0 > 12,5$, et l'approximation est bonne lorsque $\lambda > 10^{-1}$ si $C_0 > 1,25 \times 10^4$ ou lorsque $\lambda > 10^{-2}$ si $C_0 > 1,25 \times 10^7$ (ces valeurs de C_0 peuvent aisément être obtenues expérimentalement).

(2) Le rôle de la diffusion (négligée dans le calcul) est fondamental pour assurer le raccordement entre zones unipolaires et zone centrale ; il faut assurer la continuité de la densité de courant et du champ électrique. Cependant, tant que la tension appliquée est grande ($\gg 1/40$ Volts) la contribution des phénomènes de diffusion devrait demeurer faible.

2ème cas : C est inférieur à une valeur limite que le calcul qui va suivre permet de déterminer. Nous distinguerons deux phases : la première est celle où l'épaisseur des couches unipolaires augmente jusqu'à atteindre le plan médian ; la deuxième phase est celle où les derniers fronts de porteurs quittent le plan médian et rejoignent les électrodes. Nous ferons les hypothèses supplémentaires suivantes (outre celle qui consiste à considérer que le champ est parabolique dans les couches) : la densité q_0 reste constante dans la zone centrale et à l'abscisse λ : $(dE/dx)_{x=\lambda} = C$ (en grandeurs réduites).

1ère phase : Considérons par exemple le départ des ions négatifs depuis la cathode (cf. figure 23) ; on a : $d\lambda/dt = -E_0$. De manière analogue au calcul de MANY et RAKAVY

(33), on écrit :

$$\text{Or : } \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{1/2} E dx = 0, \text{ puisque } V = \text{Cste ; donc : } j/2 = 2CE_0 \lambda \left[E_{1/2}^2 - E_0^2 \right] / 2$$

On a supposé que : $E_{(x)}^2 = ax + b$; donc : $E_{1/2}^2 - E_{\lambda}^2 = a(1/2 - \lambda)$
avec $a = 2CE_0$ et : $j = 2CE_0(\lambda + 1/2) = \partial E_0 / \partial t + 2CE_0$, d'où :

$$\lambda'' + 2C \lambda' (1/2 - \lambda) = 0 \quad (I,28)$$

Après intégration, on obtient :

$t = (1/\sqrt{C}) \operatorname{Arg} \operatorname{th} [\sqrt{C}(1/2 - \lambda)]$; il apparaît la limitation mathématique : $\sqrt{C}/2 < 1$, ou $C < 4$ (la fonction $\operatorname{th} u$ varie de -1 à $+1$, pour $-\infty < u < +\infty$) Si cette condition est satisfaite, le temps nécessaire à la séparation des charges des deux signes est :

$$t_1 = (1/\sqrt{C}) \operatorname{Arg} \operatorname{th} \sqrt{C}/2 \quad (I,29)$$

Par ailleurs :

$$\lambda(t) = 1/2 - (1/\sqrt{C}) \operatorname{th} C t \quad (I,30)$$

$$E_0(t) = 1 - \operatorname{th}^2 \sqrt{C} t \quad (I,31)$$

$$j(t) = 2C(1 - \sqrt{C} \operatorname{th} \sqrt{C} t)(1 - \operatorname{th}^2 \sqrt{C} t) \quad (I,32)$$

D'autre part, on a : $j_{t=t_1} = C(1 - C/4)$; $E_{0(t=t_1)} = 1 - C/4$

Remarquons que : $(\partial j / \partial t)_{t=0} = -2C$: toutes les courbes $j(t)/2C$ auront pour tangente à $t = 0$, une même droite de pente -1 .

2ème phase : Considérons maintenant la progression des ions positifs depuis l'abscisse 0 jusqu'à l'abscisse $1/2$; alors $d\lambda/dt = E_0$ et, puisqu'il n'y a plus de charges dans la zone centrale :

$$j = \partial E_0 / \partial t = \partial E / \partial t + qE$$

En opérant comme précédemment, on obtient :

$$\lambda'' - 2C\lambda' (1/2 - \lambda) = 0 \quad (I,33)$$

Pour $t = 0$, $\lambda = 0$ et $d\lambda/dt = 1 - C/4$, d'où :

$$t = (1/\sqrt{C}) \operatorname{Arg} \operatorname{th} [\sqrt{C}(\lambda - 1/2)] + (1/\sqrt{C}) \operatorname{Arg} \operatorname{th} \sqrt{C}/2$$

Il faut encore satisfaire la condition $C < 4$, et le temps t_2 nécessaire à l'achèvement de la 2ème phase est :

$$t_2 = (1/\sqrt{C}) \operatorname{Arg} \operatorname{th} \sqrt{C}/2 = t_1$$

On obtient par ailleurs :

$$\lambda = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{C}} \operatorname{th} \sqrt{C} (t-t_1) ; E_0 = 1 - \operatorname{th}^2 \sqrt{C} (t-t_1)$$

$$j = -2 \sqrt{C} (\operatorname{th} \sqrt{C} (t-t_1) - 1 - \operatorname{th}^2 \sqrt{C} (t-t_1))$$

Les variations en fonction de t de la quantité $j/2C$ est représentée par la figure 23.

Cas particulier : $C \ll 1$. On peut alors écrire :

$$\frac{j}{2} = 2 C E_0 \lambda + \frac{1}{2} \left[E_{1/2}^2 - E_\lambda^2 \right] ; \text{ or : } E_{1/2}^2 - E_\lambda^2 \approx 2 E_0 \Delta E$$

et $j \sim 4 C E_0 \lambda + 2 E_0 \Delta E$, mais : $E_0 \sim 1$ et $\lambda \sim \frac{1}{2} - t$, donc

$j \sim 2 C (1-t)$, soit en grandeur réelle :

$$j(t) \sim 2 k q_0 \frac{V}{L} \left(1 - \frac{kV}{L^2} t \right) \quad (I,34)$$

Discussion

1°) Comparaison aux résultats de l'analyse numérique

Nous avons déjà signalé que la résolution numérique du système d'équations (I,24 à 26) indique une décroissance rapide du courant lorsque C_0 est très grand. Les figures 24 et 25 donnent les variations de la densité de courant et du champ électrique pour des valeurs de C allant jusqu'à 10^3 (97). Ces courbes confirment les résultats obtenus ci-dessus et les étendent de manière considérable (elles étendent également les résultats de PIOTROWSKI (98)). Dans le calcul précédent, les solutions trouvées pour λ , E_0 et j (I,30,31,32) cessent d'être valables dès que $\sqrt{C} t$ approche de l'unité. Il y a deux raisons à cela ; d'une part, l'allure imposée au champ électrique dans les couches λ n'est pas satisfaisante, d'autre part, les conditions de continuité aux frontières entre la zone centrale et les zones unipolaires sont source de difficultés : on ne peut avoir simultanément continuité pour le courant, la charge et le champ, sans faire intervenir la diffusion. Aux temps brefs, les écarts sont faibles, mais prennent ensuite de l'importance (cf. figure 24 et 23 ; les courbes de la figure 23 ont été obtenues par intégration numérique de I,28).

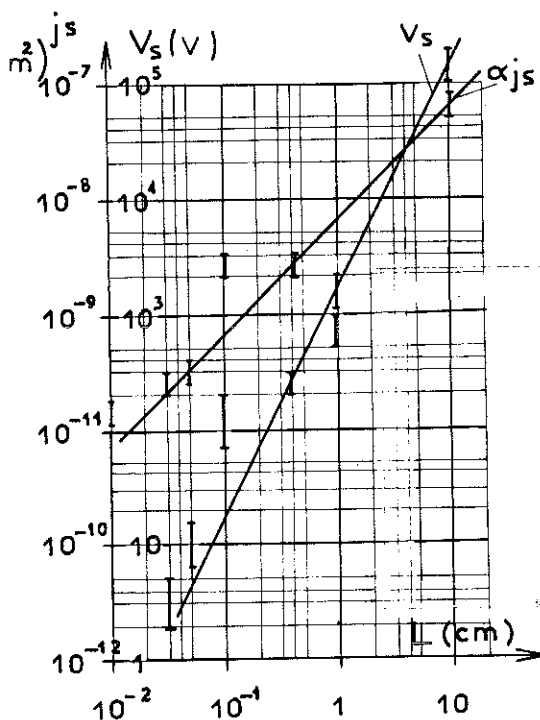


Fig. 22 : NITROBENZENE - Tensions et courants de saturation (d'après la fig.19).

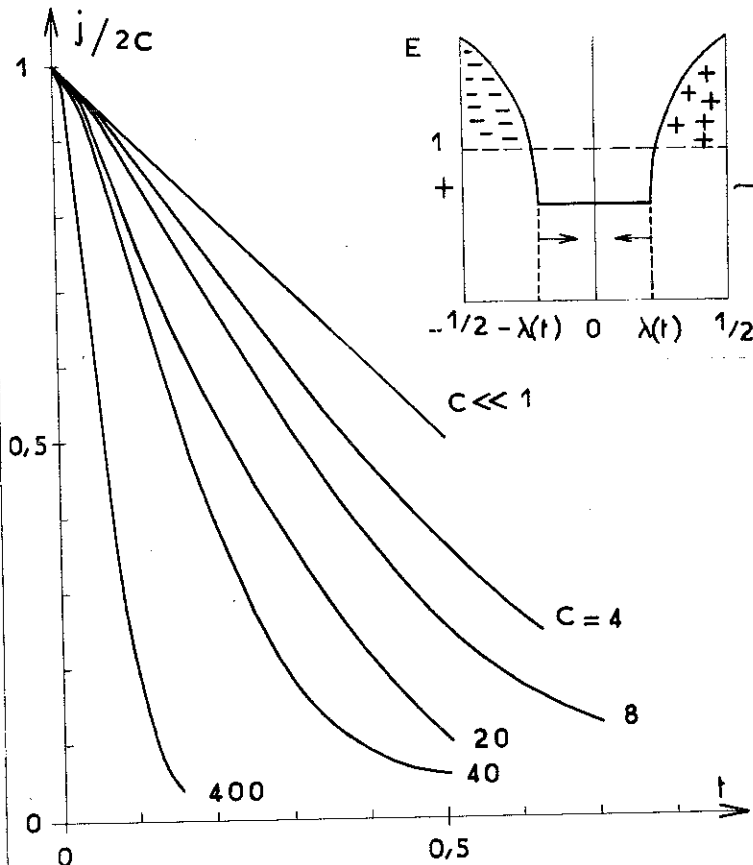


Fig. 23 : Electrolyse sous tension constante : évolution du courant dans le temps (hypothèse du champ parabolique ; résolution numérique de l'équation 1,28)

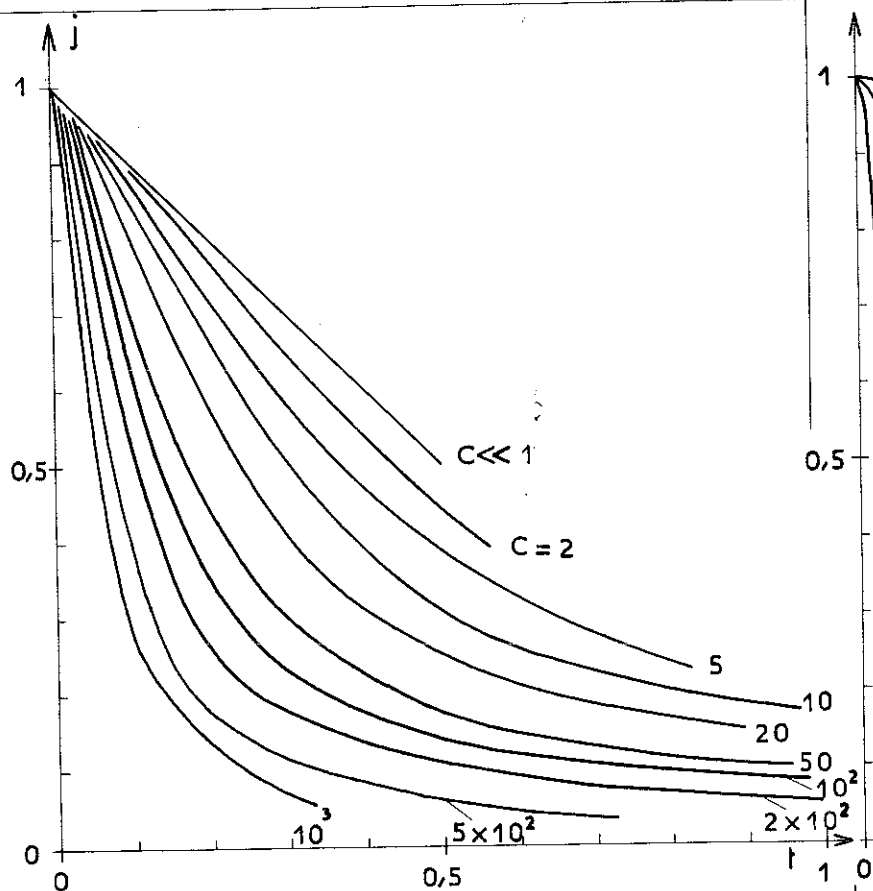


Fig. 24 : Electrolyse sous tension constante : évolution du courant dans le temps (d'après ATTEN (97))

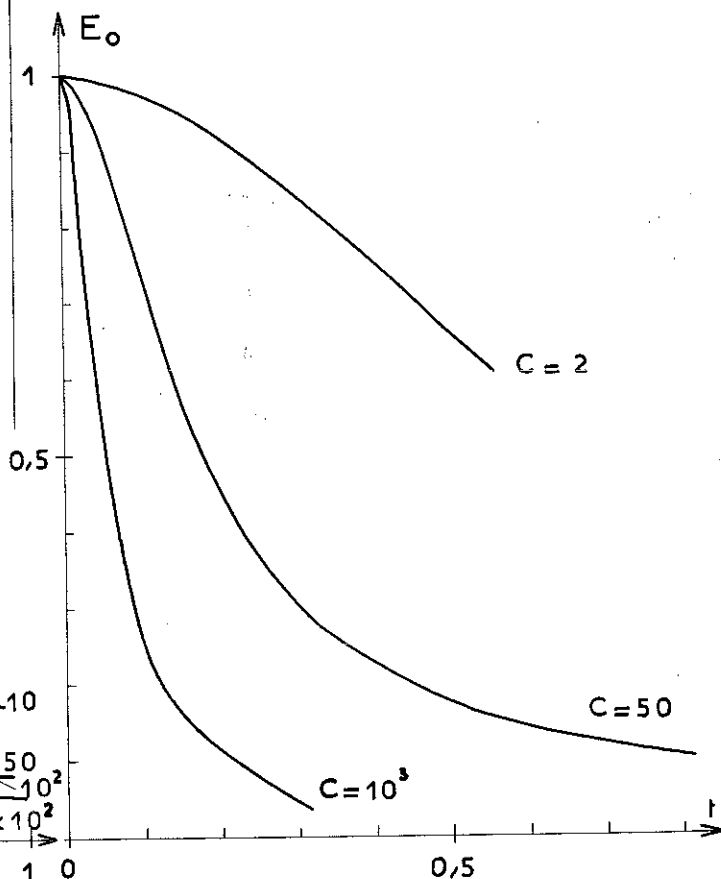


Fig. 25 : Electrolyse sous tension constante : évolution du champ dans le plan médian (d'après ATTEN (97)).

2°) Hypothèse du champ uniforme

On suppose que dans la solution électrolytique il se produit une homogénéisation des charges spatiales des deux signes ; alors le champ est sensiblement uniforme et :

$$j(t) = 2 k q(t) \bar{E}$$

La quantité de charge prélevée par unité de temps est :

$$\frac{dq}{dt} = -j(t) \quad \text{et on obtient finalement :}$$

$$j(t) = 2 k q_0 \frac{V}{L} e^{-\frac{2kV}{L^2} t} \quad (I,35)$$

Remarque :

En électrochimie, l'hypothèse du champ uniforme est classique lorsqu'il s'agit de l'électrolyse ; cependant, la solution agitée (mécaniquement) est supposée homogène jusqu'au voisinage des électrodes, où il existe une *fine couche immobile* δ à travers laquelle diffusent les espèces électroactives (hypothèse de NERNST, 1904). On aboutit finalement à :

$j = j_0 e^{-p_0 t}$ ($p_0 = m_0/L$), relation établie par LINGANE en 1945 ; m_0 est le paramètre de transfert de masse qui est fonction du coefficient de diffusion, des dimensions des électrodes, de la vitesse de la solution, etc.. (99). Suivant le mécanisme de réaction, la loi exponentielle n'est pas toujours suivie : une étude très complète des diverses lois a été faite par BARD et SANTHANAM (100). BARRET et al. (101) ont proposé d'appliquer la loi (I,35) à l'électrodialyse d'une solution de NaCl dans le méthanol ; quoique la variation du courant avec le temps soit sensiblement exponentielle, la courbe expérimentale tracée pour $V = 5$ Volts et $L = 1$ cm permet d'apprécier : $2 k \sim 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.sec}$, valeur considérablement plus petite que la valeur attendue ($k_+ + k_- = 0,96 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.sec}$). On notera cependant que les conditions expérimentales sont assez éloignées du calcul, le courant enregistré étant celui d'un électrodialyseur qui épure un grand volume de liquide (épuration dynamique dans un circuit).

Plus récemment, on a à nouveau proposé la loi (I,33) pour rendre compte du comportement de l'alcool benzylique (102) ; là également l'expérience donne : $2 \text{ k} \sim 3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$, ce qui paraît bien faible pour le liquide considéré (dont la viscosité est 5,7 cp à 20°C).

b) Discussion de l'étude précédente : effets électrohydrodynamiques, impuretés partiellement dissociées.

(1) Effets électrohydrodynamiques : Dans tous les raisonnements précédents, on a supposé le fluide immobile ; or, si la zone centrale constitue un important réservoir d'ions des deux signes qu'elle injecte vers les électrodes, on devrait se trouver dans la situation déjà discutée : injection par une surface libre, collection par une paroi rigide (§ I p. 18). Donc, dans le nitrobenzène, dès que la tension appliquée dépasse 10 Volts, il est sûr que les couches unipolaires sont instables. Sous forte tension (15 kV), l'agitation du liquide a été mise en évidence par GOSSE (56) dans du nitrobenzène de résistivité initiale $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ($C \sim 30$) ; elle est très violente dans les couches, moins vigoureuse dans la zone centrale. Cette agitation doit favoriser le passage du courant et modifier l'allure du champ électrique dans les zones unipolaires ; rappelons qu'en régime *stationnaire* d'injection unipolaire, le brassage du liquide uniformise la charge spatiale : le champ électrique varie linéairement avec l'abscisse. On pourrait, dans les calculs précédents, imposer une variation linéaire du champ dans les couches λ (la mobilité "hydrodynamique" K_H remplacerait alors la mobilité k). Cette hypothèse serait probablement plus vraisemblable lorsqu'il s'agit de l'état pseudo-stationnaire envisagé lorsque $C \gg 1$ (cf. p. 46), que dans les premiers instants qui suivent l'application de la tension (en régime *transitoire* en effet, le champ varierait plutôt de façon parabolique (32)).

Remarque : VON HIPPEL et al. (103) obtiennent une variation linéaire du champ, en traitant un problème assez différent : à l'instant initial, un éclair lumineux libère des électrons dans tout le volume du diélectrique (il s'agit de cristaux d'halogénures alcalins) ; ces électrons se déplacent vers

l'anode, alors que les centres positifs demeurent immobiles. Dans la zone que les électrons ont quittée, la charge spatiale positive est constante, et le champ varie linéairement avec l'abscisse.

(2) Impureté partiellement dissociée : Dans les liquides de constante diélectrique faible, ou modérée ($\epsilon \lesssim 10$ (61)), et quelquefois dans les solvants de grande permittivité, les impuretés ne sont que partiellement dissociées. BARRET et al. (101) ont distingué deux cas à propos de l'électrodialyse de liquides renfermant des impuretés faiblement dissociées :

1er cas : la tension est telle que le courant (après un bref régime transitoire dont la durée est de l'ordre du temps de transit t_0) a pour densité initiale (j_{s0}) correspondant à la concentration initiale v_0 de l'impureté ; en d'autres termes, le temps de transit des ions t_0 est petit devant le temps de relaxation chimique de l'électrolyte ($t_0 \ll \tau_{Ro}$). En écrivant :

$$\frac{dv(t)}{dt} = -K_D v(t) \text{ et dans l'hypothèse du champ homogène, il vient :} \quad (I,37)$$

$$j(t) = j_{s0} e^{-K_D t}$$

2ème cas : la tension est suffisamment basse pour que l'on demeure sur la partie ohmique de la courbe $j(V)$; ici, au contraire, $t_0 \gg \tau_{Ro}$. Dans ce cas, on peut écrire (83) :

$$\frac{dv(t)}{dt} = -\frac{j}{eL} = -\frac{E(k_+ + k_-)}{L} \sqrt{\frac{K_D v}{K_R}}, \text{ et :}$$

$$j(t) = j_0 \left(1 - 2 K_D \frac{\tau_{Ro}}{t_0} t\right) \quad (I,38)$$

La vérification expérimentale de l'expression (I,38) a été tentée sur une solution d'acide acétique dans le méthanol (101) ; des phénomènes parasites (présence d'autres impuretés, injections) d'une part, le fait que l'expérience ait été faite sur un volume de liquide bien supérieur à celui

de l'électrodialyseur d'autre part, provoquent d'importants écarts à la loi calculée. Aucune tentative n'a été faite pour vérifier expérimentalement la relation (I,37). Dans le cas d'huiles minérales, PIOTROWSKI (98) attribue à la dissociation d'impuretés les écarts observés entre les résultats expérimentaux et les courants prévus par analyse numérique.

c) Etude expérimentale

Nous avons étudié deux types de liquides non-auto-ionisés, le nitrobenzène ($\epsilon_r = 36$, viscosité $\eta = 1,8$ cp) et deux pyralènes : le Pyralène 1460, fluide ($\epsilon_r = 5,7$, $\eta = 8,2$ cp) et le Pyralène 1500 ($\epsilon_r = 6,3$; $\eta = 36,5$ cp). Ces liquides seront essentiellement utilisés dans les expériences des chapitres suivants.

Mode opératoire : On utilise des cellules du type de celle que représente la figure 10. Les membranes employées sont des membranes AMF 60, parce que les membranes de la série 60 sont 10 à 100 fois plus conductrices que celle de la série 100. Lorsque les solutions à étudier sont très conductrices, on peut craindre que les membranes ne provoquent une chute de tension perturbatrice. La conductibilité des membranes sous tension continue est mesurée de la manière suivante : la cellule est remplie d'une solution de Picrate de tétrabutylammonium en concentration 10^{-2} mole/l dans le nitrobenzène (résistivité de cette solution : quelques $k\Omega \cdot cm$) ; la courbe $I(V)$ est linéaire de 0 à 100 Volts, et conduit à une résistance globale des membranes de 5000Ω environ. Par conséquent, afin de s'assurer que l'essentiel de la chute de tension a lieu dans le liquide, on se limite à des solutions dont la résistance initiale est supérieure à $50\,000 \Omega$, ce qui pour $L = 1$ cm conduit à $\rho_0 > 10^6 \Omega \cdot cm$.

1) NITROBENZENE

Solutions de picrate d'ammonium 10^{-5} mole/l dans le nitrobenzène distillé.

La résistivité initiale de telles solutions est voisine de $3 \times 10^6 \Omega \cdot cm$; le picrate est totalement dissocié

à cette concentration, et la valeur calculée est en accord avec la valeur mesurée ; on déduit la résistivité initiale soit de mesures de $\tan \delta$ au pont d'impédance avec une cellule à électrodes métalliques, soit de la mesure du courant initial I_0 dans la cellule à électrodes-membranes.

Sur la figure 26, on a porté $\log(j/j_0)$ en fonction de (t/t_0) ; la tension est comprise entre 10 Volts et 1000 Volts ; la distance vaut 8 mm ($10^3 < C_0 < 10^5$). On obtient j_0 et t_0 en supposant que : $2k = 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$; $q_0 = 10^3 \text{ C/m}^3$ est la valeur qui correspond à 10^{-5} mole/l de picrate d'ammonium. On constate que pour $V \gtrsim 200$ Volts, les courbes sont sensiblement confondues ; aux temps courts la variation est *linéaire*, et correspond à $2k \sim 2,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$. Pour les plus faibles tensions, les courbes s'écartent progressivement de la variation précédente.

- Nitrobenzène distillé

La figure 27 représente l'évolution dans le temps du courant pour différentes valeurs de la tension de mesure ; on a porté également les résultats obtenus avec la cellule dont l'écartement des électrodes est 10 cm (figure 11) sous tension constante de 10 kV. Les résistivités initiales sont voisines de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, et $10 < C_0 < 10^5$. Les courbes $I(V)$ se décomposent en deux parties : la première est une exponentielle décroissante, dont la constante de temps permet de calculer la somme des mobilités : on trouve : $2k = 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$.

La deuxième partie des courbes est assez bien représentée par une loi en At^{-n} avec $0,5 < n < 1$; la lente décroissance du courant peut être attribuée à la présence d'impuretés dont la cinétique de dissociation est lente, ou aux mécanismes de transport et d'échange de charges dans les électrodes-membranes.

2) PYRALENE

Plusieurs corps (HCl, certains sels d'ammonium par exemple) peuvent être dissous dans les pyralènes, et en augmentent considérablement la conductibilité (jusqu'à 10^{-7} - $10^{-9} \Omega^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ selon le coefficient de dissociation de l'électrolyte et le type de Pyralène).

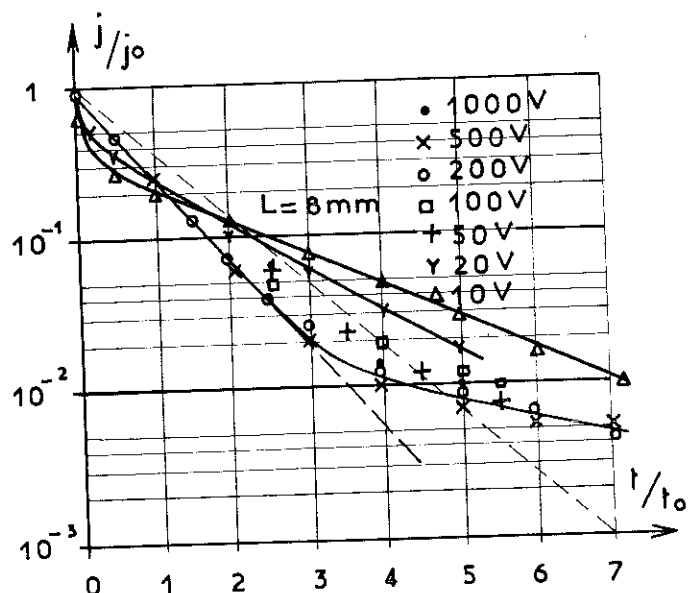


Fig. 26 : NITROBENZENE - Electro-dialyse d'une solution de picrate d'Ammonium en concentration de 10^{-5} mole/l dans du nitrobenzène distillé.

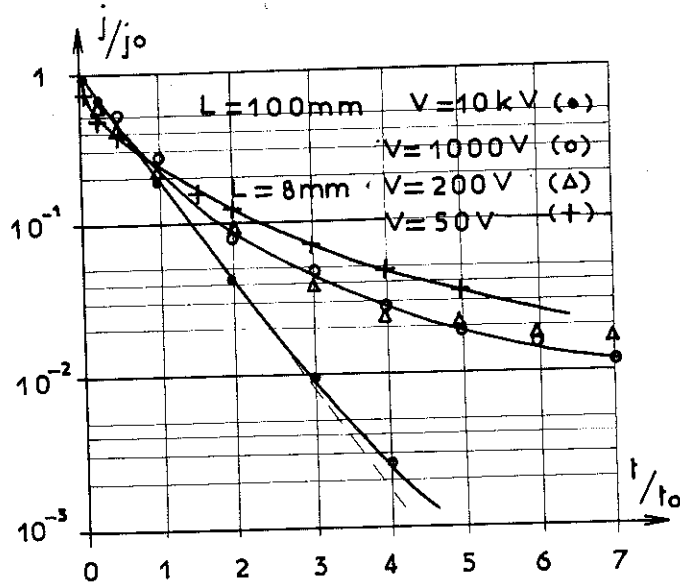


Fig. 27 : NITROBENZENE - Electro-dialyse de nitrobenzène distillé, pour des distances et des tensions différentes.

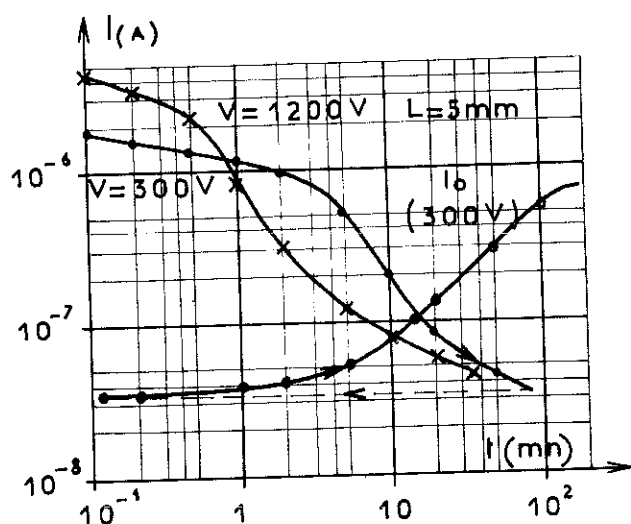


Fig. 28 : PYRALENE 1460. Electro-dialyse de pyralène 1460 contenant HCl ; retour à l'équilibre ; I_0 courants initiaux mesurés de temps en temps.

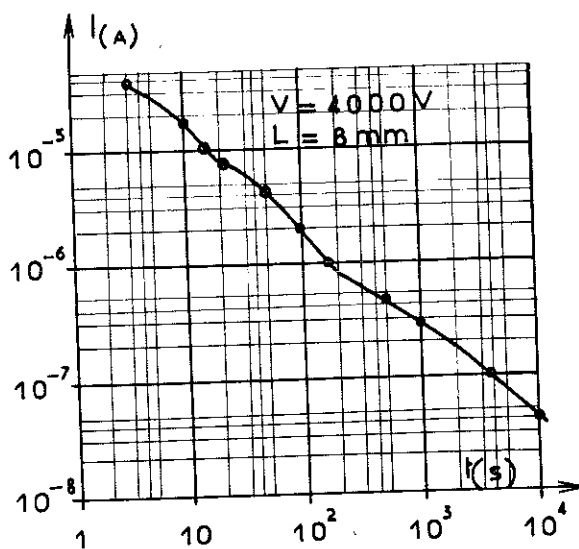


Fig. 29 : PYRALENE 1500. Electro-dialyse d'un échantillon volontairement pollué avec plusieurs impuretés.

La figure 28 montre les variations de $I(t)$, pour deux tensions différentes, dans du Pyralène 1460 dans lequel on a dissout HCl. A l'instant initial, les nombres C valent respectivement 10^2 (300 volts) et 25 (1200 volts). Même au tout début de l'épuration, la courbe n'a pas l'allure d'une exponentielle ; l'exponentielle qui passerait par les premiers points possède d'ailleurs une constante de temps qui conduit à des mobilités un peu faibles ($2k \approx 2 \text{ à } 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$ au lieu de $5 \times 10^{-5} \text{ à } 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$). Sur la figure 28 on a porté également les courants initiaux I_0 (relevés en appliquant une tension de 300 Volts pendant un bref instant) : on observe que le retour à l'équilibre se fait très lentement.

La figure 29 est relative à l'électrodialyse d'un pyralène visqueux (Pyralène 1500) rendu volontairement conducteur par adjonction de plusieurs impuretés. L'électrodialyse se déroule selon plusieurs phases ; au cours de la première phase, la décroissance du courant est grossièrement exponentielle : tout se passe comme pour l'électrolyse sous champ uniforme ; on remarquera que la tension (4 kV) et le nombre C_0 ($\sim 10^3$) ont de fortes valeurs ; d'après la constante de temps de cette exponentielle, on déduit : $2k \sim 1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$, valeur en accord avec les mobilités mesurées par d'autres voies. Il semble que la suite de l'épuration se fasse en plusieurs étapes ; chacune correspond probablement à l'élimination d'une impureté (mais on n'obtient pas une décroissance exponentielle du courant).

Remarque : Avec les pyralènes, il est possible d'obtenir des nombres $C_0 < 1$, sans avoir à utiliser des distances extrêmement petites. On peut alors constater que le courant décroît linéairement sous tension constante selon la loi (I,34) pendant un temps $t \sim 0,7 \text{ à } 0,8 t_0$ (pour des temps plus longs, la conduction est contrôlée par les phénomènes de dissociation et recombinaison).

Conclusion : Sous tension suffisamment élevée (centaines de Volts pour les liquides étudiés), et pour des nombres C_0 assez grands ($\gg 1$) l'évolution du courant est bien décrite par la loi exponentielle (I,35) parce que les phénomènes électrohydrodynamiques agitent suffisamment le liquide pour homogénéiser

les concentrations ioniques, et l'hypothèse du champ uniforme se trouve assez bien vérifiée. S'il s'agit d'un électrolyte totalement dissocié, la loi est suivie pendant des temps égaux à plusieurs temps de transit ; si l'électrolyte n'est que faiblement dissocié, la loi peut n'être suivie que pendant un temps assez court (inférieur, ou de l'ordre du temps de transit) ; quelquefois la décroissance du courant dans le temps ne correspond pas à la loi exponentielle (ni à une autre loi simple, linéaire par exemple).

Lorsque la tension appliquée est faible (quelques volts à quelques dizaines de volts, c'est-à-dire pour des valeurs proches des tensions critiques envisagées), même pour des nombres C_0 très grands ($> 10^5$), on n'observe pas de décroissance très brutale du courant comme le prévoit l'analyse numérique - en négligeant la diffusion et en supposant le liquide immobile - (cf. figure 24) ; on n'observe pas non plus la loi exponentielle (sauf peut-être aux tous premiers instants), mais plutôt une loi en t^{-n} (avec $0,5 < n < 1$) ; il existe un accord qualitatif avec la loi en $t^{-3/4}$ (I,27) qui a été obtenue également sans tenir compte de la diffusion et de l'agitation du liquide. Il semble donc qu'aux tensions faibles les phénomènes d'agitation et de diffusion jouent un rôle essentiel.

CHAPITRE II

INTERFACES LIQUIDES-SOLIDES CONDUCTEURS

Dans le précédent chapitre nous avons rappelé les théories proposées pour rendre compte des phénomènes de conduction volumique présentés par les diélectriques liquides : conduction naturelle (liquide autoionisé ; liquide contenant des impuretés électrolytiques dissociées), conduction induite par un rayonnement ionisant. Aux champs forts, l'accroissement rapide des courants observé entre *électrodes métalliques* a été interprété en invoquant des mécanismes intéressant le volume du liquide (dissociation renforcée par le champ, multiplication de porteurs par collision). La possibilité d'une injection de porteurs aux électrodes a été souvent évoquée également par analogie avec les phénomènes similaires rencontrés dans les semi-conducteurs solides ; en fait, l'hypothèse la plus souvent émise ne concernait qu'un seul type de porteurs : émission d'*électrons* par la cathode (les preuves expérimentales étaient assez peu convaincantes).

Nous verrons que les phénomènes d'injection dans un liquide polaire comme le nitrobenzène sont généralement les plus importants entre électrodes métalliques, et que les porteurs injectés peuvent être des deux signes. Au contraire, l'emploi de revêtements électrodialytiques (membranes ou vernis) sur les électrodes métalliques, permet de réduire de façon considérable ces phénomènes d'électrodes, et donc d'étudier les phénomènes de volume comme nous l'avons fait au chapitre I.

I - ELECTRODES METALLIQUES

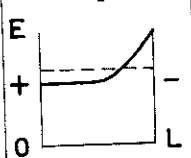
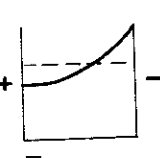
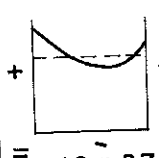
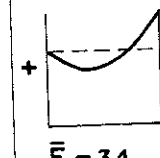
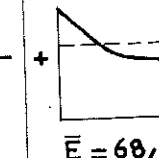
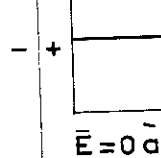
A) Etude de liquides polaires sous tension continue

1. Rappel et analyse des résultats obtenus antérieurement.

Jusqu'en 1959, seuls les procédés habituels de purification (traitements chimiques - distillations - cristallisation fractionnée) ont été appliqués aux liquides polaires, et en particulier au nitrobenzène. Certains auteurs les complétaient parfois par une "épuration électrique" bien souvent jugée illusoire par la suite.

Les résultats expérimentaux obtenus se caractérisent par une grande diversité qui s'expliquera dans une large mesure à la lumière des expériences que nous présenterons par la suite. Bien entendu, les paramètres expérimentaux sont nombreux : provenance, méthodes de purification, mise en oeuvre du liquide ; nature du métal, état de surface des électrodes, géométrie de la cellule de mesure, stabilité de la température, de la tension de mesure, précision des méthodes optiques de détection du champ, etc..

Ainsi, pour un champ moyen donné (20 kV/cm) les résistivités apparentes obtenues par différents auteurs diffèrent de plusieurs ordres de grandeur ; le plus souvent cette résistivité est comprise entre $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ et $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. Cependant, WHITE (104) en 1935 obtenait entre électrodes dorées distantes de 5 mm la valeur exceptionnelle de $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$: cette valeur ne put jamais être reproduite par la suite, sinon entre électrodes-membranes (5) ; ces dernières autorisent d'ailleurs des valeurs bien supérieures (18). Les courbes courant-tension tracées par les différents auteurs ont sensiblement la même allure ; elles comportent 3 régions plus ou moins marquées : aux champs faibles, la résistivité est à peu près constante ; aux champs moyens, le courant croît plus lentement ; aux champs plus forts, le courant se met à croître très rapidement (77) (78) (105) (106). Certains observent un accroissement du courant avec la distance pour un champ donné (77) (78) ; HILKE (106) observe l'effet inverse. Le "palier" de courant se prolonge d'autant plus que le liquide est plus "pur" (105) sous tension constante le courant décroît puis se stabilise (104) (107)(108). Si les auteurs s'accordent pour indiquer que la distorsion du champ est d'autant plus faible que la résistivité est élevée, les "cartes" du champ électrique qu'ils fournissent sont sensiblement différentes ; on en jugera d'après le tableau suivant :

	LOHAUS 1926 [108]	DILLON 1930 [109]	MÖLLER 1931 [78]	HILKE 1936 [106]	ILRERG 1928 [107]	HEHLGANS 1929 [105]
						
$\bar{E}$ (kV/cm)	$\bar{E} = 10$	$\bar{E} = 15$	$\bar{E} = 10 \text{ à } 27$	$\bar{E} = 31$	$\bar{E} = 60,5$	$\bar{E} = 0 \text{ à } 150$
L (mm)	L = 1	L = 0,9	L = 3,52	L = 3	L = 0,35	L = 0,1

La distorsion du champ électrique est généralement supérieure à 10% ; seul HEHLGANS (105) n'observe pas de distorsion. Tantôt la charge spatiale algébrique est positive, tantôt elle est négative ; enfin on peut avoir des charges des deux signes. Les électrodes utilisées le plus fréquemment sont en laiton doré ou nickelé, ou bien en nickel pur ; le laiton et l'argent procurent des résistivités moins élevées (106).

L'introduction des techniques nouvelles de désionisation par résines échangeuses d'ions (3) (4) et électrodialyse (5) devait amener un progrès considérable : la possibilité de disposer de façon reproductible d'un liquide d'une pureté ionique remarquable, lui conférant une résistivité élevée ($2 \text{ à } 3 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$) sous champ alternatif de faible amplitude. Cependant, l'application d'un champ de quelques dizaines de kV/cm entre électrodes métalliques, entraîne généralement une très forte augmentation de la conductivité accompagnée d'un bouleversement du champ provoqué par l'apparition d'une charge spatiale positive apparaissant à l'anode (5). Néanmoins, avec certaines précautions (élévation lente et régulière du champ appliqué), on peut obtenir et conserver pendant plusieurs heures $5 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ sous 30 kV/cm avec une distorsion du champ voisine de 15% entre électrodes d'acier inoxydable distantes de 5 mm (110). Entre électrodes électrodialytiques, la conductivité augmente peu, même en champ très fort ($\rho > 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, $E > 300 \text{ kV/cm}$). Entre électrodes métalliques, les grandes conductibilités observées sont dues par conséquent à l'injection de porteurs aux électrodes et non pas au liquide ; l'injection est-elle unipolaire, ambipolaire, ne dépend-elle que du champ, ou aussi d'autres facteurs ? Est-il possible de la restreindre, de l'éliminer ? Afin de répondre à ces questions nous avons entrepris une étude approfondie de ces phénomènes. Parmi les corps polaires, nos efforts ont particulièrement porté sur le nitrobenzène pour de nombreuses raisons :

- il possède une grande constante de Kerr
- il n'est pas auto-dissocié
- sa purification chimique est relativement aisée.

C'est d'ailleurs le corps polaire qui a été le plus étudié, évidemment en raison de ses propriétés électrooptiques.

2. Purification du liquide et appareillage de mesure

Elle s'effectue en deux étapes bien distinctes :
 épuration chimique, épuration ionique. La première revêt une importance capitale ; le nitrobenzène (MERCK pour synthèse) préalablement déshydraté sur tamis moléculaire, offre après distillation sous pression réduite (quelques mm.Hg) et atmosphère neutre (barbotage d'Argon sec) une conductibilité généralement voisine de $10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; le distillat est directement transféré de la recette dans les circuits d'épuration ionique construits essentiellement en téflon et matériaux inertes vis-à-vis du liquide soumis à l'investigation ; ces circuits sont très compacts (capacité 150 à 300 cm^3 environ), le débit de liquide est réglable (quelques cm^3/s à quelques dizaines de cm^3/s), la température stabilisée au 1/10 de $^{\circ}\text{C}$. Le nitrobenzène est désionisé par électrodialyse exclusivement (surface active des membranes échangeuses d'ions AMF : 30 à 50 cm^2) ; les techniques de désionisation sur résines échangeuses d'ions et de déshydratation sur résines hydrophiles susceptibles d'introduire des impuretés nouvelles ont été écartées. Après un abondant rinçage de l'appareillage, la résistivité dépasse $3.10^8 \Omega.\text{cm}$, la teneur en eau est inférieure à 100 ppm. (celle-ci varie très peu au cours des expériences).

Des cellules d'étude de plusieurs types ont été utilisées : les électrodes sont planes et parallèles, rectangulaires ou circulaires ; leur écartement est réglable de quelques dixièmes de mm à 1 cm ; il peut s'agir d'électrodes métalliques ou électrodialytiques (dans ce cas, la membrane est emboutie dans un support en téflon lui assurant une définition géométrique comparable à celle des électrodes métalliques) ; plusieurs cellules d'étude peuvent être disposées en parallèle, en aval de l'épurateur. L'écoulement hydraulique a été étudié pour éviter dans la mesure du possible la présence de bulles d'air.

La répartition du champ électrique s'obtient par mise en oeuvre de l'effet électrooptique de Kerr ; pour l'étude des champs alternatifs, les éclairs d'un stroboscope (durée 5 μs) peuvent être produits à un instant quelconque

de la période de la tension alternative grâce à un déphaseur. Les hautes tensions continues stabilisées et filtrées sont mesurées à l'aide d'électromètres ou de dispositifs étalonnés résistance-galvanomètre. Les mesures de pertes se font en basse tension (< 100 Volts) et fréquence variable avec un pont d'impédance GENERAL RADIO 1615 A ; en moyenne et haute tension, on utilise un pont de SCHERING TETTEX.

3. Etude du nitrobenzène entre électrodes métalliques

a) Courbes courant-tension

Les mesures se font au bout de plusieurs dizaines d'heures d'épuration ; la résistivité est alors comprise entre 2 et $4 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, la tension de mesure est élevée lentement et régulièrement.

D'une manière générale, aux champs faibles, (quelques kV/cm) le courant est sensiblement proportionnel à la tension ; pour une tension constante il a tendance à décroître ; la répétition de l'application de la tension a pour conséquence d'abaisser le courant (fig. 30). Par effet Kerr, on détecte une charge spatiale à *prédominance positive* ; la distorsion du champ s'amenuise lorsque le courant diminue. Au-delà de 10 kV/cm, la résistivité s'améliore jusqu'à 30 à 50 kV/cm. On observe alors la présence d'*hétérocharges*. Puis le courant croît à nouveau très rapidement, de façon sensiblement exponentielle ; la charge spatiale *négligable* devient *prépondérante* dès que la densité de courant atteint quelques dizaines de $\mu \cdot \text{A/cm}^2$.

Les mesures de pertes sous tension alternative 50 Hz de faible amplitude superposée à la tension continue sont en accord avec les résistivités relevées.

Il n'y a donc pas au voisinage des électrodes de zones perturbées où une fraction *notable* de la tension se trouverait confinée à une échelle macroscopique, ce qui d'ailleurs est confirmé par les relevés de champ. Enfin, la constante de temps de décharge de la cellule est également en accord avec ces mesures.

En champ moyen, la résistivité peut dépasser $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ cette valeur peut être maintenue pendant plusieurs dizaines

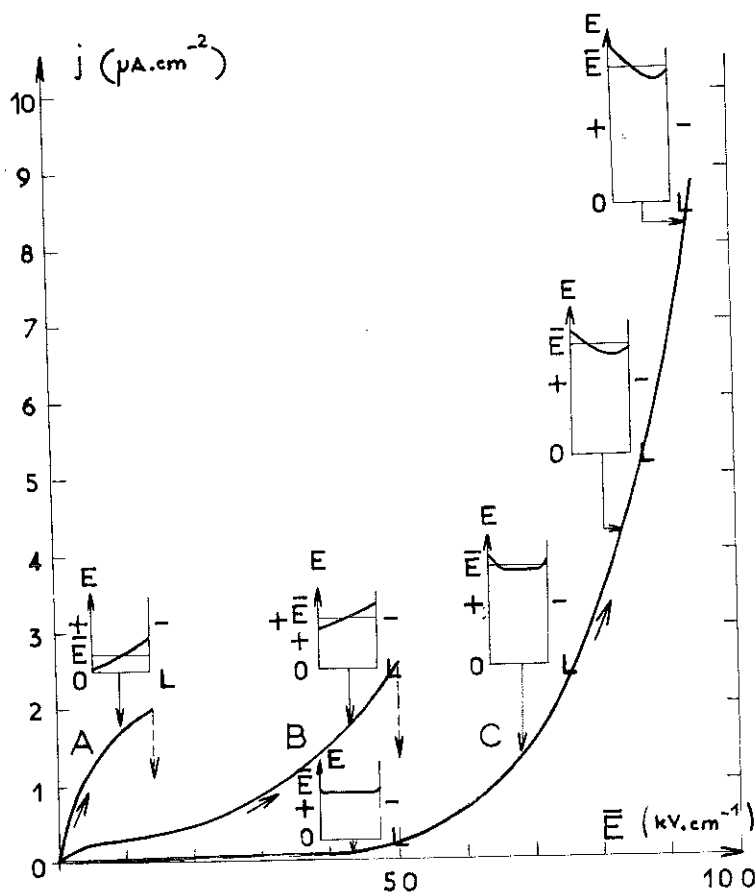


Fig. 30 : Densité de courant en fonction du champ moyen entre électrodes d'acier inoxydable distante de 4 mm la tension est élevée lentement et régulièrement.
A : première application de la tension
B;C : après répétition de l'application de la tension.

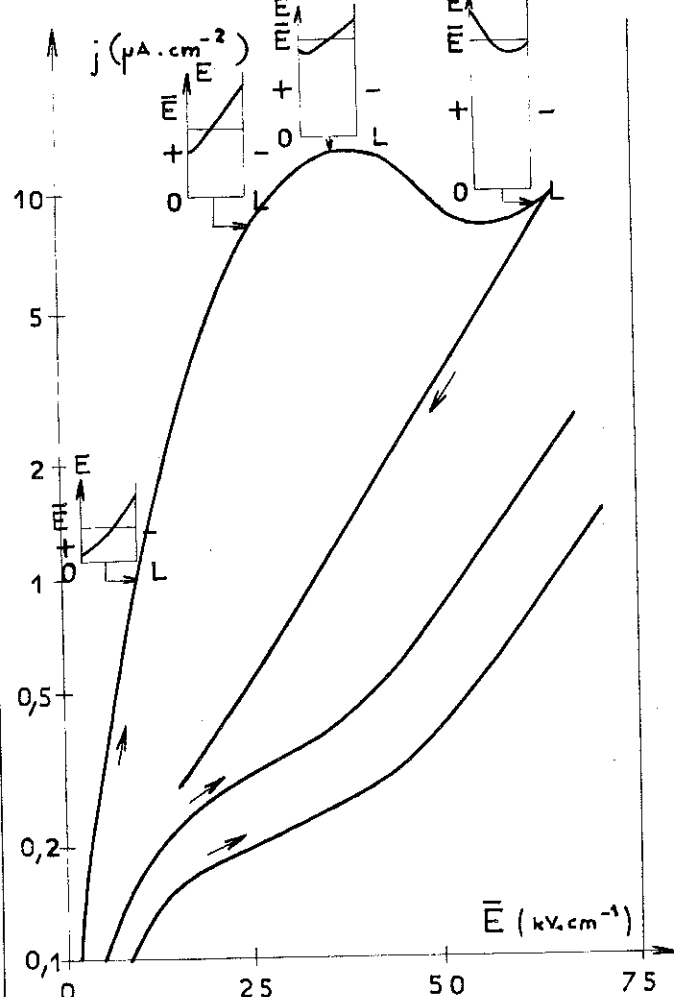


Fig. 31 : Evolution de la densité du courant et de l'allure du champ électrique après inversion de la polarité, à partir de la courbe C, de la figure 30 (la tension est élevée au rythme de 1kV/sec).

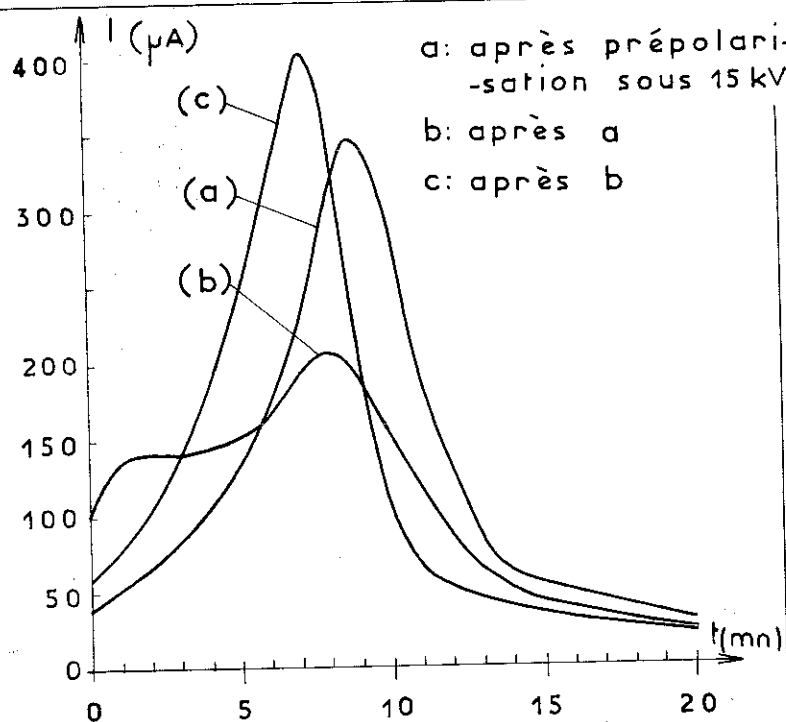


Fig. 32 : Evolution du courant sous tension constante (400 V) après prépolari-sation ; renversements successifs de la tension (L=4mm ; S=10 cm².)

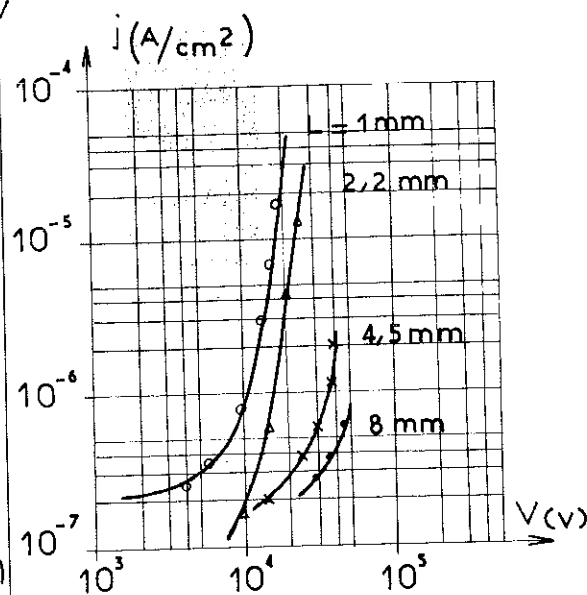


Fig. 33 : Influence de la distance entre électrodes d'acier inoxydable.

d'heures et se conserver même si la circulation est supprimée. Aux champs très intenses (on peut atteindre 200 kV/cm) en revanche, bien souvent, le courant se met à croître dans le temps.

b) Inversion de la polarité

Si l'on inverse la polarité, on assiste à une injection positive massive à l'anode ; le courant croît approximativement comme le carré de la tension, le champ est très faible sur l'électrode émettrice, et croît de l'anode à la cathode (fig. 31). L'injection unipolaire est prédominante et l'on peut apprécier la mobilité K_+ de porteurs positifs d'après la valeur de la densité de courant : $j \sim ekV^2/L^3$; on obtient : $k \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$. Le liquide effluent présente par ailleurs une conductibilité importante, ce qui tendrait à prouver qu'il se forme des produits conducteurs que la circulation entraîne. Cependant, le phénomène est éphémère et le courant décroît dans le temps jusqu'à retrouver sa valeur initiale (fig. 31). L'abondance de l'injection est fonction du temps d'application et de l'amplitude de la tension de prépolarisation. Après polarisation prolongée, la cellule présente des *pertes anormales*, (bien supérieures à celles que devrait présenter le liquide), et elle opère un redressement, le sens bloquant étant celui de la polarisation antérieure. Le phénomène est bien attaché aux électrodes, un renouvellement complet du liquide ne faisant pas disparaître ces pertes anormales ; une coloration légère des électrodes est quelquefois visible. La cellule est capable de débiter des fractions de μA pendant des minutes dans le sens contraire au sens de prépolarisation : un comportement analogue a lieu dans les liquides non polaires (111) , il s'agit bien de porteurs qui ne sont pas déchargés, donc capables de donner lieu à des pertes. Lorsque le liquide est relativement impur ($10^{10} \Omega.\text{cm}$), après prépolarisation sous forte tension (15 kV), des renversements successifs de la polarité effectués sous faible tension (400 V) donnent lieu à des courants considérables (cf. fig. 32), supérieurs de deux ordres de grandeur aux courants de conduction résiduelle (eux-mêmes bien plus élevés que les courants d'injection unipolaire prévisibles) ; on a probablement affaire

au transfert progressif de deux couches d'une électrode à l'autre, sans recombinaison notable (sinon, on observerait une limitation du courant par charge spatiale).

Quand l'injection négative se produit sous champ très intense, la *conductibilité n'est pas entraînée ou très peu* en aval de la cellule de mesure (le rapport peut valoir 50 à 100); bien entendu la vitesse des porteurs étant plus grande, il est plus difficile de les entraîner ; on assiste simplement à une légère diminution de la résistivité en aval.

Note sur l'épuration électrique :

Signalons que dans certains cas, l'application de champs relativement intenses (20 à 40 kV/cm) à du nitrobenzène soigneusement distillé (mais non désionisé par électrodialyse) est possible avec une résistivité voisine de $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$; une cellule à électrodes d'acier inoxydable ($S = 10 \text{ cm}^2$ - $d = 4 \text{ mm}$) est capable de porter en régime dynamique la résistivité de 300 cm^3 de nitrobenzène de $3 \cdot 10^8$ à $2 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$.

c) Influence de la distance et du métal des électrodes - Conclusion.

La figure 33 montre l'effet de la distance entre électrodes d'acier inoxydable ; ce type de courbes n'est pas bien reproductible. Cependant, d'une manière générale, un accroissement brutal du courant se manifeste pour des champs moyens $\bar{E} \gtrsim 40$ à 70 kV/cm . On décèle alors par effet Kerr, l'apparition d'une charge spatiale négative ; aux champs intenses (150 kV/cm), la densité de courant peut dépasser $10 \mu\text{A/cm}^2$. L'acier inoxydable et le duralumin donnent les densités de courant les plus faibles.

Ces expériences permettent de conclure que dans un liquide très pur, l'injection de porteurs disparaît presque totalement aux champs moyens ; en revanche, la production de porteurs négatifs paraît pratiquement inévitable en continu ; mais on peut se demander s'il n'existe pas un rôle coopératif des électrodes, les injections aux électrodes se renforçant mutuellement.

On peut espérer séparer dans une certaine mesure les phénomènes anodiques et cathodiques en associant à une électrode métallique une électrode-membrane collectrice, cette dernière étant supposée non injectrice et parfaitement ouverte, même si elle reçoit un afflux notable de porteurs.

4. Association d'électrodes métalliques et électrodialytiques.

~~Les conditions expérimentales sont les suivantes :~~ 3 cellules de géométrie identique sont disposées en parallèle dans le circuit d'étude ; le liquide qui les traverse présente donc des qualités identiques. L'une des cellules possède deux électrodes-membranes AMF 60, les deux autres un couple électrode métallique-membrane 60. Les membranes ont été traitées de façon identique (lavées puis déshydratées soigneusement sur éthanol anhydre). La figure 34 illustre de façon frappante les résultats obtenus dans ces conditions : entre électrodes-membranes l'injection est négligeable et le champ pratiquement uniforme ; dans les deux autres cellules, les courants sont plus intenses et les champs distordus du fait de l'injection par les électrodes métalliques.

a) Cathodes métalliques - anode membrane

La courbe $E^2(x)$ est sensiblement symétrique aux champs faibles ; lorsque le champ moyen excède 50 kV/cm le minimum se déplace vers la cathode métallique puis disparaît aux champs intenses (> 100 kV/cm) ; la courbure diminue lorsque le liquide est plus pur. La reproductibilité des mesures est assez bonne, les courbes courant-tension dépendent assez peu de la nature du métal (exception faite pour le magnésium et le duralumin qui donnent des courants plus faibles), de l'écartement des électrodes (fig. 35), de la résistivité du liquide effluent (comprise entre 2 et $5 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$) ; le courant croît de manière sensiblement exponentielle avec la tension : au-delà de 150 kV/cm la densité de courant atteint quelques dizaines de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. La mobilité des porteurs injectés est comprise entre $5 \cdot 10^{-4}$ et $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s.}$

b) Anodes métalliques - cathode membrane

L'injection positive se présente de façon plus complexe ; elle dépend assez fortement de la pureté initiale du

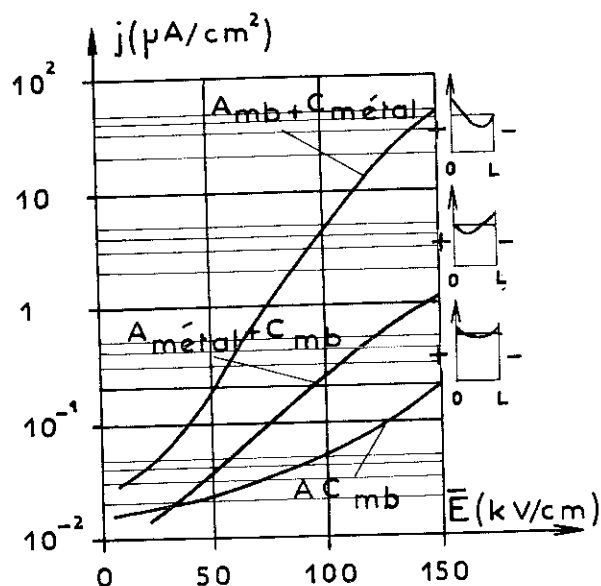


Fig. 34 : Mise en évidence des phénomènes d'injection par les électrodes métalliques d'acier inoxydable dans 3 cellules disposées en parallèle dans le même circuit de purification ($L = 2 \text{ mm}$).

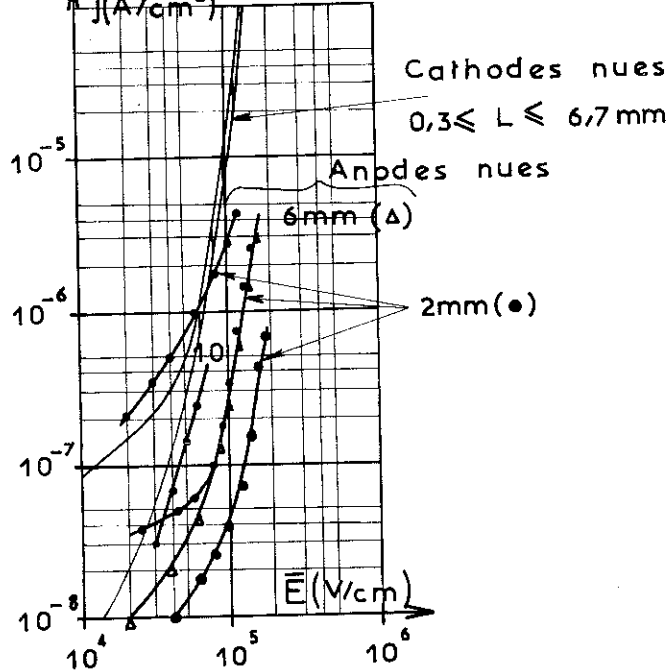


Fig. 35 : Courbes montrant la grande régularité de l'injection négative, la faible influence de la distance et de la résistivité amont, à l'inverse de l'injection positive (pour $L = 2 \text{ mm}$, les résistivités amont sont différentes).

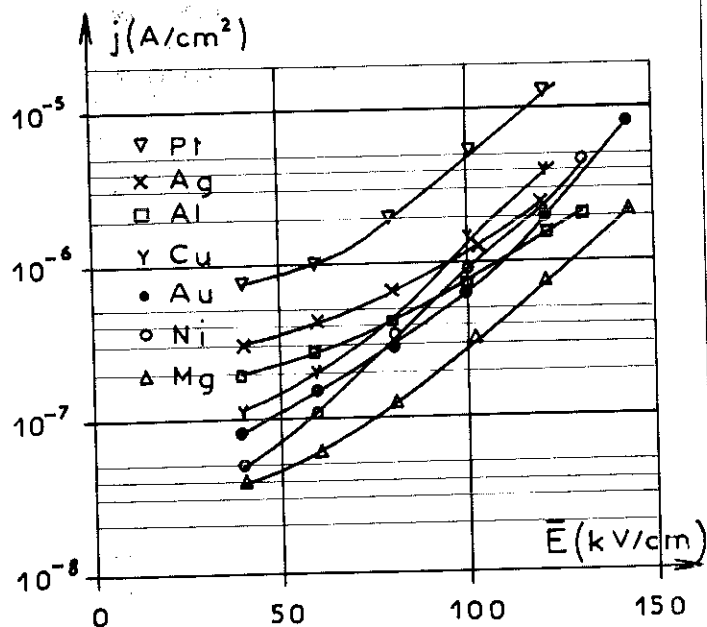


Fig. 36 : Influence du métal constituant les électrodes. Anodes nues ($L = 2 \text{ mm}$).

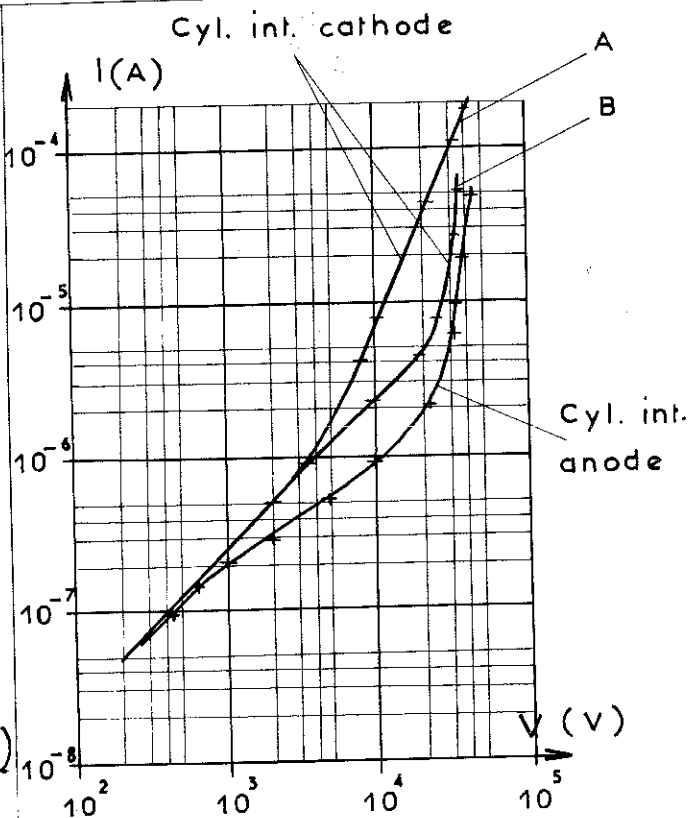


Fig. 37 : Géométrie cylindrique : influence de la polarité (électrodes d'acier inoxydable) $\varnothing$ cyl. int. = 2 mm; $\varnothing$ cyl. ext. = 12 mm).

liquide et du métal de l'électrode, (fig. 36), les métaux nobles (Pt - Au) donnant régulièrement lieu aux courants les plus intenses. Le courant diminue beaucoup avec l'écartement des électrodes (fig. 35). Lorsque le liquide a été épuré très longtemps, l'injection demeure faible ; en fonction de la tension le courant varie de manière sensiblement exponentielle mais la loi de variation est assez mal définie et change notablement avec la nature de l'anode. Enfin, les mobilités sont encore très grandes, comparables à celles des porteurs négatifs.

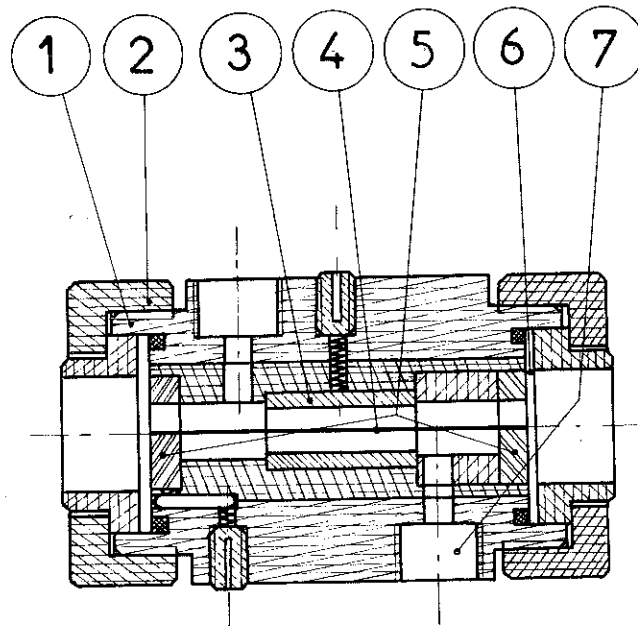
5. Etude de la géométrie cylindrique

On peut espérer séparer dans une certaine mesure les phénomènes anodiques et cathodiques, en employant un dispositif à électrodes dissymétriques : en l'absence de charge spatiale, le champ peut être très intense sur l'électrode acérée, et demeurer faible sur l'électrode à grand rayon de courbure. La géométrie cylindrique se prête bien à cette étude ; en particulier, il est possible d'étudier la répartition du champ par effet Kerr avec une précision satisfaisante si le rayon du cylindre intérieur n'est pas trop faible. La cellule qui a été réalisée (cf. figure 38) possède des électrodes en acier inoxydable, de rayons 6 mm et 1 mm ; la longueur l soumise au champ électrique vaut 4 cm. La cellule est insérée dans un circuit d'électrodialyse.

Courbes courant-tension. Lorsque l'électrodialyse a été pratiquée pendant quelques dizaines d'heures, on obtient les résultats suivants :

Cylindre intérieur anode. Le courant croît d'abord de façon sensiblement proportionnelle à la tension ; une amorce de palier se manifeste ensuite ; enfin, pour $V > 20$ kV, le courant croît très rapidement (cf. figure 37) ; on décèle alors par effet Kerr la présence d'une faible charge spatiale positive.

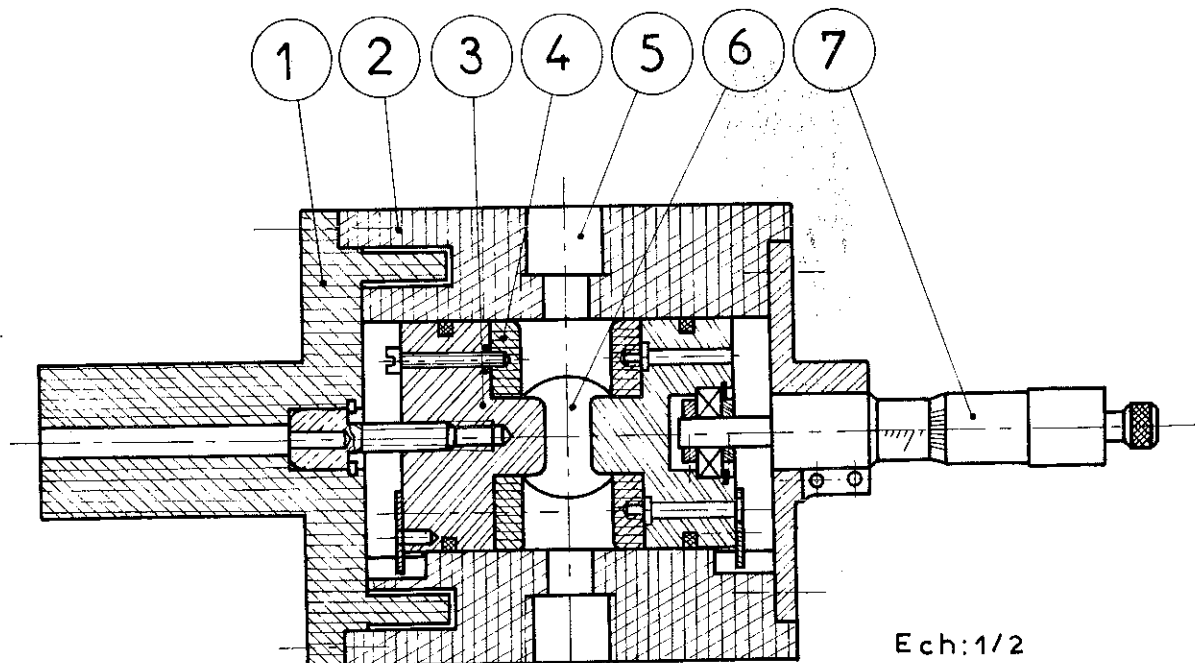
Cylindre intérieur cathode. La courbe A de la figure 37 montre qu'à une variation sensiblement linéaire du courant, succède une variation quadratique (dès que $V > 5$ kV) ; l'existence d'une forte charge spatiale négative est facilement mise en évidence. La mobilité apparente peut être appréciée par la formule : $I = \epsilon l k V^2 / 2 L^2$ (l : longueur soumise au champ, L : écartement des cylindres), formule obtenue en supposant que l'injection par le cylindre intérieur est suffisamment



Ech: 1/2

Fig. 38 : Cellule à cylindres coaxiaux

- (1) Corps (teflon), (2) Flasque (nylon)
- (3) Cylindre extérieur (acier inoxydable)
- (4) Cylindre intérieur (acier inoxydable)
- (5) Supports du cylindre intérieur
- (6) Regard (verre pyrex)
- (7) Orifices permettant la circulation du liquide.



Ech: 1/2

Fig. 39 : Cellule à électrodes métalliques planes

- (1) Flasque (nylon), (2) Corps (teflon)
- (3) Electrode, (4) Cache (teflon)
- (5) Orifice permettant la circulation du liquide
- (6) Regard (verre pyrex) (7) vis micrométrique

intense pour que le champ soit à peu près constant entre les deux cylindres (hypothèse grossièrement vérifiée par l'expérience). On trouve $k \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec.}$

L'injection négative se déclenche donc facilement lorsque le cylindre intérieur est cathode : le champ harmonique vaudrait environ 30 kV/cm pour $V = 5 \text{ kV}$. Or, entre plans parallèles, l'injection négative se manifeste pour des valeurs du champ moyen tout-à-fait comparables. Au contraire, lorsque le cylindre intérieur est anode, l'injection n'est abondante que si le champ harmonique sur le fil dépasse 120 kV/cm.

Remarque : Après quelques centaines d'heures d'épuration par électrodialyse, l'injection négative peut considérablement diminuer, comme le montre la courbe B de la figure 37. On n'observe pratiquement pas de changement lorsque la polarité du cylindre central est positive.

Phénomènes observés après polarisation et inversion de la polarité.

(1) Prépolarisation : cylindre central cathode.

Une inversion brutale de la polarité donne lieu à des phénomènes analogues à ceux qui ont été observés entre électrodes planes :

- les courants transitoires relevés après application d'un échelon de tension présentent une "bosse" d'amplitude I_1 au bout d'un temps t_1 ; les variations de I_1 et t_1 en fonction de V sont représentées sur la figure 40.

- ces courants intenses aux premiers instants décroissent en quelques dizaines de secondes jusqu'aux valeurs stables qu'ils possédaient en régime stationnaire.

- il y a formation de produits très conducteurs (l'augmentation temporaire de la conductibilité du liquide effluent est constatée par un accroissement du courant dans l'électrodialyseur).

- aux premiers instants, on peut observer par effet Kerr, une très forte injection positive (à tel point que le champ sur le cylindre intérieur est *plus faible que le champ moyen*) ; ensuite, le champ augmente sur le cylindre central, et décroît sur le cylindre extérieur.

(2) Prépolarisation : cylindre central anode.

Les phénomènes sont analogues aux précédents. Cependant, durant l'état transitoire, on peut mettre en évidence par effet Kerr une certaine augmentation du champ sur le cylindre extérieur, en fonction du temps, correspondant à une injection temporaire de porteurs positifs par cette électrode (sur le cylindre central la visibilité des franges n'est pas bonne, à cause de leur grande finesse, et l'on ne peut tirer aucune information valable sur le champ).

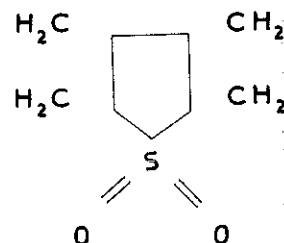
Conclusions

Dans le nitrobenzène désionisé, on peut en employant un système d'électrodes cylindriques coaxiales, séparer les phénomènes anodiques et cathodiques. Comme entre électrodes planes et parallèles, l'injection négative est beaucoup plus abondante que l'injection positive. Le retournement de la tension après prépolarisation prolongée, donne lieu à une injection massive mais temporaire de porteurs positifs (non déchargés pendant la prépolarisation) et à la formation de produits conducteurs. De plus, le temps t_1 au bout duquel se manifeste un pic sur le courant transitoire, varie comme $(1/V)$; la mobilité apparente (correspondant à la distance entre électrodes $L = 5$ mm) est de l'ordre de 1 à 3×10^{-3} $\text{cm}^2/\text{V}.\text{sec}$ (cf. figure 40).

6. Autres liquides

Le principal liquide étudié a été le sulfolane ($\epsilon_r = 44$ à 30°C) dont la formule chimique diffère notablement de celle du nitrobenzène

Le seul procédé de purification satisfaisant est la cristallisation fractionnée (avant électrodialyse sa transparence dans l'U.V. atteint 95% à $2200 \text{ \AA}$) ; par électrodialyse, on dépasse $10^{13} \text{ } \Omega\text{cm}$ (dans une cellule isolée). Une série d'expériences analogues à celles effectuées précédemment avec le nitrobenzène a été réalisées.



Expériences en tension continue. Une cathode dorée est associée à une membrane AMF A60. Contrairement au nitrobenzène, l'injection négative est faible dans le sulfolane (par exemple

pour $L = 2 \text{ mm}$, $j \approx 0,5 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ pour $\bar{E} = 160 \text{ kV/cm}$). En revanche, l'injection positive (anode dorée associée à une membrane C 60) est *plus forte* que dans le nitrobenzène ; elle s'accompagne d'une pollution progressive du circuit (il y a probablement formation d'électrolytes).

Expériences en tension alternative. L'angle de perte demeure très faible, même sous champ intense, par exemple : $\text{tg}\delta = 10^{-2}$ (électrodes dorées) et $\text{tg}\delta = 2 \times 10^{-3}$ (duralumin) pour $L = 0,5 \text{ mm}$ et $E = 140 \text{ kV/cm}$ (crête).

Remarque : Si la purification chimique préalable est insuffisante, on constate, lorsque le courant passe une attaque des métaux (y compris l'or), avec formation de solutions colorées ; il est probable que le sulfolane lui-même ne peut donner lieu à une corrosion sensible, et que celle-ci serait initiée par des phénomènes d'oxydo-réduction d'impuretés non-ionisées.

B) Expériences en tension alternative

1°) Introduction

Les travaux effectués vers les années 1930, avaient essentiellement pour but de mesurer la constante de Kerr du nitrobenzène ; ils fournissent peu de détails susceptibles de nous éclairer sur le comportement des liquides polaires en champ alternatif intense. Cependant, il est intéressant de résumer ces informations sous forme de tableau :

AUTEURS	Fréquence utilisée (Hz)	champ efficace (kV/cm)	Distance entre électrodes (mm)	Allure du champ élec- trique
LOHAUS (108)	500	10	1	uniforme
ILBERG (107)	500	25	3,1	"
DILLON (109)	50	16,7	0,9	renforcé sur les électrodes
HEHLGANS (112)	50	0 à 106	0,1	uniforme

Signalons que DANTSCHER (113) a également observé un champ uniforme dans le chlorobenzène et le toluène jusqu'à 130 kVeff/cm (50 Hz).

Dans tous les cas, le liquide a été purifié par les méthodes classiques, mais aucun de ces auteurs ne donne de valeur des pertes diélectriques. Une distorsion du champ est observé par DILLON en 50 Hz ; HEHLGANS précise que le champ

n'est distordu que si le liquide est impur. Certaines expériences réalisées en champ alternatif 50 Hz ont montré que les pertes entre électrodes d'acier inoxydable croissaient très rapidement dès que le champ dépassait quelques dizaines de kV/cm, bien que le liquide désionisé au préalable par les techniques modernes d'échange d'ions fut constamment renouvelé dans la cellule de mesure ; une agitation mécanique du liquide soumis au champ, réduisait les pertes dans une certaine mesure (4).

2°) Dispositif expérimental

La technique est la même que celle qui a été utilisée pour les expériences sous tension continue : purification chimique, distillation, épuration par électrodialyse seule.

Un soin particulier a été apporté à l'usinage et au montage des électrodes (pour la mise en oeuvre de l'effet Kerr) ainsi qu'à la forme de la cellule (élimination des bulles nuisibles dans les mesures de pertes, augmentant les risques de claquage) (fig. 39).

L'éclair fourni par un stroboscope peut être déclenché à un instant choisi de la période de la tension alternative. La durée de l'éclair est voisine de 5 μ s, ce qui autorise des relevés de champs suffisamment précis en 50 Hz. Le dispositif de mesure est représenté sur la figure 41.

3°) Résultats expérimentaux

Les expériences ont été réalisées avec des électrodes de duralumin, à la température de 18°C. Lorsque l'électrodialyse a été pratiquée quelques dizaines d'heures, quoique la résistivité apparente dans l'électrodialyseur dépasse $3 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, on mesure des pertes assez élevées dans la cellule pourvue d'électrodes métalliques. Sur la figure 42 on a porté ($E \cdot \text{tg} \delta$) en ordonnée, afin d'établir une comparaison avec la densité de courant : $j = E/\rho$. L'allure de ces courbes peut s'interpréter si l'on imagine que l'on a superposition de phénomènes d'injection ($j \propto 1/L$ si $E = \text{cste}$ et $j \propto E^2$ si $L = \text{cste}$) à des processus de dissociation-recombinaison avec saturation du courant ($j \propto L$, puis $j = \text{cste}$, et $j \propto E$ puis $j = \text{cste}$).

L'effet n'est notable qu'aux très faibles distances et la distorsion du champ n'est pas décelable par effet Kerr ; il existe également deux objections :

1) l'écart entre les électrodes est si petit qu'une poussière par exemple peut fausser la mesure des pertes.

2) l'espace qui sépare les électrodes est mal irrigué. Cependant, en baissant la tension d'épuration, ou en supprimant l'électrodialyse pendant quelques temps, les pertes augmentent ; nous avons pu alors faire les observations suivantes :

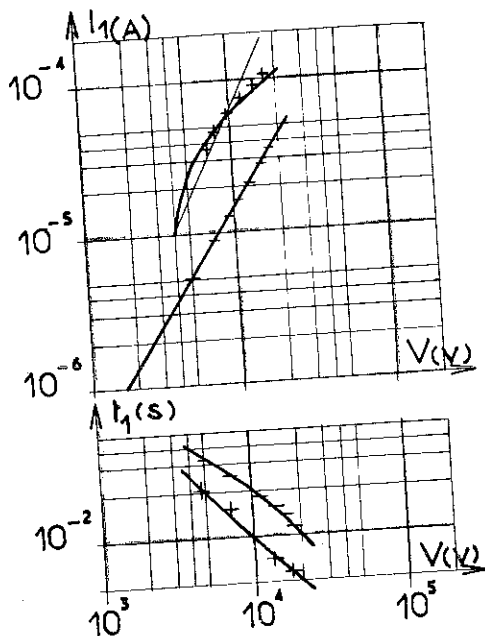


Fig. 40 : Dispositif cylindrique : Variation de l'amplitude I_1 des courants transitoires (a) et de l'instant t_1 où ils se produisent (après prépolarisation et inversion de la polarité).

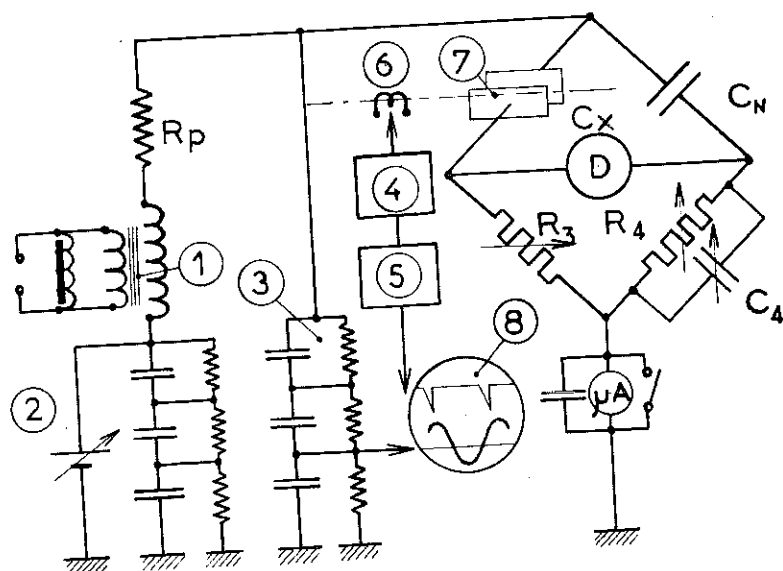


Fig. 41 : Schéma de montage du pont de Schering permettant la mesure de $\text{tg} \delta$ avec polarisation continue : mise en oeuvre de l'effet Kerr sous tension alternative.
1 : transformateur 30 kV eff ; 2 : source H.T. continue ; 3 : diviseur H.T. équilibré ; 4 : boîtier d'alimentation de la lampe à éclair ; 5 : dispositif commandant le déclenchement des éclair lumineux à un instant choisi ; 6 : lampe à décharge au Xénon ; 7 : cellule de mesure ; 8 : oscilloscope ; 9 : pont de Schering.

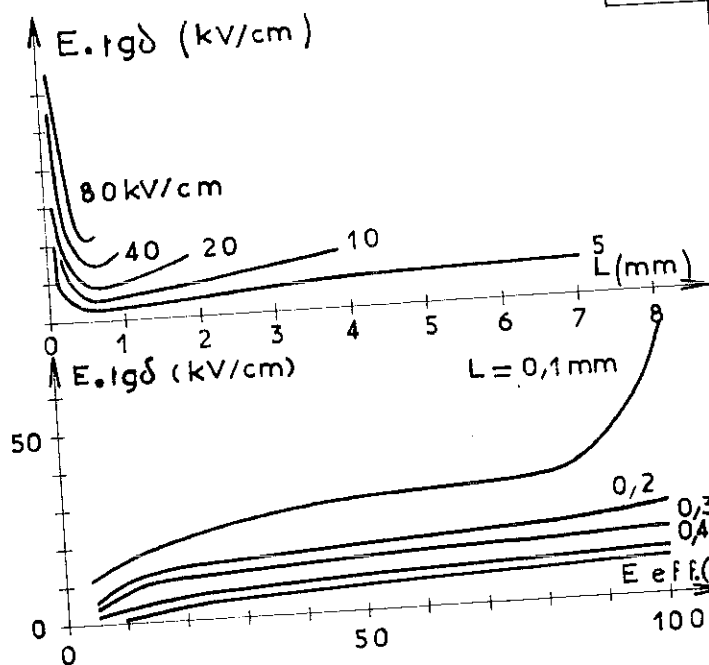


Fig. 42 : Variation de $E \cdot \text{tg} \delta$ en fonction de la distance L et du champ appliqué (liquide imparfaitement désionisé 50 Hz)

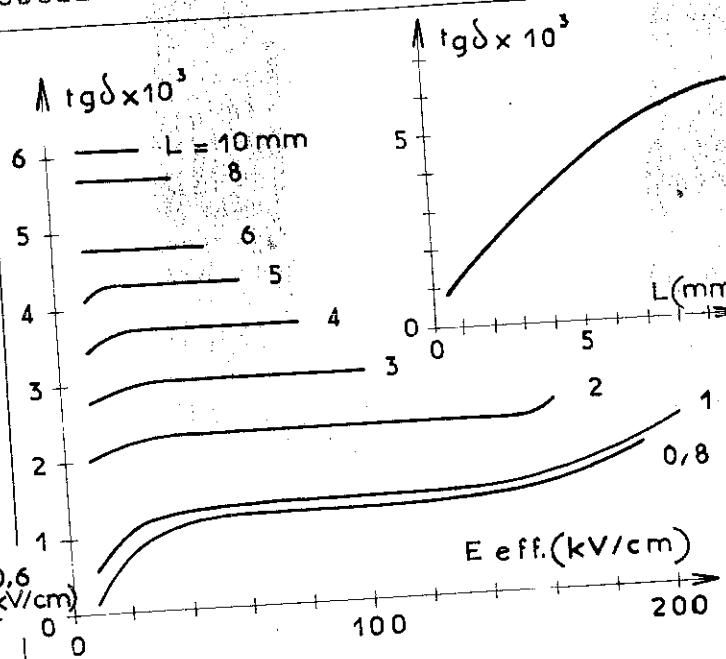


Fig. 43 : Variation de $\text{tg} \delta$ en fonction du champ moyen appliqué et de la distance (50 Hz).

1 - les pertes croissent rapidement avec le champ appliqué.

2 - la répartition du champ indique, quel que soit l'instant choisi de la période, la présence d'une charge spatiale positive ; les porteurs impliqués possèdent une grande mobilité ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$).

3 - Cette charge spatiale est entraînée par le liquide : il s'agit bien de charges positives que l'on collecte sur les électrodes de platine d'une cellule de mesure placée en aval de la cellule de Kerr (le courant collecté peut atteindre quelques dixièmes de μA) ; le courant croît dans l'épurateur quelques instants après l'application du champ alternatif.

4 - le phénomène est éphémère ; la tension d'épuration étant fixe, celle que l'on applique à la cellule également, les pertes baissent de même que le courant d'électrodialyse.

Lorsque l'électrodialyse a été pratiquée plusieurs centaines d'heures, si la résistivité apparente dans l'électrodialyseur a très peu augmenté ($4 \times 10^{12} \Omega.\text{cm}$) on obtient en revanche les résultats remarquables suivants : $\text{tg}\delta$ est sensiblement indépendante du champ moyen appliqué, mais dépend beaucoup de la distance (fig. 43).

Ainsi, pour une distance donnée, le liquide est *ohmique* : il est important de souligner que l'application prolongée du champ alternatif n'entraîne ni un accroissement des pertes, ni une pollution du circuit.

Mesure en 400 Hz

D'une manière générale, quelles que soient la distance et la tension, les pertes sont encore plus faibles qu'il n'est permis de le prévoir d'après les résultats obtenus en 50 Hz (au lieu du rapport 8, on a plutôt 10 à 15). Ceci semble prouver que l'injection de porteurs n'a pratiquement pas le temps de se produire si la fréquence est élevée.

c) Influence du métal des électrodes

Quelques essais ont été effectués avec des électrodes de platine massif ; sous champs intenses (140 kV eff/cm), les pertes atteignaient 2% ; l'allure des phénomènes était comparable à celle que l'on obtient entre électrodes de duralumin lorsque l'électrodialyse n'a pas été pratiquée très longtemps.

d) Superposition de tensions alternatives et continues.

Les électrodes-membranes, qui transmettent très facilement le courant continu, donnent lieu sous-tension alternative à des pertes élevées : lorsque le champ se renverse, elles injectent des porteurs dans le liquide ; l'effet dépend de la fréquence de la nature et de la pureté du liquide. Pendant l'alternance épuratrice des hétérocharges se trouvent au voisinage des électrodes ; pendant l'alternance polluante ce sont des homocharges.

Enfin, entre électrodes d'acier inoxydable, nous avons indiqué qu'il y avait sensiblement concordance entre les mesures de pertes sous tension alternative de faible amplitude et les valeurs de résistivités sous tension continue intense superposée ; en l'absence de polarisation continue les pertes devenaient importantes.

Il est intéressant d'étudier le comportement du liquide lorsqu'il est soumis à la fois à des champs continus et alternatifs de grande amplitude.

Résultats expérimentaux

- Electrodes d'acier inoxydable : Au cours des expériences sous tension continue, nous avons pu faire les constatations suivantes (50 Hz).

(1) Pour un champ continu constant (26 kV/cm) - $d = 4$ mm), $tg\delta$ demeure constant tant que le champ efficace alternatif demeure inférieur à 25 kV/cm, puis croît sensiblement au-delà ; cette augmentation des pertes est accompagnée d'une certaine diminution de la résistivité continue.

(2) En supprimant la polarisation continue, les pertes deviennent abondantes, mais le rétablissement de la composante continue les fait décroître aussitôt.

- Electrodes de duralumin (50 Hz)

(1) D'une manière générale, la superposition d'une composante continue à un champ alternatif provoque une décroissance des pertes tant que le champ continu ne dépasse pas 60 à 80 kV/cm dans ces conditions, les pertes et le courant continu n'évoluent pratiquement pas dans le temps (mesures effectuées pendant plusieurs heures).

Pour un champ continu donné, la diminution des pertes est d'autant moins marquée que la composante alternative est plus élevée. Par exemple, pour :

$$E_c = 60 \text{ kV/cm} \quad \begin{array}{l} E = 10 \text{ kV eff/cm, } \operatorname{tg} \delta = 0,12\% \\ E = 90 \text{ kV eff/cm, } \operatorname{tg} \delta = 0,33\% \end{array}$$

les pertes demeurent faibles même pour ces valeurs de champs qui sont très grandes.

Lorsque le champ continu dépasse 80 kV/cm, le courant continu et les pertes croissent dans le temps (avec un champ alternatif superposé de moyenne amplitude < 50 kV eff/cm).

La concordance entre les mesures de pertes et les résistivités continues est satisfaisante lorsque la tension alternative est petite devant la tension continue.

(2) La brusque suppression de la polarisation continue donne lieu à un accroissement très important des pertes ($\operatorname{tg} \delta = 2$ à 5%) : il y a pollution du liquide (le courant d'électrodialyse augmente) pendant quelques dizaines de secondes ; puis les pertes baissent (de même que le courant d'électrodialyse).

On constate alors que la cellule opère un redressement ; le sens bloquant étant celui de polarisation précédente, le courant inverse qui traverse le circuit de mesure peut atteindre quelques μA ; il décroît lorsque les pertes diminuent.

4°) Conclusions

L'étude du comportement du nitrobenzène sous champ alternatif intense montre que l'injection positive se produit en champ faible lorsque le liquide n'est pas parfaitement purifié. La mobilité des porteurs appréciée par effet Kerr est voisine de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$

Lorsque le liquide est très pur, les phénomènes d'injection deviennent minimes en 50 Hz et sont encore plus réduits en 400 Hz.

On n'observe pas d'injection négative même en champ très intense ($E_{\text{crête}} = 280 \text{ kV/cm}$).

La superposition d'une composante continue de moyenne amplitude (60 kV/cm) au champ alternatif provoque une diminution des pertes ; il est possible de superposer pendant très longtemps des champs continus élevés et des champs alternatifs de grande amplitude.

C) Interprétation et discussion

Les résultats obtenus sous champs intenses prouvent que la conduction est essentiellement contrôlée par les phénomènes d'interface électrodes-liquide, et due à la création de nouveaux porteurs injectés dans le liquide après échange de charge avec l'électrode : il y a apparition d'homocharges. Soulignons cependant que les courants relevés ne sont pratiquement jamais limités par charge spatiale, mais par l'électrode émissive.

Si le liquide ne contenait aucun ion résiduel, l'injection négative ne dépendrait que de l'énergie d'extraction du métal ; on constate au contraire qu'elle est plutôt facilitée avec les métaux nobles, dans le cas du nitrobenzène. On peut donc penser qu'elle dépend d'ions positifs qui accroissent le champ local : ces ions accumulés à l'interface forment une sorte de double couche, qui affecte fortement la barrière métal-liquide. En effet, le seul champ appliqué (environ 10^5 V/cm soit 1 mV/Å) est insuffisant pour provoquer l'échange de charge ; il faudrait quelques eV au moins, donc des champs supérieurs à 10^8 V/cm, que seules permettraient d'atteindre des électrodes acérées (pointes - lames), ou bien des charges accumulées à l'interface. La présence de porteurs positifs est d'ailleurs prouvée par les expériences de retournement de la tension. Une autre expérience est également significative : à du nitrobenzène dont la purification ionique a été poussée très loin (résistivité dans l'électrodialyseur : 10^{13} Ωcm), on applique entre électrodes de duralumin distantes de 1 mm une tension de 20 kV ; la résistivité continue de départ est de l'ordre de 10^{12} Ωcm, l'injection est donc très petite. Cependant, peu à peu le courant croît entre électrodes métalliques, d'abord lentement, puis plus rapidement ; en même temps, on constate une pollution globale du circuit : au bout d'une centaine de minutes, la résistivité dans la cellule à électrodes métalliques est divisée par 30 (elle n'est divisée que par 8 dans l'électrodialyseur). Il est intéressant de constater que pour former une couche d'HELMHOLTZ (au moins $10 \mu\text{C/cm}^2$ (114)) avec un champ de 200 kV/cm et une résistivité

de quelques $10^{12} \Omega \text{cm}$, il faut un délai minimum de quelques minutes. Qualitativement, plus la résistivité du liquide effluent est élevée, plus le délai est long avant déclenchement de l'injection. Sous tension alternative, les ions résiduels oscillent et n'atteignent pas en grand nombre les électrodes pendant une alternance.

Bien entendu, le processus d'injection est contrôlé par la vitesse et la concentration des ions qui créent la double couche ainsi que par la cinétique de décharge de ces ions. A propos de l'injection positive, on peut se demander si elle ne dépend que de la présence d'ions négatifs résiduels, ou bien si certaines impuretés ont un rôle spécifique ; l'augmentation constatée des courants avec l'écartement des électrodes ne suffit pas à prouver la nécessité d'ions négatifs ; en revanche, le fait que l'injection dépende beaucoup de la pureté initiale (et non de la concentration ionique seule) est en faveur de la spécificité des impuretés. Enfin, les phénomènes d'absorption préalable sur l'anode peuvent jouer un rôle important.

Nature des porteurs injectés. Dans la plupart des cas, elle est inconnue. Les fortes valeurs de mobilités mesurées ont d'abord fait penser à la présence de porteurs rapides comme des électrons sautant d'une molécule à une autre, la distance franchie valant un grand nombre de diamètres moléculaires (115). Cependant, il est apparu rapidement que les fortes valeurs de mobilités mesurées résultaient de phénomènes électrohydrodynamiques tels que nous les avons décrits au chapitre I, § I (les grandes mobilités apparentes étaient obtenues, que l'injection soit positive ou négative, en régime stationnaire ou transitoire, que la géométrie soit plane ou cylindrique, que le liquide soit du nitrobenzène ou du sulfonane, l'injecteur métallique ou électrodialytique).

Porteurs négatifs. Le nitrobenzène peut accepter un électron et donner naissance au radical-anion $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ dans différents solvants ; l'existence de ce radical dans le nitrobenzène pur a été prouvée par R.P.E. (116) ; sa mobilité est comparable à celle des ions électrolytiques connus (117). L'injection de porteurs sous haute tension dans un diélectrique liquide comporte une analogie certaine avec l'étude électrochimique

des réactions d'électrodes réalisée sous faible tension dans le même liquide rendu conducteur par dissolution d'un sel approprié (électrolyte indifférent) (118) (119).

Le sulfolane diffère beaucoup du nitrobenzène par son potentiel de réduction nettement supérieur (120) ; la barrière cathodique étant bien plus haute que le nitrobenzène, l'injection négative demeure faible.

Porteurs positifs.

Pour les deux liquides étudiés, il semble que le mécanisme le plus plausible soit la production d'ions positifs à l'anode provenant de l'oxydation d'impuretés : l'eau résiduelle, par exemple pourrait donner des H^+ . Une autre éventualité consisterait à imaginer qu'il s'agit d'hydrogène adsorbé au préalable. Les porteurs positifs ne se déchargent pas tous lorsque la tension est renversée (avec deux électrodes métalliques identiques) ; ils peuvent également s'adsorber après neutralisation sur la cathode (l'adsorption d'hydrogène sur les métaux est bien connue). Enfin, on peut envisager que des ions métalliques passent en solution ; c'est peu probable, l'injection étant plus abondante pour les métaux nobles ; on peut bien entendu objecter que pour la plupart des métaux se produisent des phénomènes de passivation, ou d'inhibition de la dissolution anodique par absorption d'amines (121). Cependant, la dissolution anodique de l'argent a pu être mise en évidence (119).

En conclusion, il apparaît clairement que la purification chimique classique joue un rôle capital, l'électrolyse étant incapable d'éliminer les impuretés peu ou pas dissociées. Sous tension alternative, il est possible d'utiliser des électrodes métalliques à des champs supérieurs à 100 kV/cm, avec des pertes de quelques millièmes (en 50 Hz). Sous tension continue, les électrodes métalliques pourront être utilisées jusqu'à des champs au moins égaux à 40 kV/cm.

II - ELECTRODES ELECTRODIALYTIQUES

1. Introduction

Les électrodes *électrodialytiques* sont ou bien des électrodes composites métal-membrane (la membrane est maintenue au contact du métal par une pression) ou bien des vernis échangeurs d'ions adhérant à l'électrode.

Les membranes AMF (122) que nous avons utilisées tout au long de ce travail sont constituées d'un copolymère de polyéthylène et de polystyrène, sur lequel sont greffés des groupements ionisables. La membrane cationique contient des groupements sulfonate ($\text{SO}_3^- \text{K}^+$) ; les ions SO_3^- sont fixes, les ions K^+ mobiles et échangeables. La membrane anionique renferme des groupements ammonium quaternaires ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$) ; les ions Cl^- sont mobiles. Des vernis électrodialytiques offrant des qualités épuratrices satisfaisantes ont été préparés à partir de deux types de polymères : l'alcool polyvinylique et les polyimides (insolubles dans de nombreux liquides polaires) ; ils adhèrent aux électrodes sous forme de films minces (quelques dizaines de microns contre 150 à 300 μm pour les membranes AMF). (22) (23).

Les électrodes électrodialytiques sont employées dans les liquides polaires :

- comme *électrodes ouvertes* : nous les avons utilisés à cet effet pour la purification ionique par électrodialyse, pour l'électrolyse de solutions de nitrobenzène et de pyralène rendues volontairement conductrices, (chapitre I) et comme électrodes collectrices dans les expériences d'injection par des métaux (chapitre II).

- comme *électrodes injectrices* : pour des études sur la conduction et sur les instabilités électrohydrodynamiques dans les liquides isotropes ou les cristaux liquides nématiques, et aussi pour l'étude des pompes ioniques.

Les éléments électrodialytiques peuvent avoir à transmettre des signaux continus, alternatifs ou impulsionnels (par exemple : un échelon de tension, ou une tension alternative superposée à une tension continue comme c'est souvent le cas pour les cellules de Kerr (60). Nous avons jusqu'à présent

admis que la présence des membranes ne provoquait pas de perturbation sensible, en particulier, qu'elles ne donnaient lieu qu'à une chute de tension négligeable. Le but de ce paragraphe est d'apporter quelques précisions sur le comportement des membranes et vernis électrodialytiques, en particulier sur leur impédance lorsqu'ils sont placés au contact de liquides polaires.

2. Comportement sous faible tension

L'étude directe des éléments électrodialytiques - comme celui de tout diélectrique - pose le problème des électrodes, des contacts ; d'autres difficultés sont inhérentes à ce type de matériau : elles proviennent de leur structure poreuse ; de leur *aptitude à gonfler* en présence de différents liquides, ou encore de leur caractère hydrophile. Plusieurs types d'électrodes ont été essayés : les *électrodes métalliques massives* posent le problème des lames d'air, et celui de la pression statique à appliquer à la membrane ; les *électrodes déposées sous vide*, celui de la profondeur de pénétration du métal ; les *peintures conductrices* contiennent un solvant susceptible de pénétrer dans l'élément électrodialytique. On peut au contraire *éviter* que la membrane n'entre en *contact avec le métal*, en intercalant entre membrane et électrodes des feuilles isolantes, ou des lames d'air. Dans tous les cas, on obtient une grande dispersion des résultats car il est difficile d'opérer en atmosphère contrôlée ; les membranes renferment encore de l'eau ou de l'alcool éthylique (dans lequel elles sont conservées), dans des proportions variables ; leurs propriétés diélectriques évoluent dans le temps (sous tension ou hors tension). Enfin, entre électrodes métalliques, les courbes courant-tension ne sont *pas linéaires*, mais de la forme $I \propto V^n$ avec $n \sim 1,5$.

On peut faire des mesures dans des conditions proches de celles où sont employées les membranes en utilisant un *liquide conducteur ou isolant*. Nous avons utilisé du nitrobenzène rendu très conducteur par un sel approprié pour mesurer la chute de tension provoquée par un couple de membranes A et C 60 plaquées sur des électrodes métalliques (cf. chapitre I, § II, 5°). Les courbes courant-tension ont été relevées entre

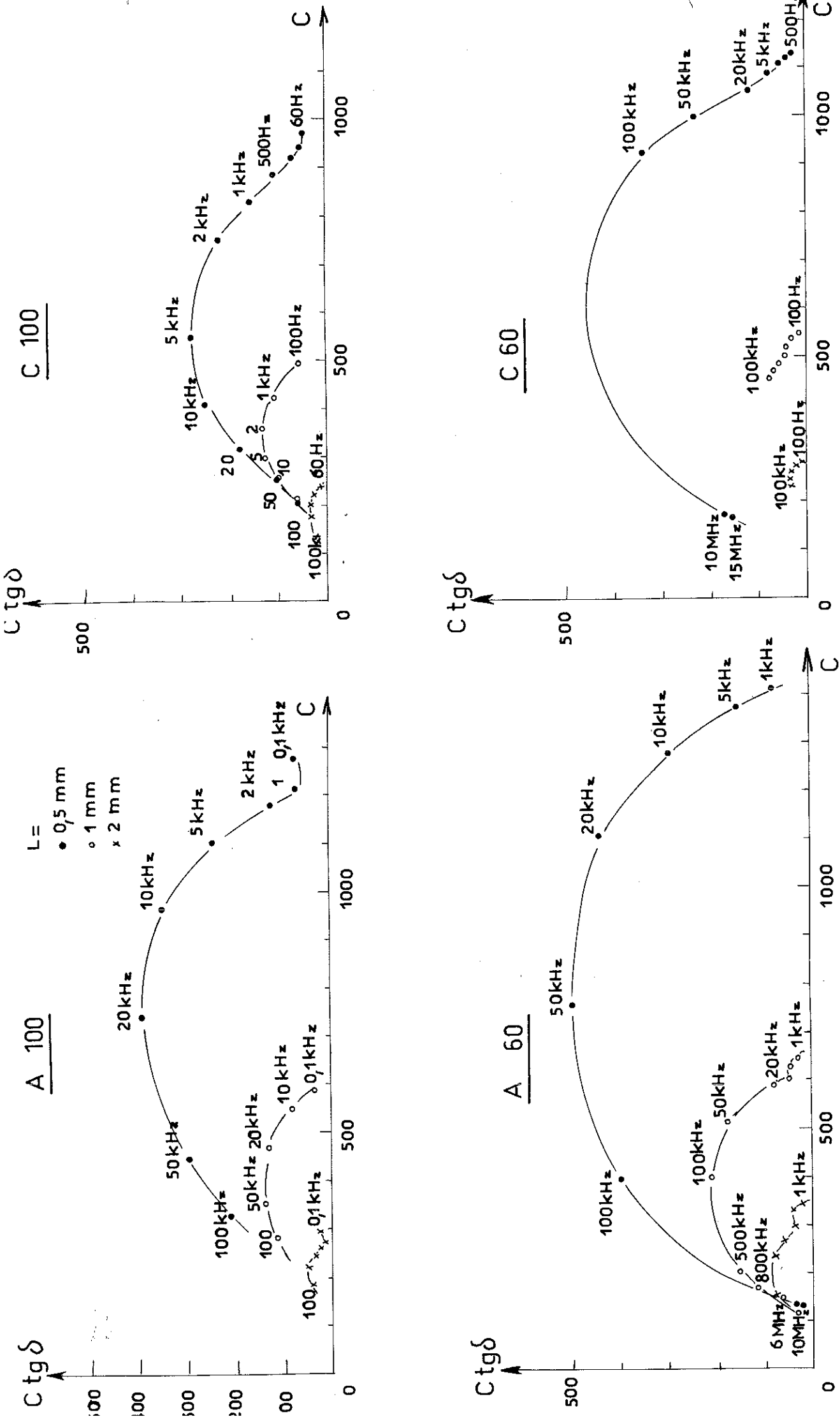


Fig. 44 : Diagrammes de capacité complexe pour différents couples de membranes AMF baignées par du nitrobenzène désionisé.

0 et 100 Volts : le comportement est sensiblement linéaire (quelle que soit la polarité). Avec cette mesure, on n'obtient de renseignements que sur le comportement global des deux membranes.

Pour obtenir des renseignements relatifs à chaque type d'élément électrodialytique, nous avons opéré de la manière suivante : les deux électrodes sont recouvertes d'une membrane ou d'un vernis *d'un même type* ; la cellule est insérée dans un circuit où circule un liquide de résistivité connue (et ajustable). L'épaisseur de liquide entre membranes peut être ajustée ; on dispose ainsi un élément connu (le liquide, assimilable sous basse tension alternative à un élément R-C) en série avec l'élément à étudier (dont on ignore le schéma équivalent). En appliquant une tension alternative de faible amplitude (quelques volts) et de fréquence variable (50 Hz à 15 MHz) à la cellule de mesure, on obtient des diagrammes de capacité complexe tels que ceux des figures 44 et 45 : il s'agit sensiblement de *demi-cercles*, ce qui prouve que l'on a, dans les conditions de l'expérience, une capacité *pure* (le liquide) en série avec un élément R-C (les membranes ou vernis). La résistivité du nitrobenzène est dans cette expérience de l'ordre de $10^{11} \Omega \times \text{cm}$. D'après les diagrammes obtenus, et les paramètres géométriques des cellules de mesure, on obtient pour permittivité des membranes et vernis : $\epsilon_r \sim 2$; les résistivités sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \rho_{C100} &\sim 1,4 \times 10^7 \Omega \times \text{cm} & ; & & \rho_{C60} &\sim 3,5 \times 10^5 \Omega \times \text{cm} \\ \rho_{A100} &\sim 3,5 \times 10^6 \Omega \times \text{cm} & ; & & \rho_{A60} &\sim 1,4 \times 10^6 \Omega \times \text{cm} \\ \rho_{\text{vernisc}} &\sim 10^8 \Omega \times \text{cm} \end{aligned}$$

Des mesures faites selon la même technique (mais sans circulation de liquide) ont donné avec le Pyralène 1500 :

$$\rho_{C100} \sim 10^{10} \Omega \times \text{cm} \quad ; \quad \rho_{C60} \sim 10^6 \Omega \times \text{cm}$$

Ces mesures confirment celles que nous avons obtenues sous tension continue ; lorsque l'on intercale entre membranes et électrodes métalliques des feuilles isolantes, on obtient des résultats comparables.

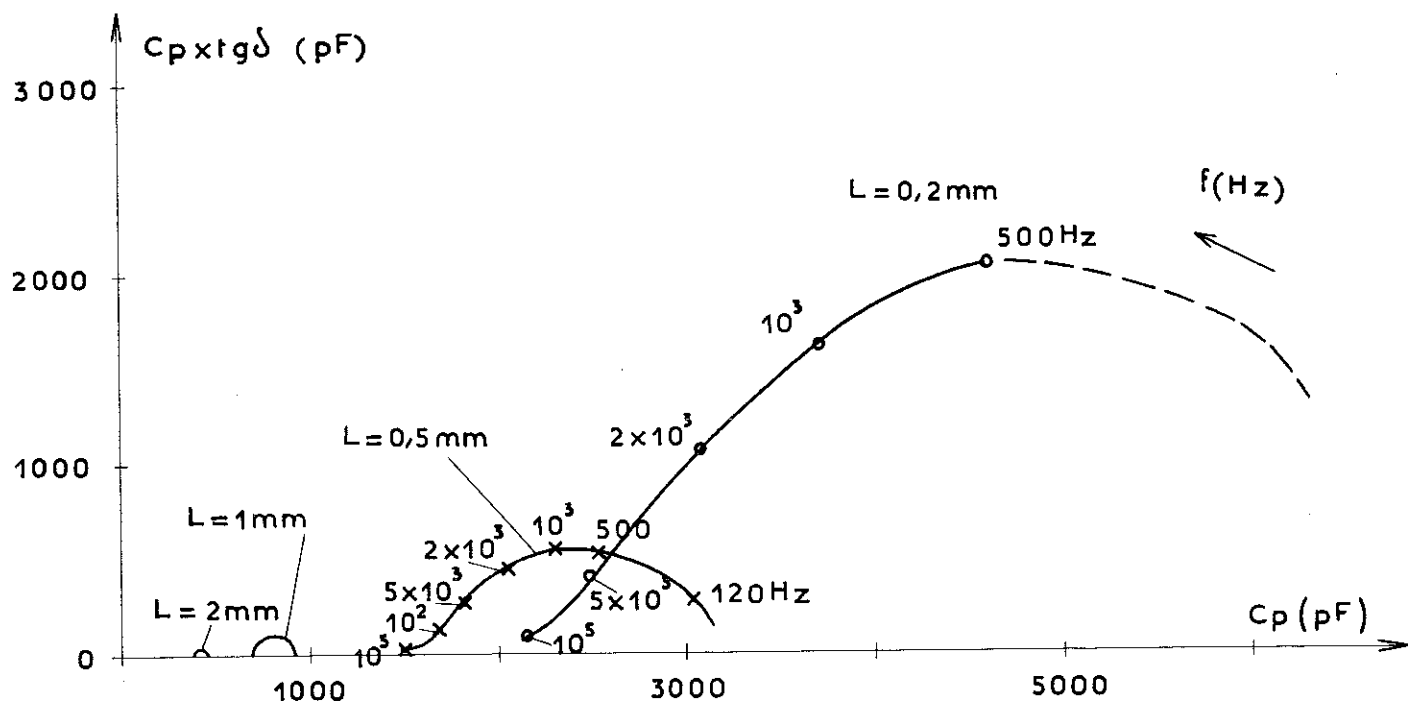


Fig. 45 : Diagrammes de capacité complexe pour un couple de vernis cationiques R-P baignés de nitrobenzène désionisé.

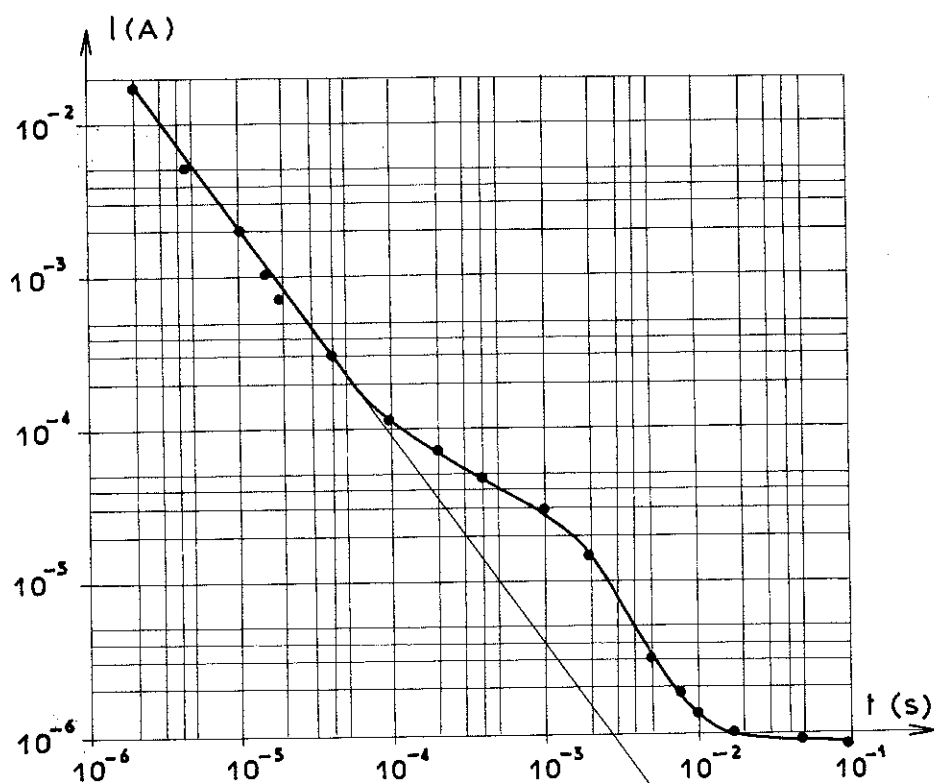


Fig. 46 : Réponse à un échelon de tension de 2,5 kV d'une cellule à électrodes membranes A et C 100, contenant du nitrobenzène désionisé ($L = 2,5$ mm).

3. Comportement sous forte tension

Nous avons déjà mentionné que les membranes pouvaient offrir sous forte tension un comportement non-linéaire ($I \propto V^n$; $n > 1$). Le cas où l'élément électrodialytique est soumis à un champ intense est fréquemment rencontré dans l'étude des liquides : en effet, lorsque l'on applique un échelon de tension à front de montée très rapide, étant donnée la faible constante diélectrique de la membrane ou du vernis (~ 2), il peut régner dans cet élément un champ très intense à l'instant initial (répartition des champs selon les permittivités) ; ensuite, les ions résiduels du liquide sont collectés par les membranes (le liquide joue ainsi le rôle d'un injecteur vers les membranes). Si l'on assimile le liquide (suffisamment désionisé) à une capacité pure et les membranes à une capacité shuntée par un élément non-linéaire, et si l'on suppose que le courant dans cet élément varie comme le carré de la tension à ses bornes, on montre que le courant qui traverse la cellule est de la forme : $I(t) = A/(Bt+C)^2$ (A, B, C : constantes relatives aux divers éléments). La figure 46 montre que l'on obtient un courant de la forme : $I = At^{-n}$ avec $n \sim 1,4$ lorsque l'on applique un échelon de tension $V = 2,5$ kV (temps de montée 1μ sec), à une cellule comportant des membranes A et C 100 distantes de 2,5 mm, et renfermant du nitrobenzène de résistivité initiale $10^{11} \Omega \text{cm}$. Cette décroissance relativement lente du courant peut être gênante pour les études d'injection unipolaire en régime transitoire (20) ; cependant, pour les travaux présentés dans ce mémoire, ni les chutes de tension dues aux membranes, ni le caractère non-linéaire de leur impédance, n'ont apporté de perturbations sensibles aux mesures.

CHAPITRE III

INTERFACES LIQUIDES-SOLIDES ISOLANTS

I. INTRODUCTION

Le problème de la juxtaposition de diélectriques est constamment présent dans tout système d'isolation. Le cas le plus étudié, et le mieux connu, est celui où l'isolant solide est plongé dans un gaz (sous pression ou non), ou bien se trouve dans le vide. Quoique l'on sache depuis la fin du siècle dernier (travaux de TESLA sur les transformateurs) que l'imprégnation de structures électrotechniques complètes devant fonctionner sous haute tension (bobinages) par des mélanges plus ou moins pâteux, a un effet favorable sur le comportement de l'isolation, l'analyse précise des phénomènes mis en jeu n'a jamais reçu toute l'attention qu'elle méritait. Pourtant, on emploie de façon universelle pour les condensateurs et les câbles par exemple, la technique qui consiste à faire alterner des feuilles solides minces et des couches fines de liquide libre ; le mérite que l'on attribue à une telle isolation est d'éliminer les décharges partielles et de permettre un accroissement de la capacité spécifique des condensateurs.

Il est apparu dès 1968 que certains liquides de grande permittivité pouvaient être utilisés dans des appareils adaptés (42) (120) (123) ; les premières expériences d'imprégnation au nitrobenzène d'enroulements de condensateurs au papier BOLLORE eurent lieu en 1969 : elles montrèrent immédiatement que l'on pouvait obtenir des résultats intéressants sur le plan fondamental et dans le domaine des applications. En particulier, les condensateurs imprégnés de nitrobenzène possédaient une capacité nettement plus élevée que celle des condensateurs traditionnels (dont l'imprégnant est l'huile minérale ou le pyralène) ; leur angle de perte baissait de façon importante lorsque la tension était augmentée, et manifestait une certaine tendance à décroître dans le temps sous tension constante. L'évolution de l'angle de perte avec la tension semblait assez bien s'interpréter en invoquant un effet de barrière (effet GARTON) qui cependant ne pouvait seul rendre compte de tous les phénomènes observés. Par la suite,

avec des polymères (téflon , polypropylène), il fut prouvé qu'un tout autre mécanisme intervenait, capable de réduire la densité ionique dans les interstices remplis de liquide dès la mise sous tension du condensateur. Cet effet, que nous appellerons "effet d'absorption" d'ions a été étudié donc, parallèlement à l'effet de barrière. Dans la mesure du possible, on a recherché des associations de diélectriques où l'un des effets se manifesterait de façon prépondérante.

Etant donnée la complexité des phénomènes mis en jeu, nous commencerons par une mise au point sur les phénomènes de polarisation rencontrés dans les diélectriques, et sur les problèmes posés par les états de surface, et les interfaces.

1. Diélectriques hétérogènes. Effet MAXWELL-WAGNER

Un diélectrique dont le degré de pureté n'est pas exceptionnel, peut renfermer des éléments *macroscopiques* dont les permittivités et conductivités sont différentes. MAXWELL a considéré l'association-série de n couches planes et parallèles de diélectriques de permittivités $\epsilon_1, \epsilon_2 \dots \epsilon_n$ de conductivités $\gamma_1, \gamma_2, \dots \gamma_n$, chaque élément est *linéaire* : les ϵ_i et les γ_i sont indépendants de la tension appliquée à l'élément d'ordre i . MAXWELL a montré que le diélectrique stratifié présente en général n temps de relaxation ; il n'y a qu'un seul temps de relaxation si le rapport ϵ_i/γ_i est le même pour toutes les couches. Le modèle de MAXWELL a été étendu par WAGNER (1913) puis SILLARS (1937) en calculant la constante diélectrique complexe d'un diélectrique renfermant des inclusions de formes diverses ; une mise au point détaillée est récemment parue sur ce sujet (124). On introduit généralement l'effet MAXWELL-WAGNER en considérant deux couches de diélectriques ; on montre que le diagramme de permittivité complexe : $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - j \epsilon''(\omega)$ (ϵ' , ϵ'' : parties réelle et imaginaire de ϵ , fonctions de la pulsation ω de la tension sinusoïdale appliquée au diélectrique stratifié) comporte deux arcs de cercle si $\tau_1 = \epsilon_1/\gamma_1$ est très différent de $\tau_2 = \epsilon_2/\gamma_2$ (la représentation précédente a été proposée pour les diélectriques par COLEK. S. et COLE R.H. en 1941). Nous aurons souvent

recours, dans la suite de l'exposé, à la représentation de la capacité complexe :

$$C^*_{(\omega)} = C'_{(\omega)} - j C''_{(\omega)} \quad \text{avec : } \operatorname{tg} \delta = \frac{C''}{C'} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

Cette représentation est également appelée diagramme d'ARGAND lorsqu'il s'agit de circuits électriques : le circuit considéré est constitué de deux condensateurs en série C_1 , C_2 , shuntés respectivement par des résistances R_1 , R_2 . Lorsque $\tau_1 = \tau_2$, on obtient un arc de cercle unique ; rappelons que la théorie de DEBYE relative au comportement d'un milieu polaire homogène conduit à un temps de relaxation diélectrique unique : un diélectrique obéissant aux équations de DEBYE peut être représenté par un schéma électrique analogue au précédent, où l'on ajoute la condition : $\gamma_1 = 0$; en fonction de ω , la permittivité évolue depuis sa valeur statique ϵ_s ($\omega = 0$) jusqu'à sa valeur infinie ϵ_∞ ($\omega = \infty$).

L'effet MAXWELL-WAGNER est également appelé "polarisation interfaciale" ou encore "polarisation par charge spatiale" : cette dernière appellation est particulièrement mal choisie, car elle évoque la présence de charges volumiques, alors que les charges n'apparaissent qu'à l'interface qui sépare les diélectriques 1 et 2 ; la densité superficielle de charges, au sens de l'électrostatique classique (le milieu ne renferme que des particules ponctuelles), est donnée par : $\sigma = \vec{n} \cdot (\vec{D}_1 - \vec{D}_2)$ ($\vec{n}$: normale, convenablement orientée ; D_1 , D_2 : induction électrique), ou $\sigma = \epsilon_1 E_{1n} - \epsilon_2 E_{2n}$. Les champs et les densités superficielles peuvent s'exprimer sous forme complexe (125), de sorte à généraliser les résultats obtenus dans le cas statique.

Donc, l'effet MAXWELL-WAGNER est un phénomène linéaire puisque, par hypothèse, il rend compte du comportement d'éléments tous linéaires, quelle que soit la gamme de fréquences et d'amplitudes des tensions mises en jeu. Bien entendu, les diélectriques réels peuvent être le siège de phénomènes non-linéaires intervenant soit au niveau des permittivités, soit à celui des mécanismes de conduction. Ainsi, la polarisation statique P_s est en fait fonction du champ électrique (126) ; par conséquent, la constante diélectrique est fonction de la tension appliquée, dans une certaine mesure (saturation

diélectrique) : cependant, cet effet est extrêmement faible aux champs usuels (il faudrait plusieurs MV/cm pour obtenir des variations de ϵ supérieures à 1%). En revanche, les effets non-linéaires se manifestent dans les corps ferroélectriques pour des champs très faibles (centaines de V/cm), et il est facile de visualiser sur un écran d'oscilloscope le cycle d'hystérésis $D(E)$ (127) ; on définit alors une permittivité incrémentale : dD/dE . Les phénomènes d'électrodes pourront aussi donner lieu à un comportement non-linéaire (courants en V^2/L^3 par exemple, ou bien lois plus complexes selon la nature des contacts et celle du milieu (11)). Les phénomènes de volume sont susceptibles également de donner naissance à un comportement non-linéaire (par exemple, la conduction dans les gaz ionisés). Enfin, les effets non-linéaires provoqués par le blocage des porteurs de charge aux interfaces entre deux diélectriques vont être examinés dans le § suivant, puis seront étudiés en détail en II.

2. Les phénomènes de polarisation par charge spatiale.

Tout matériau diélectrique soumis à un échelon de tension est traversé par un courant, fonction du temps, traduisant l'existence de phénomènes de polarisation provoqués ou bien par la *rotation des dipôles* qu'il renferme, ou bien par la *redistribution des porteurs de charges* mobiles qu'il contient.

Le premier mécanisme s'interprète grâce aux *théories de la relaxation diélectrique* (théorie de DEBYE, par exemple) : la constante diélectrique macroscopique évolue dans le temps ; il n'y a pas de distorsion de champ ; la loi d'OHM et le principe de superposition doivent s'appliquer.

Les théories de la polarisation par charge d'espace (space charge polarization : S.C.P.) tentent de rendre compte des effets produits lorsque les *porteurs de charge ne peuvent passer librement du matériau aux électrodes, et / ou des électrodes à l'intérieur du matériau* (ou d'un matériau à un autre). De tels effets sont extrêmement répandus, et ont été observés dans toutes sortes de matériaux - sauf dans les métaux -.

Les premiers travaux semblent être ceux de KOHLRAUSCH

qui découvrit et discuta en 1869 l'influence de la polarisation sur le passage du courant alternatif, lors de la détermination de résistances électrolytiques ; il introduisit également dès 1873, le concept de "capacité de polarisation", et montra qu'un électrolyte se comportait comme un circuit R-C série. De nombreux expérimentateurs suivirent la voie tracée par KOHLRAUSCH ; WIEN, en particulier, compléta le modèle précédent en introduisant la notion de "résistance excédentaire" (1896) pour traduire le fait que la résistance d'un électrolyte mesurée en alternatif basse fréquence était toujours trop élevée. WARBURG tenta le premier, en 1899, d'élaborer une théorie de la polarisation : seule la diffusion était selon lui responsable de la f.e.m. de polarisation. KRUGER, en 1903, combina la théorie de WARBURG et le concept de double couche d'HELMHOLTZ (1879) pour établir une théorie de la polarisation qui a longtemps été largement acceptée en électrochimie. Parallèlement aux travaux sur les électrolytes des travaux sur des diélectriques variés (soufre, sel gemme, quartz, mica, verre, etc.) furent effectués dès 1876 par HOPKINSON, et 1889 par J et P. CURIE ; en particulier, les relevés des courants de charge et de décharge sous tension constante, montrèrent que généralement ces courants I étaient bien représentés en fonction du temps t par une loi de la forme : $I = At^{-n}$, loi dite de CURIE-VON SCHWEIDLER (A et n sont des constantes et $n \sim 1$ en général).

A la suite de travaux sur les cristaux ioniques, A. JOFFE (128) conclut qu'il se créait au voisinage de l'une ou des deux électrodes des régions de charge spatiale, par suite de la présence de porteurs non déchargés. Le premier traitement *quantitatif* (tenant compte de la diffusion, migration, recombinaison des ions, de la distorsion du champ) est dû à G. JAFFE (129) ; il admet l'existence d'ions de deux types : les "ions de 1ère espèce" ou "ions de polarisation" qui, tout en obéissant aux lois de la diffusion, recombinaison, mouvement dans le champ électrique, ne peuvent pas se décharger aux électrodes ; les "ions de 2ème espèce" qui transportent le courant permanent. JAFFE indique qu'il idéalise ainsi la situation, en ce qui concerne la cinétique d'échange de

charge aux électrodes : l'ion se décharge tout de suite, ou pas du tout. En régime statique, JAFFE montre que les équations peuvent être résolues rigoureusement : entre électrodes bloquantes planes et parallèles, il calcule les expressions du champ et de la charge volumique en fonction de l'abscisse. Au contraire, lorsque la tension est *variable dans le temps*, JAFFE doit recourir à des hypothèses peu réalistes (champ uniforme par exemple) qui limitent l'intérêt de ses résultats.

Après 1945, GRAHAME développe les études sur la double couche (en particulier l'étude de l'influence de la fréquence sur la capacité de la double couche). JAFFE et ses collaborateurs, MACDONALD, FRIAUF abordent à nouveau le problème des électrodes bloquantes ; le régime le plus souvent envisagé est le régime alternatif sinusoïdal, de *faible amplitude* (tensions petites devant le potentiel thermique) qui conduit cependant à des développements mathématiques compliqués ; un récent article de MACDONALD (130) fait le point sur cette question. Lorsqu'il s'agit d'une tension *continue d'amplitude quelconque*, HUCK (131) a déterminé comment devait évoluer la capacité différentielle du milieu (les résultats expérimentaux sur l'acétone confirment ses prévisions (132)).

Le problème de tensions de *forte amplitude, variables dans le temps* est très difficile, et la complexité du problème mathématique obscurcit bien souvent l'aspect physique des choses, selon une remarque due à RALEIGH (161). Nous verrons ultérieurement comment GARTON, au contraire, a pu aboutir à des résultats très importants avec quelques hypothèses simplificatrices ; certaines de ces hypothèses concernent les phénomènes susceptibles d'intervenir aux interfaces, aussi allons-nous examiner quelques-uns des problèmes fondamentaux posés par les interfaces solides-gaz et solides-liquides.

3. Problème des états de surface ; forces agissant sur les particules chargées ; échange de charges.

Dans ce qui vient d'être exposé, l'interface a été considérée comme une simple discontinuité géométrique entre deux milieux. Une hypothèse identique est formulée en élec-

trostatique classique : on étudie le plan chargé, la force-image d'une particule ponctuelle dans un plan, etc. (133). Physiquement, les dimensions atomiques et moléculaires sont de l'ordre des $\text{\AA}$: un poli optique de bonne qualité exprimé en fractions de longueur d'onde λ , atteint $\lambda/10$ à $\lambda/20$, c'est-à-dire que les irrégularités de surface valent plusieurs centaines de diamètres moléculaires ; ce n'est que dans des cas particuliers (comme nous le verrons par exemple pour le mica ou le polypropylène) que la planéité est de l'ordre des dizaines d' $\text{\AA}$. Lorsque la finition d'une surface est celle que donnent les machines-outils habituelles, on doit avoir présent à l'esprit que "l'interface" s'étend sur des microns ; on sait également que toute surface est facilement "contaminée" et peut se recouvrir de films monomoléculaires ou d'épaisseur plus importante (milliers d' $\text{\AA}$) organiques ou minéraux (solutions aqueuses - graisses, etc..) (134).

Le contact entre deux solides s'effectue en un certain nombre de points discrets ; en revanche, le contact entre un solide et un liquide (qui mouille le solide) devrait être parfait. Lorsque deux phases différentes entrent en contact, il s'établit généralement entre elles une d.d.p., associée à la formation d'une double couche qui est une distribution dissymétrique de charges près de la frontière. Cette couche peut se constituer de trois façons différentes (135) et la d.d.p. qui en résulte est nommée suivant le mécanisme qui lui donne naissance, potentiel de contact, potentiel d'adsorption, ou potentiel lyoélectrique. Le potentiel de contact est celui qui apparaît par exemple lorsqu'un métal est chauffé dans le vide (le métal perd des électrons et devient chargé positivement), ou bien lorsqu'il est plongé dans une solution aqueuse ou non-aqueuse, ou aussi lorsque deux métaux sont mis en contact (il correspond alors à la différence entre les énergies d'extraction des métaux considérés). Une double couche apparaît également à l'interface entre isolants solides, quoique ceux-ci disposent de peu de charges libres (celle-ci est mise en évidence par l'apparition de charges lors de phénomènes de friction : il y a séparation partielle des charges positives et négatives). Les forces qui agissent sur l'électron

au voisinage d'une surface sont la force-image, et la force nécessaire à vaincre la barrière de potentiel causée par la double couche. Le potentiel d'adsorption résulte du fait que des particules chargées d'un signe sont adsorbées à une interface de préférence aux particules du signe opposé. Le terme potentiel lyoélectrique est relatif à l'adsorption d'atomes ou molécules neutres. Une couche adsorbée quelle qu'elle soit altère le potentiel de contact (ex. : des couches de césium ou de thorium réduisent considérablement le potentiel d'extraction du tungstène ; des couches d'ions gazeux recouvrent la surface des électrodes pendant une électrolyse : il y a "polarisation des électrodes" et la tension doit être augmentée pour maintenir le courant à sa valeur initiale).

Le transfert de charges d'un milieu 1 à un milieu 2 peut consister en le passage d'électrons (ou de trous) ou d'ions d'un milieu à l'autre. Cependant, comme on l'a vu, des forces dont la nature varie avec les matériaux considérés, peuvent lier plus ou moins une espèce ionique à la surface. Par ailleurs, un ion peut polariser le milieu duquel il s'approche, par exemple en orientant les dipôles qui s'y trouvent ; le milieu lui-même peut offrir des propriétés différentes d'un endroit à un autre ; ainsi, un matériau comme le téflon, n'est pas polaire, mais la liaison C-F offre un caractère de polarité (136), si bien que la prise en considération des seules constantes diélectriques des milieux 1 et 2 n'est pas suffisante pour conclure qu'il y aura "adhérence" ou "répulsion" d'un ion par une paroi (137). En électrostatique classique, la charge située dans le milieu 2 "adhérera" au milieu 1 si $\epsilon_1 > \epsilon_2$ (force "attractive") ; au contraire, si $\epsilon_1 < \epsilon_2$, la force sera répulsive (133).

Nous conclurons par quelques remarques sur la *différence fondamentale de comportement entre un ion dans un liquide et un ion gazeux*. Un ion gazeux adhère pratiquement à n'importe quelle surface solide, et le problème consiste souvent à le déloger. Pour ce faire, il faut le *neutraliser* ; la neutralisation a lieu par échange de charge avec le solide ou avec une particule de signe opposé. La collection d'ions est facile dans un gaz ; prenons l'exemple des générateurs électrostatiques à jet d'ions (138) : la charge transportée

par le courant gazeux est très bien collectée par de la paille de fer (dans laquelle elle ne séjourne que pendant 10^{-4} à 10^{-3} sec) ; mais la collection est encore meilleure en utilisant une électrode acérée qui crée d'autres ions de signe opposé : on réalise ainsi la neutralisation sous forme algébrique, ce système est employé depuis longtemps dans les générateurs à transporteurs isolants dans l'hydrogène (139). Autre exemple : il suffit d'un filtre constitué par un tampon de ouate pour abaisser de plusieurs ordres de grandeur les densités ioniques de l'air dans les conditions normales (qui renferme des ions des deux signes) ; cette solution a été proposée et essayée par TCHIJEVSKI (140) ; des mesures faites récemment au laboratoire d'Electrostatique par M. SUMEIRE (141) sont en accord avec les résultats de TCHIJEVSKI (densité ionique résiduelle : 10^2 ions/cm³ après la ouate contre 10^5 à l'entrée).

Bien entendu, avec de la ouate, jamais personne n'a collecté les ions contenus dans un liquide, ni avec un grillage métallique d'ailleurs ! En général, les phénomènes de solvatation ont un rôle capital dans les liquides et finalement, les énergies mises en jeu sont souvent voisines de l'énergie thermique ; toutes les forces sont réduites. Aussi, les mécanismes d'échange de charge sont-ils particulièrement complexes et encore mal connus (142).

II - L'EFFET DE BARRIERE

La diminution de l'angle de perte de matériaux comme les papiers imprégnés de liquides imparfaitement isolants, lorsque l'on augmente la tension de mesure, a été observée dans les années 30. J.B. WHITEHEAD (143) proposa une explication qualitative à ce phénomène : le mouvement des ions du liquide est gêné par la structure cellulaire du papier. P. BÖNING (144) en 1938 suggéra d'expliquer le comportement des solides imprégnés (ou non) en introduisant le concept d'ions glissants ("gleitionen") ; selon lui, un solide renferme toujours des canaux, des cavités, dont les parois se

recouvrent d'ions ("grenzionen") ; pour que la neutralité électrique soit respectée - en l'absence de champ appliqué - ces ions en attirent d'autres de polarité opposée (il se forme ainsi une double-couche) ; ce sont ces derniers qui, sous l'action du champ, pourront "glisser" et donner naissance à une charge spatiale ; lorsque le champ est encore plus élevé, la première couche d'ions, pourra à son tour se déplacer. C.G. GARTON, rejeta cette théorie, incapable, selon lui, de s'appliquer à un interstice unique de liquide dans l'article qu'il publia en 1941.

1. La théorie de GARTON

L'hypothèse fondamentale de GARTON est la suivante : les parois solides, *isolantes ou métalliques*, constituent un *obstacle infranchissable* pour les ions de l'imprégnant liquide ; pendant une alternance de la tension alternative sinusoïdale (seule forme de tension envisagée), ces ions n'effectuent qu'un trajet limité : ils se déplacent pendant une fraction de l'alternance jusqu'à une paroi solide où ils demeurent bloqués jusqu'à ce que le champ se retourne. GARTON ajoute les hypothèses simplificatrices suivantes : a/ le liquide est emprisonné entre parois planes, parallèles, impénétrables aux ions ; b/ ces ions ne sont retenus sur ces parois par des forces d'aucune sorte (force-image , adsorption, force engendrée par d.d.p. de contact) c/ les charges d'espace mises en jeu ne créent que de faibles distorsions de champ d/ la durée de vie d'un ion est grande par rapport à la période de la tension alternative, de sorte que la densité d'ions demeure constante e/ les ions ont même mobilité f/ les attractions inter-ioniques sont négligées.

Si L désigne l'épaisseur du liquide, $E = E_m \sin \omega t$ le champ appliqué, il existe une valeur particulière E_{mo} au-delà de laquelle tous les ions sont bloqués dans des couches d'épaisseur λ négligeable. Ces couches se déplacent à la vitesse $v = kE_m \sin \omega t$; au bout d'un temps t , elles sont à une distance de la paroi $x = kE_m(1 - \cos \omega t)/\omega$. Si $t_1 = \theta/\omega$ désigne le temps au bout duquel la couche atteint la paroi opposée, $\cos \theta = 1 - \omega L/kE_m$; or : $E_{mo} = \omega L/2k$ et, $\cos \theta = 1 - 2/m$ (avec $m = E_m/E_{mo}$).

L'énergie dissipée par unité de volume pendant une demi-période ($T/2$) est :

$$W_a = \int_0^{t_1} \frac{t_1 = \theta/\omega}{\text{(force volumique} \times \text{vitesse)}} dt = \int_0^{t_1} \text{(densité de courant} \times \text{champ)} dt, \text{ soit :}$$

$$W_a = \int_0^{t_1} 2ne E_m \sin \omega t \times kE_m \sin \omega t dt = kne E_m^2 (\theta - \sin \theta \cos \theta) / \omega$$

(n : nombre d'ions par unité de volume ; e : charge électro-nique ; $ne = q_0$). L'énergie réactive pendant $T/2$ est :

$$W_r = \epsilon E_m^2 \pi / 2$$

$$\text{et } \text{tg} \delta = \frac{W_a}{W_r} = \frac{2kne}{\epsilon \omega} \times \frac{\theta - \sin \theta \cos \theta}{\pi} = \frac{\text{tg} \delta_0 (\theta - \sin \theta \cos \theta)}{\pi}$$

$$\text{tg} \delta_0 = \frac{2kq_0}{\epsilon \omega} = \frac{1}{\epsilon \rho \omega} \quad \text{représente l'angle de perte du}$$

liquide lorsque le nombre d'ions libres varie peu, c'est-à-dire lorsque $E_m \lesssim E_{m0}$ (ρ désigne la résistivité du liquide). L'expression : $\text{tg} \delta / \text{tg} \delta_0 = (\theta - \sin \theta \cos \theta) / \pi$, trouvée par GARTON est représentée sur la figure 47.

Remarque :

On montre aisément que si m est assez grand ($m \gg 3$), cette expression peut se mettre sous la forme :

$$\text{tg} \delta / \text{tg} \delta_0 \sim 2^4 m^{-3/2} / 3\pi$$

Si $V = ExL$ désigne la tension efficace appliquée au liquide, on obtient :

$$\text{tg} \delta = \frac{2^{13/4}}{3\pi^{1/2}} \frac{q_0}{\epsilon} \frac{f^{1/2} L^3}{k^{1/2} v^{3/2}} \quad (\text{III}, 1)$$

($\text{tg} \delta$ a été exprimée sous cette forme également par HELD et WENZEL (145). Le temps au bout duquel les couches ont traversé l'interstice L est alors :

$$t_1 = \left[\frac{2L^2}{k\omega V_{\max}} \right]^{1/2} \quad (\text{III}, 2)$$

Expérimentalement, GARTON observe l'existence d'un maximum dans les courbes $\text{tg}\delta = f(V)$; or l'expression calculée précédemment n'en comporte pas. Aussi, propose-t-il l'explication suivante : la séparation des ions positifs et négatifs en couches bien distinctes abaisse le taux de recombinaison, et par conséquent, il en résulte un accroissement du nombre d'ions pendant que le champ est appliqué. Il recherche une expression du rapport n_E/n_0 , rapport des densités ioniques en présence et en l'absence de champ appliqué.

Pour calculer le rapport n_E/n_0 , GARTON fait de nouvelles hypothèses essentiellement : a/ les ions ne se recombinent que durant le temps où les deux couches s'interpénètrent ; b/ le taux de création d'ions nouveaux est suffisamment faible pour que l'on néglige les ions créés pendant un cycle ; c/ il existe un nombre limité v de molécules dissociables par unité de volume ; d/ une fraction K_D de ces molécules se dissocie par unité de temps. GARTON montre que $\text{tg}\delta/\text{tg}\delta_0$ passe par un maximum pour $n = 1$, maximum d'autant plus prononcé que s est grand $s = \frac{v}{n}$; $s = 1$ si l'on a affaire à une impureté totalement dissociée, $s \rightarrow \infty$ pour une impureté très faiblement dissociée) $\text{tg}\delta/\text{tg}\delta_0 \sim 1,8$ pour $s \rightarrow \infty$. On peut montrer également que pour $m \gtrsim 3$:

$\text{tg}\delta/\text{tg}\delta_0 \sim \frac{2^{15/4}}{3\pi^{1/2}} m^{-5/4}$; ainsi, selon cette analyse approximative, la variation de $\text{tg}\delta/\text{tg}\delta_0$ ne ferait plus intervenir la tension à la puissance $-3/2$, mais seulement à la puissance $-5/4$: cet aspect nous paraît plus digne d'intérêt que celui retenu par GARTON lui-même (présence d'un maximum) (cf. fig. 47). Enfin, la présence de couches chargées de densité superficielle σ provoque une discontinuité du champ σ/ϵ , ce que GARTON fait valoir pour expliquer que les ions ne pourront se maintenir en couches infiniment minces ; leur épaisseur varie au cours de leur déplacement, ce qui compliquerait encore les calculs précédents si on en tenait compte.

Résultats expérimentaux de GARTON

Le liquide employé est du trichlorobenzène ($\epsilon_r = 5$; $\eta = 2,3$ cp à 20°C) chimiquement purifié avant étude (distillation sous vide ; traitement à la terre à foulon.

Deux types d'expériences sont présentés : les électrodes planes, parallèles, en acier inoxydable poli (planéité : 1μ), sont utilisées soit nues, soit recouvertes d'une résine polymérisée ; le glyptal (d'épaisseur moyenne 2μ) ; des cales en fibre de quartz assurent l'espacement des électrodes (30μ à 50μ), dont le diamètre est $4,4\text{ cm}$. Les mesures sont faites au pont de SCHERING. Entre électrodes nues, pour $L \sim 30\mu$, $\text{tg}\delta$ (V) passe en général par un maximum ; le rapport $\text{tg}\delta_{\text{max}}/\text{tg}\delta_{\text{min}}$ ne dépasse jamais 6 et l'on peut estimer que les expériences n'ont pas été poussées au-delà de $m \approx 6$. GARTON a rencontré la difficulté particulière de claquages à des valeurs anormalement basses du champ moyen (2 à $3\text{ V}/\mu$), et ne peut expliquer ce phénomène. [Sous des épaisseurs de 10μ et pour des tensions continues de quelques dizaines de Volts, BRUNINGHAUS (146) a observé un accroissement extraordinaire de la conductibilité de liquides tels que l'huile de vaseline ou le benzène, résultat surprenant mais conforme à certains faits connus relatifs à l'amélioration des contacts glissants à l'aide d'une goutte d'huile.] Il signale dans certains cas favorables la possibilité d'une "purification électrolytique" sous tension alternative (sous $3\text{V}/\mu$, les pertes sont divisées par 10 en quelques minutes). Au contraire, la purification électrique devient impossible lorsque HCl est volontairement dissous dans le chlorobenzène. Lorsque les électrodes sont recouvertes de glyptal, les phénomènes sont analogues, quoique les pertes mesurées soient *supérieures* (GARTON suppose que le glyptal désorbe des impuretés).

Discussion. La théorie proposée par GARTON paraît satisfaisante en ce qui concerne les impuretés totalement dissociées ; elle est cependant limitée au cas où la charge spatiale est négligeable. Le problème de l'impureté faiblement dissociée est beaucoup plus difficile ; pour tenter d'apprécier l'incidence sur le coefficient de recombinaison de la séparation en couches unipolaires, GARTON a du recourir à des hypothèses qui paraissent trop éloignées de la réalité physique. Sur le plan expérimental, GARTON a utilisé un pont de SCHERING ; or, cet appareil, dans son utilisation normale,

n'est pas adapté à l'étude d'un phénomène non-linéaire tel que l'effet de barrière. Enfin, certains paramètres expérimentaux importants n'ont pas été étudiés (fréquence, épaisseur de la couche liquide).

Autres travaux sur ce sujet - Conclusions

En 1943, donc peu de temps après l'article de GARTON, paraissait un travail de LIEBSCHER (147) sur l'étude expérimentale du comportement de condensateurs imprégnés d'huile ou de pyralène. Grâce à l'emploi d'un pont de SCHERING modifié, (notamment par l'introduction d'un détecteur oscilloscopique), LIEBSCHER démontrait l'existence d'une pointe brève de courant immédiatement après le passage par zéro de la tension, courant dont l'amplitude augmentait avec la tension et avec la température ; il observait une décroissance des pertes et de la capacité lorsque la tension augmentait ; l'application d'une forte tension continue entraînait une diminution des pertes (mesurées en superposant un signal alternatif de faible amplitude). LIEBSCHER interprétait les phénomènes par le mouvement limité des ions de l'imprégnant. Dans un travail assez récent, HELD et WENZEL (145) se sont servis de la théorie de GARTON pour évaluer la mobilité des ions dans un pyralène.

La nécessité d'une étude systématique de l'effet de barrière sur le plan théorique et expérimental apparaît de façon claire. Etant donné que les électrodes métalliques peuvent donner lieu à des phénomènes d'injection, nous éviterons de les utiliser nues dans l'étude expérimentale de l'effet de barrière ; nous les recouvrons d'isolant pour ne pas les mettre en contact avec le liquide.

2. Etude théorique complémentaire de l'effet de barrière.

a) Quelques remarques préliminaires

Nombre C : Nous avons vu précédemment (cf. chapitre I) que, sous tension constante V , le nombre adimensionnel : $C = q_0 L^2 / eV$ était caractéristique au problème, qu'il s'agisse de l'injection unipolaire ou de l'électrolyse. Si nous avons affaire, dans le cas qui nous préoccupe maintenant, à une impureté totalement dissociée, elle confère au liquide une

résistivité $\rho_0 = 1/2 k q_0$; (ions de mobilité k , en densité q_0); imaginons que l'on sépare, selon l'hypothèse de GARTON, ces ions en deux couches d'épaisseur négligeable, de densité superficielle uniforme : $\sigma = q_0 L$. Le champ créé dans le liquide par de telles couches est : $E_a = q_0 L / \epsilon$. Le nombre C exprime le rapport de ce champ E_a au champ moyen $\bar{E} = V/L$: $C = E_a / \bar{E}$; en particulier, lorsque $C = 1$, le champ antagoniste dû aux charges, compense exactement celui qui règnerait en l'absence de charges : toute la tension, dans ce cas précis, se trouve appliquée aux couches. Bien entendu, il n'est pas permis de négliger la diffusion dans le cas statique (129) (131); cependant, dans le cas dynamique que nous envisagerons d'une manière générale, avec de plus les conditions : $C \ll 1$, et $V_{liq} \gg 1/40$ volt, la diffusion pourra être négligée. Sous tension alternative, la tension pouvant prendre la valeur zéro, on se référera par exemple à V_m : ainsi :

$$\frac{q_0 L^2}{\epsilon V_m} = \frac{\omega L}{2k \cdot \rho_0 \epsilon \omega \cdot E_m} = \frac{\text{tg} \delta_0 \times E_{m0}}{E_m} = \frac{\text{tg} \delta_0}{m} ; \text{ Si } (\text{tg} \delta_0 / m) \ll 1.$$

Il sera possible d'observer un effet de barrière notable en alternatif; mais au voisinage des zéros de V , les phénomènes seront principalement gouvernés par la charge spatiale.

Processus de dissociation-recombinaison. Supposons, que pour le milieu étudié, il existe un courant de saturation de densité $j_s = K_D v_e L$, nous allons montrer qu'en régime alternatif, il peut exister un effet de tension qui évoque l'effet de barrière. Admettons que le comportement ohmique du courant ne dure qu'une fraction négligeable de la demi-période (en d'autres termes, la tension de saturation V_s est très petite devant V_m : cf. figure 48, on peut comme précédemment calculer $\text{tg} \delta$:

$$W_a = \int_0^{T/2} K_D \cdot v_e L \cdot E_m \sin \omega t \, dt = 2 K_D v_e L E_m / \omega$$

$$W_r = \epsilon E_m^2 \pi / 2 \quad \text{et :}$$

$$\text{tg} \delta = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{K_D v_e}{\epsilon} \frac{L^2}{fV} \quad (\text{III}, 3)$$

Rappelons que $V_s = L^2 \sqrt{K_D \nu K_R / 2k}$; du point de vue des ordres de grandeur, pour un liquide comme l'éthanol, la tension de saturation calculée d'après les données des tables - assez bien confirmées d'ailleurs par les résultats donnés au chapitre I - serait de 16 millivolts pour $L = 10\mu$; pour une tension de quelques dizaines de volts, la résistivité apparente dépasserait $10^{14} \Omega \text{cm}$; le temps de relaxation de l'équilibre ionique τ_r étant voisin de 50 millisecondes, le phénomène serait observable en 50 Hz (il ne le serait pour l'eau qu'à des fréquences bien supérieures : $\tau_r \sim 0,16$ millisecondes ; $V_s \sim 1,6$ Volts pour $L = 10\mu$).

Injection unipolaire. Si l'on suppose que le temps de transit des porteurs est petit devant $T/2$, et que la distorsion du champ n'est pas trop grande, on peut également calculer $\text{tg}\delta$, en écrivant :

$$j = f(C) \epsilon k E^2 / L \quad (20). \text{ On obtient :}$$

$$\text{tg}\delta \approx \frac{12f(C)}{9\pi^2} \frac{kV}{fL^2} \quad (\text{III}, 4)$$

Le phénomène d'injection a été envisagé, car il est rencontré fréquemment ; il s'oppose bien entendu à la baisse des pertes que permettent les autres effets (cf. figure 48).

Phénomènes E.H.D. Leur intervention se manifeste de façon quasi-universelle sur les mécanismes de conduction dans les liquides ; a priori, on peut s'attendre à ce que se produisent des phénomènes analogues à ceux déjà observés en injection unipolaire : la vitesse des ions n'est pas proportionnelle au champ qui règne dans le fluide ; il faut faire intervenir une mobilité hydrodynamique qui augmente avec la tension (cf. chapitre I). Après l'arrivée des premiers porteurs sur une paroi solide, il pourra exister une certaine turbulence qui ne se dissipera que progressivement ; enfin, une "couche" plaquée sur une paroi est très vraisemblablement instable : Par conséquent, un éventuel courant-GARTON sera modifié probablement de la façon suivante : front plus raide

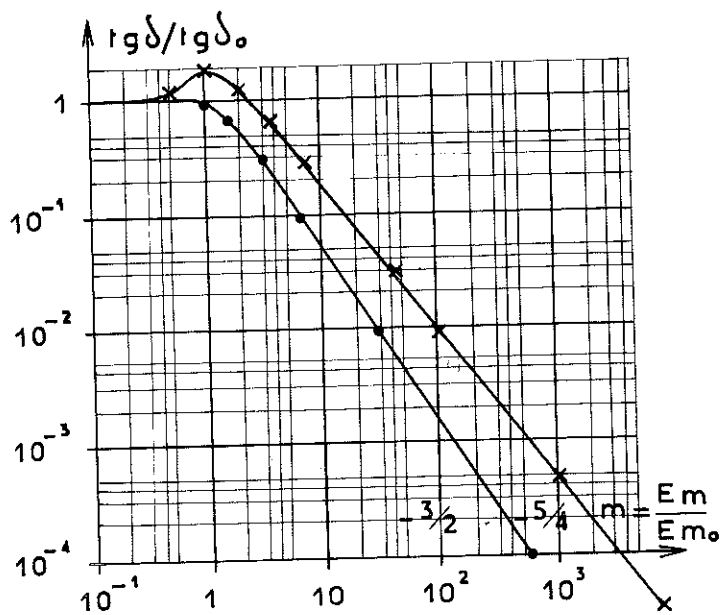


Fig. 47 : Effet de barrière selon la théorie de GARTON (10) :
 impureté totalement dissociée (pente $-3/2$)
 impureté très faiblement dissociée (pente $-5/4$).

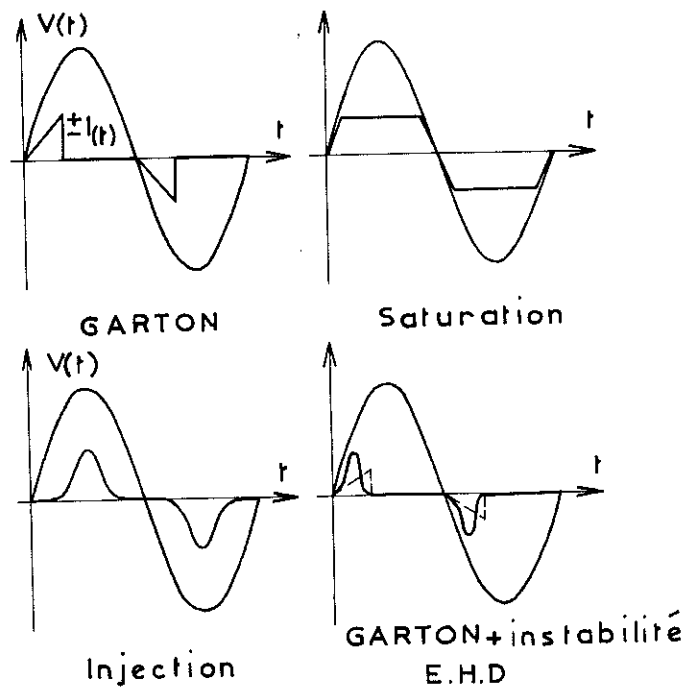


Fig. 48 : Allure schématique du courant de conduction sous tension alternative : différents cas possibles.

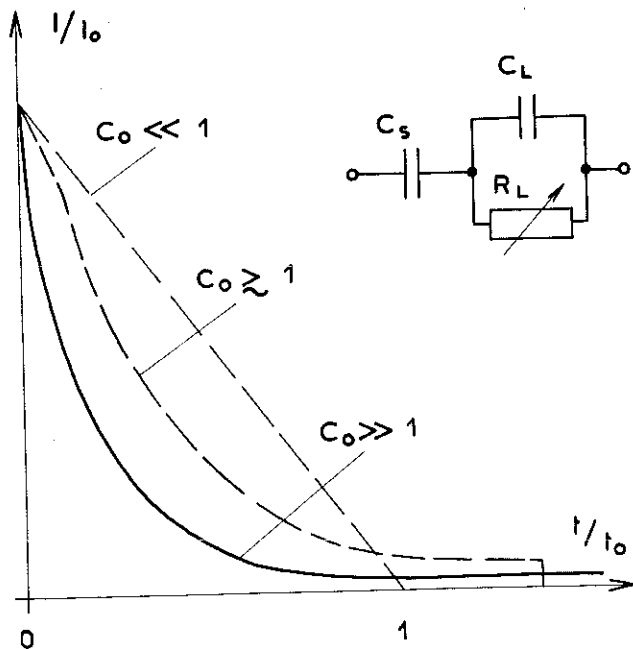


Fig. 49 : Impureté totalement dissociée, réponse à un échelon de tension.

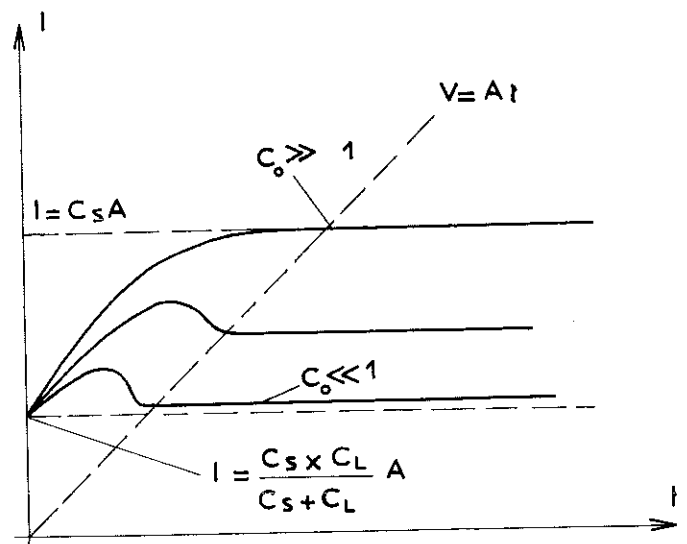


Fig. 50 : Impureté totalement dissociée, réponse à une rampe de tension $V = At$.

(mobilité augmentée) et temps de décroissance allongé (agitation persistante) comme cela est schématisé sur la figure 48.

b) Etude de l'effet de barrière avec différentes formes de tensions de mesure - Impureté totalement dissociée.

Dans les calculs précédents, on n'a considéré que le comportement du liquide seul. Les calculs qui vont suivre se rapportent à l'étude de l'association : (isolant parfait) - (isolant imparfait) ; notre étude expérimentale ne concernera que le cas où l'isolant "parfait" est solide, l'isolant "imparfait" étant liquide. Par isolant parfait, entendons que le diélectrique en question ne présente aucune perte, et qu'il n'échange pas de charges avec le liquide ; dans la plupart des cas, nous considérons que sa capacité est bien supérieure à celle du liquide, par simplification d'une part (la tension se trouvant ainsi pratiquement appliquée en totalité au liquide à l'instant initial) et parce que cette situation sera recherchée sur le plan expérimental (pour les mêmes raisons). L'isolant liquide contient des ions d'égale mobilité k , ses pertes dipolaires sont négligeables ; les parois solides planes et parallèles sont distantes de L ; les permittivités ϵ_s et ϵ_L sont indépendantes de la tension ; la diffusion et les forces d'interface (cf. I-3) sont négligées pour l'instant. Nous examinerons d'abord le cas où le diélectrique imparfait renferme un nombre d'ions invariable (impureté totalement dissociée) en densité q_0 .

Les buts recherchés dans cette analyse sont les suivants : étude du phénomène de barrière dès les premiers instants où il se manifeste et de son évolution en fonction du temps ; en particulier, analyse des processus de formation puis de migration des couches ; enfin, mise en évidence, si elles jouent un rôle, des forces d'interface. Aussi, faut-il considérer plusieurs formes d'ondes de tension, qui donnent des informations complémentaires ; un échelon de tension (ou une rampe de tension) permettra d'étudier le phénomène à l'instant initial ; sous tension alternative sinusoïdale, on ne pourra en général effectuer une mesure qu'au bout d'un

grand nombre de périodes (que l'on opère avec un pont de mesure, ou avec un analyseur d'onde, ou un voltmètre sélectif). Les créneaux de tension alternés permettront de faire le lien entre les méthodes précédentes. Enfin, le retour du système à son état initial, soit en l'abandonnant hors tension, soit en le court-circuitant peut présenter un certain intérêt.

a. Echelon de tension : $V = \text{Cste}$

Le nombre C considéré est relatif au liquide ; la tension est V_{Lo} , tension à l'instant initial, (répartition capacitive des tensions).

(1) $C \gg 1$: Le liquide se comporte comme un élément $R_L - C_L$ parallèle (très peu de charges sont bloquées sur les parois) et le courant est donné par :

$$I = \left(\frac{C_s}{C_s + C_L} \right)^2 \frac{V}{R_L} e^{-\frac{t}{R_L(C_s + C_L)}} \quad (\text{III}, 5)$$

Si $C_s \gg C_L$: $I = \frac{V}{R_L} e^{-\frac{t}{R_L C_s}}$

C'est la réponse classique du circuit équivalent ne comportant que des éléments linéaires ; le paramètre caractéristique est ici la constante de temps $\tau = R_L(C_s + C_L)$ indépendante de V .

(2) $C \ll 1$: On peut alors considérer la tension appliquée au liquide comme sensiblement constante (V_{Lo}) ; nous nous retrouvons alors dans des conditions analogues à l'électrolyse en régime transitoire envisagée au chapitre I (§ II, 5). La densité de courant est :

$$j \approx 2 k q_0 \frac{V_{Lo}}{L} \left(1 - \frac{t}{t_0} \right) \quad (\text{III}, 6)$$

Le temps caractéristique $t_0 = L^2 / kV_{Lo}$ est le temps de transit (en champ homogène) d'un ion d'une paroi à l'autre.

(3) $C \lesssim 1$: Plus C est grand, moins l'approximation précédente est valable ; en effet, la tension à laquelle est soumis le liquide baisse au fur et à mesure que les charges viennent se bloquer sur les parois. Le temps caractéristique est ici celui au bout duquel toutes les charges

sont bloquées (ce temps dépend de V et de q_0).

Qualitativement, le courant aura l'allure représentée sur la figure 49 ; il s'intercalera bien entendu entre les valeurs $C \ll 1$ et $C \gg 1$.

B. Rampe de tension : $V = At$

(1) Lorsque le liquide est assimilable à un élément linéaire $R_L = C_L$ le courant est donné par :

$$I = C_s A \left[1 - \frac{C_s}{C_s + C_L} e^{-\frac{t}{R_L(C_s + C_L)}} \right] \quad (\text{III}, 7)$$

(2) Si nous supposons que les charges d'espace sont faibles, nous pouvons traiter le problème de l'électrolyse sous tension linéairement croissante dans le temps (en supposant que la répartition du champ dans les zones d'homocharges λ est parabolique de façon analogue au calcul établi au chapitre I.) On obtient :

$$\lambda \sim - \frac{kAt^2}{2L} + \frac{L}{2} \quad \text{et : } t_0 = \sqrt{\frac{2L^2}{kA}}$$

est le temps nécessaire à éliminer toutes les charges initialement présentes. La densité de courant est alors :

$$j \sim \frac{\epsilon A}{L} + \frac{kq_0 At}{L} \left(2 - \frac{kA}{L^2} t^2 \right) \quad (\text{III}, 8)$$

$$j \text{ est maximum pour } t_m = \sqrt{\frac{2L^2}{3kA}}$$

Si les charges spatiales sont suffisamment faibles, on doit obtenir entre parois isolantes un courant de cette forme. Lorsque les charges spatiales ne sont plus négligeables, les courbes $I(t)$ doivent s'intercaler entre les deux cas extrêmes précédents (cf. figure 50).

γ. Créneaux alternés

Sous cette rubrique, nous allons en fait étudier la migration de couches chargées sous échelon de tension : le premier créneau a pour but de séparer les porteurs initialement présents dans tout le volume de liquide en deux couches unipolaires ; le créneau suivant, de polarité opposée, doit

provoquer la migration des couches.

L'étude des courants transitoires dans les solides a donné lieu depuis quelques années à de nombreux travaux ; la technique expérimentale la plus couramment employée consiste à induire des photocourants unipolaires (ou bipolaires), en illuminant de façon brève l'échantillon photoconducteur (anthracène par exemple) soumis à une tension constante entre électrodes planes et parallèles dont l'une est transparente (ou les deux, s'il s'agit d'injection bipolaire). L'éclair lumineux peut être très bref ; les porteurs sont alors confinés dans une mince couche (en anglais : SLAB, STRIP, SHEET sont indifféremment employés) que l'on peut assimiler dans certains cas à un plan uniformément chargé d'une densité superficielle σ (148) (149). L'intérêt s'est tout récemment concentré sur les problèmes liés à la création, à la migration de ces couches, à la recombinaison des porteurs, etc .. (11) (149) à (152).

Voici un certain nombre de problèmes que nous allons examiner, en relation avec la dynamique de migration de couches chargées et les éventuelles possibilités de mise en évidence d'"adhérence" (ou de "répulsion") de ces couches aux parois : quelle est l'allure du courant en fonction du temps, sous tension constante, lorsque une ou deux couches (de polarité opposée) se déplacent ? Quel est le temps de transit d'une paroi à l'autre ? Que se passe-t-il lorsque la tension considérée n'est pas entièrement appliquée au milieu lui-même où évoluent ces couches, mais à l'association série de celui-ci avec un isolant parfait (cas où les électrodes sont recouvertes d'isolant) ? Quel rôle jouent la répulsion coulombienne, la diffusion ?

1er cas : Examinons d'abord le cas le plus simple, celui de l'isolant parfait soumis à une tension constante V . A l'instant $t = 0$, il apparaît au voisinage immédiat de l'une des électrodes (l'anode par exemple, placée à $x = 0$) des homocharges dans une couche si fine qu'on l'assimile à un plan chargé d'une densité superficielle σ . Dans la pratique, un bref éclair de lumière engendre au voisinage de l'une, ou des deux électrodes transparentes des porteurs des deux signes : ceux qui constituent les homocharges migrent vers l'électrode

opposée .

Le calcul de la densité de courant en fonction du temps, s'effectue selon la méthode habituelle, proposée par MANY et RAKAVY ; avec les notations usuelles, on obtient en grandeurs réduites :

$$E_{(1,t)} = \frac{1}{2} \sigma + (1 - \frac{1}{2} \sigma) e^{\sigma t} \quad (\text{III},9)$$

$$j(t) = \sigma (1 - \frac{1}{2} \sigma) e^{\sigma t} \quad (\text{III},10)$$

en effet :

$$\int_0^1 q(x,t) dx = \sigma, \text{ d'où : } E_{(1,t)} - E_{(0,t)} = \sigma$$

avec : $\sigma = \sigma' / (\epsilon V / L)$

$$t_0 = L^2 / kV$$

Cette expression de $j(t)$ a été donnée de façon exacte pour la première fois par SCHWARTZ et HORNIG (149). Si l'on conserve l'hypothèse du plan chargé plongé dans un champ uniforme, le champ qui agit effectivement pour déplacer ce plan est : $\frac{1}{2} [E_{(1,t)} + E_{(0,t)}]$; on obtient alors pour temps de transit :

$$t_1 = \frac{1}{\sigma} \text{Log} \frac{1+\sigma/2}{1-\sigma/2} = \frac{1}{\sigma} \text{Arg th} (\sigma/2).$$

Dans ces conditions, le déplacement du plan chargé est possible tant que :

$$\frac{1}{2} [E_{(1,t)} + E_{(0,t)}] < 1, \text{ c'est-à-dire tant que } \sigma < 2, \text{ résultat en accord avec celui de LAMPERT et MARK (11).}$$

Il est clair que l'hypothèse du plan chargé s'écarte d'autant plus de la réalité physique que σ est plus élevée, parce que la répulsion coulombienne et la diffusion interviennent pour donner à la couche chargée une certaine épaisseur à l'instant initial, qui se modifiera ensuite pendant le transit. Cependant, on peut remarquer que :

1) pour $\sigma = 1$, on a : $j(t) = \frac{1}{2} e^t$ soit en grandeurs réelles :

$$j = \frac{\epsilon k V^2}{2 L^3} e^{t/t_0} \quad (\text{III},11)$$

expression à comparer à celle du courant limité par charge

d'espace (33), lorsque le champ sur l'émetteur demeure nul pour $t > 0$:

$$j = \frac{\epsilon k V^2}{2L^3} \left(1 - \frac{t}{2t_0}\right)^{-2} \quad (\text{cf. figure 51}) ;$$
 si l'on calcule le temps de transit avec le champ $E(1,t)$ on trouve $t_1 = 0,792 t_0$ (au lieu de 0,787 en injection unipolaire) et, $j(t_1) = 2,2 j(0)$ (au lieu de 2,7) (149).

2) pour $\sigma \ll 1$: $j \approx \frac{\sigma k V}{L^2} \quad (\text{III,12})$

et $t_1 \approx t_0$; le courant est sensiblement constant ("square current pulse".)

Physiquement, dès que σ atteint l'unité, le champ est nul sur l'émetteur et il doit le demeurer tant qu'il y a production d'homocharges : en conséquence, c'est bien effectivement le champ $E(1,t)$ qu'il faut prendre en considération pour calculer le temps t_1 d'arrivée des premiers porteurs.

Remarque : Dans la couche, il peut se produire un retournement du champ, comme l'illustrent les schémas de la figure 52 où les 2 cas considérés sont :

a) l'injection unipolaire (un créneau de petite amplitude et longue durée, suit un créneau de forte amplitude et courte durée) ;

b) le blocage de couches sur des parois isolantes (le 1er créneau possède une amplitude grande devant celle du créneau qui lui succède).

Nous nous bornerons au cas $\sigma < 1$; si l'on suppose égales les mobilités des porteurs positifs et négatifs, s'il ne se produit aucun phénomène supplémentaire lorsque les couches s'interpénètrent (s'il n'y a pas de recombinaison, en particulier) la variation de courant dans le temps aura la même allure que celle précédemment établie pour une seule couche.

Le pas suivant consiste à apprécier l'effet de la répulsion coulombienne, et à tenir compte du fait que l'éclair lumineux dure un certain temps t_A . Pour $t \leq t_A$, la loi est la même que celle de l'injection unipolaire ; pour $t_A < t \leq t_1$,

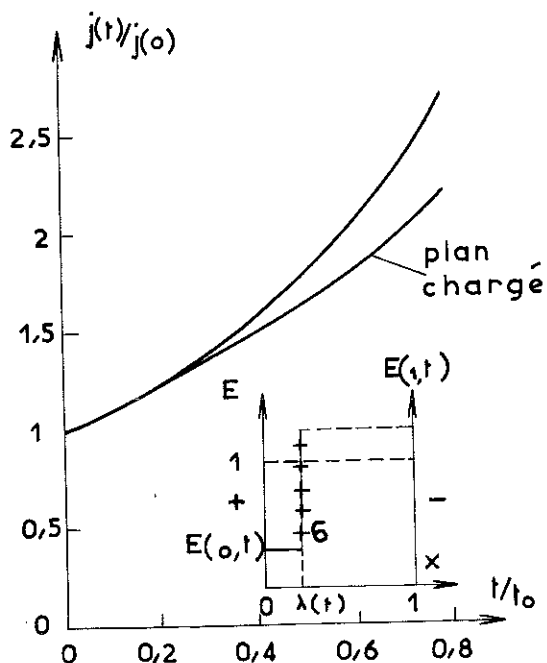


Fig. 51 : Comparaison des courants transitoires limités par charge d'espace (33) et du plan chargé avec $\sigma_{\max} = \epsilon V/L$ (149)

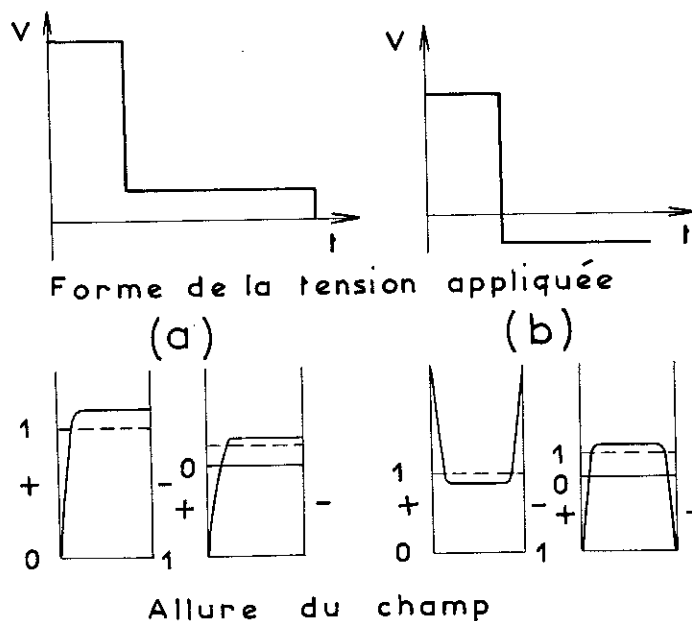


Fig. 52 : Schéma montrant comment le champ peut se retourner lorsque la densité d'homocharges est trop grande : a/ injection unipolaire, b/ couches chargées.

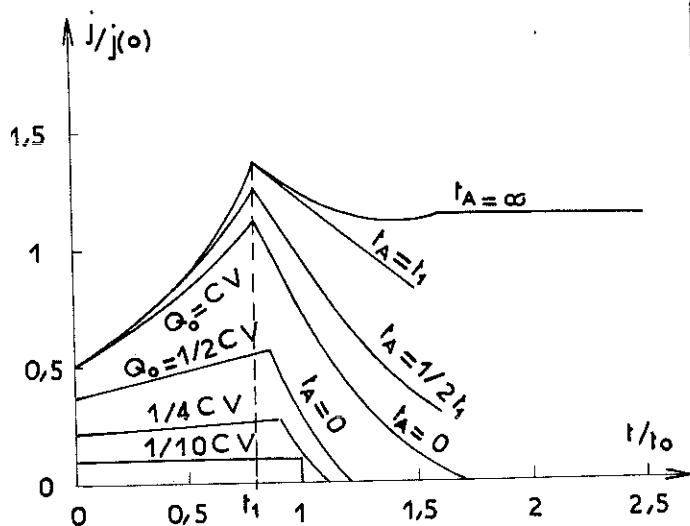


Fig. 53 : Evolution de la densité de courant en fonction du temps pour un photoconducteur selon la durée de l'éclair (t_A) D'après (150).

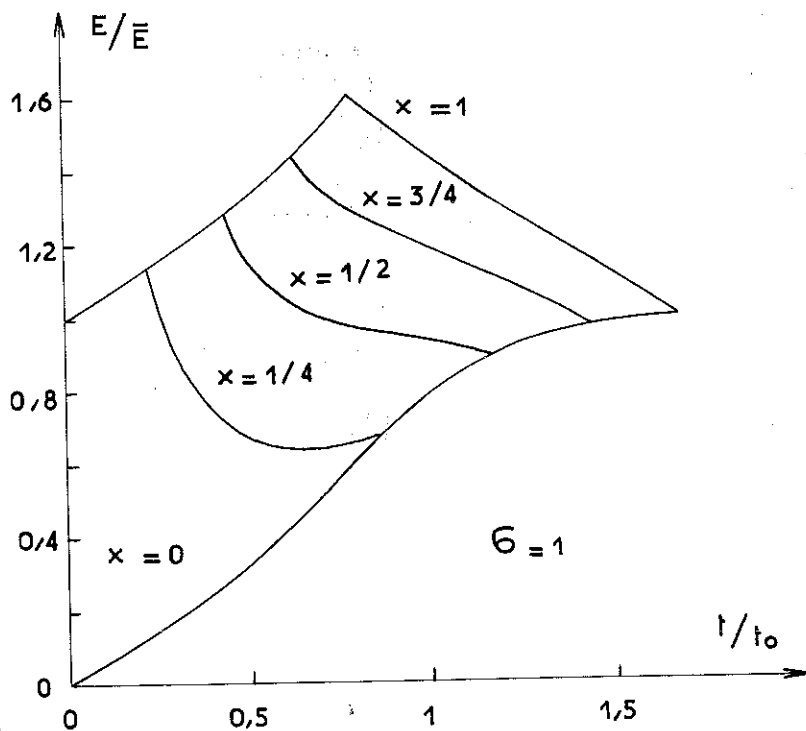


Fig. 54 : Variation du champ selon l'abscisse dans un photoconducteur avec $t_A = 0$ et $\sigma_{\max} = \epsilon V/L$, D'après (151).

WEISZ et al. (150) ont donné l'expression de la densité de courant ; le calcul montre que le temps t_1 est très voisin de celui que l'on obtient lorsqu'il y a injection de façon permanente : en d'autres termes, la valeur de t_A n'affecte pratiquement pas t_1 . WEISZ et al. ont également établi l'expression de $j(t)$ pour $t_1 < t \leq t_2$, t_2 désignant l'instant auquel arrivent les derniers porteurs sur l'électrode collectrice, dans le cas où celle-ci est supposée ouverte (la diffusion est négligée). Nous ne donnerons que la représentation schématique de $j(t)$ ainsi que celle des champs sur l'émetteur et le collecteur (d'après un article où BATRA et SCHECHTMAN (151) reprennent et complètent les calculs précédents) (cf. figure 53 et 54) ; nous avons en outre représenté (fig. 57) une séquence qui montre l'évolution du champ en fonction du temps. On notera que la répulsion coulombienne joue un rôle important pour $\sigma \gtrsim 0,4$ (pour $\sigma = 1$, et pour $t = t_1$, les porteurs occupent environ 80% du diélectrique).

2ème cas. Dans l'étude des photoconducteurs, il peut exister ou bien, l'on peut intentionnellement introduire une couche isolante entre les électrodes et le photoconducteur lui-même (152). Ce cas est analogue au nôtre (liquide entre deux isolants solides). Si les charges spatiales sont faibles, la tension V_L à laquelle sera soumis le liquide après l'application de l'échelon V à la structure tout entière (liquide-solide) restera peu différente de sa valeur initiale V_{Lo} , déterminée d'après la répartition capacitive des tensions : $V_{Lo} = \alpha V$; $\alpha = C_s / (C_s + C_L)$. On peut obtenir également l'allure de $j(t)$ en tenant compte de la chute de tension V_s dans l'isolant parfait ; aux équations précédemment écrites, il suffit d'ajouter :

$$V = V_s + V_L ; \quad j(t) = \epsilon_s \frac{\partial E_s}{\partial t}$$

$$\text{et } j(t) = (\epsilon k V_{Lo}^2 / 2L^3) \alpha \sigma (1 - \sigma/2) \exp(\alpha \sigma t / t_0) \quad (\text{III,13})$$

avec : $\sigma = \sigma' / (\epsilon V_{Lo} / L)$ (pour $t \leq t_1$ et un seul type de porteurs). $t_0 = L^2 / k V_{Lo}$.

Le cas de l'électrode collectrice ouverte a été traité pour l'injection de densité et de durée infinies

($E_{o,t} = 0$) (152) et pour l'injection infinie et de durée brève (151).

Remarques :

Imaginons qu'un 1er créneau de tension V ait permis de bloquer à la frontière entre solide et liquide deux couches unipolaires en densité $\pm \sigma$, on a :

$$E_s L_s + E_L L = V ; \epsilon_s E_s - \epsilon_L E_L = \sigma$$

1°) Mise en court-circuit de la cellule :

Les nouvelles valeurs des champs sont E'_s, E'_L telles que :

$E'_s L_s + E'_L L = 0$ et $\epsilon_s E'_s - \epsilon_L E'_L = \sigma$ (à $t = 0$, les charges n'ont pas encore bougé), d'où :

$$E'_L = - \sigma / (\epsilon_L + \epsilon_s L/L_s) \quad (\text{III}, 14)$$

champ propre aux charges, qui a tendance à les plaquer sur les parois.

2°) Retournement de la tension : On a alors :

$$E'_s L_s + E'_L L = -V ; \epsilon_s E'_s - \epsilon_L E'_L = \sigma \text{ et :}$$

$$E'_L = \frac{-\sigma + V (\epsilon_s/L_s)}{\epsilon_L + \epsilon_s L/L_s} \quad (\text{III}, 15)$$

champ qui règne à $t = 0$ dans le liquide ; les charges créent ainsi un champ antagoniste dont l'amplitude est :

$$E_a = \sigma / (\epsilon_L + \epsilon_s L/L_s) \quad (\text{III}, 16)$$

qui s'oppose au champ qui régnerait si les deux diélectriques étaient parfaits.

On remarque que si $C_L \gg C_s$ ($\alpha \ll 1$) : $E_a \sim \sigma/\epsilon_L$

et si $C_L \ll C_s$ ($\alpha \sim 1$) : $E_a \sim (\sigma/\epsilon_L) (C_L/C_s)$

- Bien entendu, les résultats très simples obtenus ci-dessus ne prennent en considération en aucune manière les forces susceptibles d'intervenir à l'interface ; ils peuvent cependant être utiles pour évaluer les ordres de grandeur. De plus, s'il se trouvait que les forces d'"adhérence" se manifestent de façon remarquable (comme cela pourrait être le

cas lorsque $\epsilon_s \gg \epsilon_L$ - ou bien les forces de "répulsion" si $\epsilon_s \ll \epsilon_L$ -, les expressions établies plus haut se trouveraient mises en défaut, les couches se "décollant" des parois avant ou après que E'_L ne s'annule. Ceci pourrait être mis en évidence soit en faisant varier l'amplitude du 2ème créneau, soit en utilisant une tension en dents de scie. Dans ce dernier cas, on remarquera que si les premières charges peuvent quitter la paroi dès que le champ E'_L se retourne dans le liquide, le champ reste nul sur l'"émetteur" jusqu'à ce que toutes les charges l'aient quitté.

6. Tension alternative sinusoïdale

Comme nous l'avons déjà signalé, la non-linéarité des phénomènes qui peuvent se produire dans le liquide (balayage d'ions créés par dissociation, migration de couches) sera cause de la génération d'harmoniques par le condensateur d'étude ; aussi un pont de SCHERING classique ne donnera que des renseignements fragmentaires, puisque l'équilibre est fait sur la fréquence fondamentale ; dans leur décomposition spectrale, les courants qui traversent le condensateur d'étude alimenté sous tension sinusoïdale, comportent un terme sur la fréquence fondamentale, dont l'amplitude et la phase évoluent avec l'amplitude de la tension d'alimentation. Pour un phénomène donné, on pourrait écrire les équations d'équilibre du pont sur la fréquence fondamentale, et établir la relation liant C'' à C' (partie imaginaire et réelle de la capacité complexe) en fonction de l'amplitude de la tension d'alimentation (le lieu obtenu, serait gradué en tension). Dans le cas de l'effet GARTON, on imagine assez facilement qu'en tension très faible, le pont de SCHERING mesurera une grande capacité (sensiblement celle du solide isolant C_s) et de faibles pertes ; en tension forte, le liquide n'étant conducteur que pendant une faible fraction de la demi-période, le pont n'indiquera que de faibles pertes et une capacité inférieure à C_s (les capacités du liquide C_L et du solide C_s sont en série). Pour faire un calcul réaliste, il faudrait connaître avec suffisamment de précision l'allure du courant traversant le condensateur ; en raison de plusieurs mécanismes

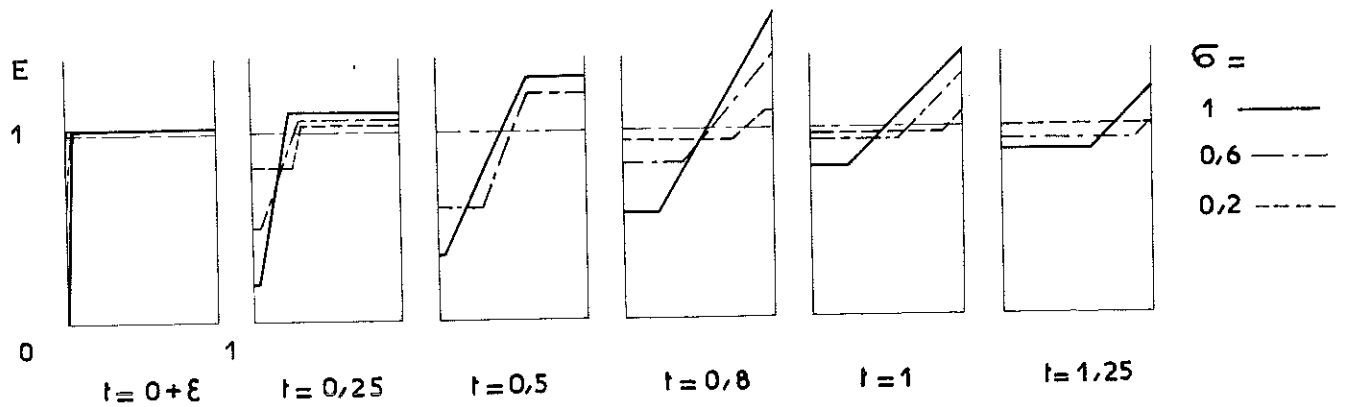


Fig. 55 : Evolution du champ électrique dans un photoconducteur illuminé un temps très bref devant le temps de transit des porteurs ; on notera l'élargissement très important de la couche chargée lorsque les densités σ sont fortes (d'après la figure 54 et (151)).

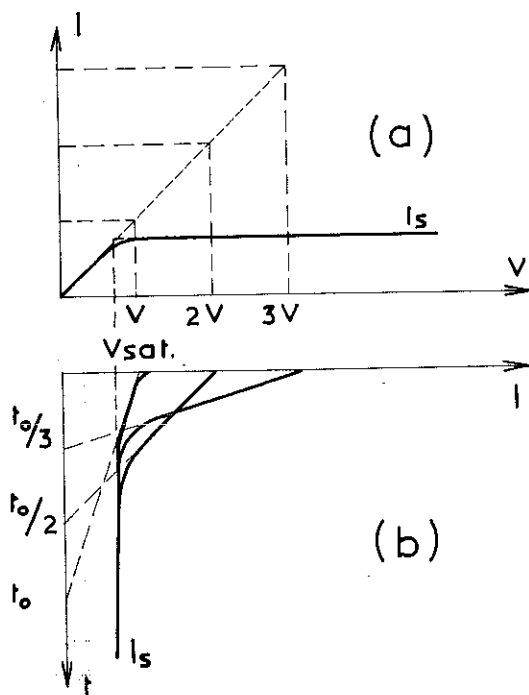


Fig. 56 : Electrodes ouvertes : liquide contenant une impureté faiblement dissociée :
a) courbe courant-tension
b) courants transitoires qui s'en déduisent (réponse à un échelon de tension).

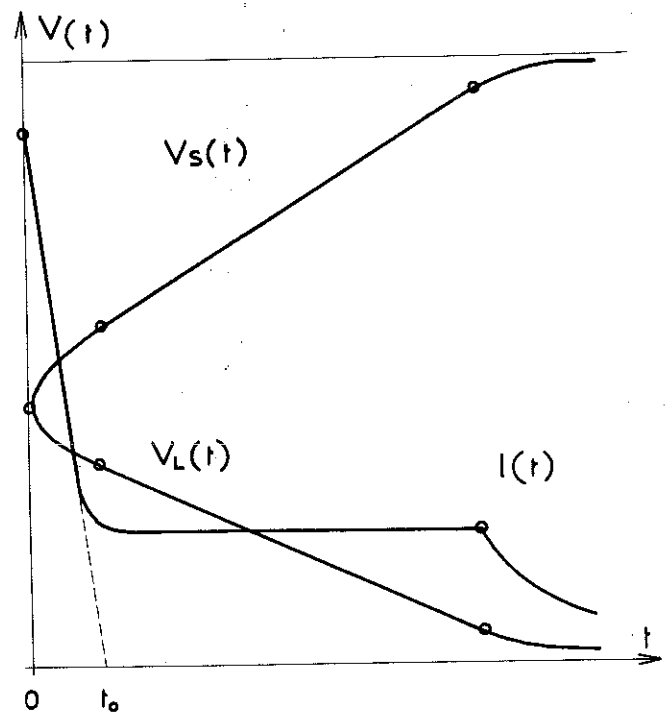


Fig. 57 : Echelon de tension V appliqué à un condensateur plan pour lequel le liquide, contenant une impureté faiblement dissociée, serait emprisonné entre parois isolantes solides : évolution du courant $I(t)$ et des tensions V_s et V_l .

(recombinaison, E.H.D., absorption d'ions par les parois, diffusion, charge spatiale, etc..) l'allure des courants relevés sous tension alternative diffère sensiblement de celle que prévoit la théorie de GARTON (comme nous le verrons dans la partie expérimentale).

L'analyse harmonique pourrait renseigner de façon satisfaisante sur le comportement du diélectrique, quoiqu'il existe une difficulté sur le plan expérimental : les appareils de mesure (analyseurs d'onde, comme le tiroir 1L5 de TEKTRONIX, ou voltmètres sélectifs) ne donnent que l'amplitude des harmoniques, par leur phase. En revanche, un circuit dérivateur convenablement dimensionné permet d'obtenir des renseignements sur l'amplitude et la forme de courant non-linéaire I_{NL} qui traverse l'échantillon (cf. § suivant).

c) Discussion : impuretés faiblement dissociées

Nous avons montré au Chapitre I que la conduction volumique en régime stationnaire et entre *électrodes ouvertes* (membranes) s'expliquait bien par un processus de dissociation-recombinaison (du liquide lui-même ou des impuretés dissociables qu'il contient). Dans le cas où le liquide ne renferme qu'une seule impureté, celle-ci fixe, sous champ faible, la résistivité initiale à une certaine valeur ρ_{OL} ; la densité de courant est alors : $j_o = 2 k q_o V_{OL}/L$; lorsque la tension augmente il y a saturation du courant : $j_s = K_D v_e L$, au-delà de la tension de saturation V_s . Si l'on applique un échelon de tension $V_{OL} \gg V_s$, le courant passera de sa valeur ohmique à la valeur à saturation avec une constante de temps égale à la moitié du temps de transit $t_o = L^2/kV_{OL}$ (dans l'hypothèse du champ homogène (101), cf. figure 56).

Dans le cas où le liquide est emprisonné entre *parois solides bloquantes*, on peut prévoir le comportement de l'association liquide solide (le solide est supposé parfait). A l'instant initial, après application d'un échelon de tension V , la tension dans le liquide V_{OL} est connue (répartition capacitive des tensions) ; aux premiers instants, les variations des courants dans le temps sont comparables à ceux que l'on obtient entre électrodes ouvertes. En effet, examinons les deux cas extrêmes :

- le nombre C_o , relatif au liquide est très petit devant 1 ($V_{oL} \gg V_s$) : le courant doit décroître linéairement dans le temps, mais au lieu de s'annuler au bout d'un temps voisin du temps de transit (comme ce serait le cas pour une impureté totalement dissociée), il doit se fixer à la valeur constante j_s ; alors, la tension appliquée au solide croît linéairement dans le temps ; enfin, quand la tension appliquée au liquide est de l'ordre de V_s , celui-ci se comporte sensiblement comme une résistance pure, et le courant final est de forme exponentielle (cf. fig. 57).

$C_o \ll 1$: le liquide se comporte comme une résistance pure.

III - ETUDE EXPERIMENTALE DES INTERFACES LIQUIDES-SOLIDES ISOLANTS.

1°) Interfaces donnant lieu à un effet de barrière du type prévu par GARTON.

a) Introduction

Nous nous proposons d'effectuer une étude systématique de l'effet de barrière dans des conditions permettant des mesures plus aisées et plus étendues que sur des condensateurs industriels à imprégnant liquide ; en effet, l'emploi de ces derniers soulève bien des difficultés, venant du fait que les couches liquides peuvent présenter une épaisseur variable, et que des pièces métalliques (électrodes, bornes, boîtier) sont en contact avec l'imprégnant. Aussi, nous sommes-nous efforcés de réaliser des cellules d'étude dont les paramètres géométriques soient aussi bien définis que possible ; en particulier, ces cellules permettent l'étude de diélectriques d'épaisseur et de nature très différentes : le liquide est emprisonné entre deux parois isolantes solides planes et parallèles ; il est possible de pratiquer un recyclage de ce liquide par circulation forcée et, lorsque la couche-liquide est suffisamment épaisse, d'y effectuer des observations optiques (effet Kerr, strioscopie) ; les électrodes métalliques massives n'entrent en contact qu'avec le solide (dont la surface, côté électrode, est géné-

ralement métallisée ou revêtue d'une peinture conductrice). Bien entendu, de nombreuses expériences ont été réalisées sur des enroulements de condensateurs imprégnés de divers liquides ; nous en rendrons compte dans le prochain paragraphe, après avoir exposé et discuté les résultats obtenus sur "modèles".

b) Choix des diélectriques et réalisation des cellules d'étude.

Le diélectrique solide, pour simplifier l'interprétation des résultats, devra se rapprocher le plus possible de l'isolant parfait, c'est-à-dire de façon pratique présenter de très faibles pertes ($< 10^{-3}$ jusqu'à quelques kHz, par exemple), une résistivité volumique élevée ($\rho_g > 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$), un très grand champ disruptif (plusieurs dizaines de V/ μ) ; enfin et surtout, sa permittivité doit très peu varier en fonction de la tension ($\Delta\epsilon/\epsilon < 10^{-3}$). Cette dernière condition exclut par exemple certaines céramiques ferro-électriques de très grande permittivité ($\epsilon_r > 1000$ pour le titanate de baryum). De nombreux isolants minéraux (mica, verres, céramiques) ou organiques (teflon, polypropylène, terphane) doivent convenir. Les isolants organiques existent dans le commerce sous forme de films minces (microns ou dizaines de microns). On sait actuellement déposer des films extrêmement fins (milliers d'Å ou moins) sur des surfaces métalliques (153). Pour les isolants minéraux, différentes solutions sont possibles, depuis la couche de SiO_2 de 1000 Å jusqu'au disque de plusieurs millimètres de faradite ou d'alumine.

Pour le liquide, deux possibilités se présentent : ou bien il possède une grande permittivité ($\epsilon \gtrsim 20$), et il sera possible d'y dissoudre un sel totalement dissocié ; ou bien ϵ est assez petite, et les impuretés y seront faiblement dissociées. Dans le premier cas, on obtient avec des concentrations raisonnables, des solutions très conductrices ($\rho < 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$), ce qui impose d'utiliser des couches de liquide très fines (microns) ; dans le deuxième cas, se posera généralement le problème de connaître les constantes de dissociation et de recombinaison des impuretés dissoutes. Dans tous les cas néanmoins, il sera fort utile de connaître la

mobilité des ions. Enfin, la purification chimique des liquides doit être aisée ; aussi, la plupart des travaux ont-ils été conduits avec des diphényles chlorés (Pyralènes 1460 et 1500) ou avec du nitrobenzène ; ce dernier est bien étudié sur le plan fondamental ; les Pyralènes sont en outre largement employés dans l'industrie électrique.

Le Pyralène 1460 est utilisé parce que c'est le plus fluide des Pyralènes (la mobilité des ions y est relativement grande) ; sa pureté ionique initiale (avant remplissage des cellules d'étude) lui confère une résistivité supérieure à 10^{12} Ω .cm. Le Pyralène 1500, bien plus visqueux, permet l'étude des faibles mobilités. Celles-ci ont été estimées à l'aide de la loi de WALDEN d'après les valeurs mesurées dans le nitrobenzène (92) et les données physiques fournies par PRODELEC (154) ; la validité de la loi de WALDEN a été prouvée pour le Pyralène 1500 (21). Les mobilités et certaines données physiques intéressantes sont rassemblées dans le tableau suivant :

$\theta = 25^{\circ}\text{C}$	ϵ_r	ρ	$\nu(\text{cst})$	$\eta(\text{cp})$	$k(\text{cm}^2/\text{V}.\text{sec})$
Nitrobenzène	34,8	1,20	1,53	1,84	$1,1.10^{-4}$ à $2,5.10^{-4}$
Pyralène 1500	6,3	1,35	27	36,5	$5,5.10^{-6}$ à $1,3.10^{-5}$
Pyralène 1460	5,7	1,41	5,8	8,2	$2,5.10^{-5}$ à $5,6.10^{-5}$

Les cellules d'étude ont été réalisées en prenant en considération les critères :

1. temps de transit des ions du liquide d'une paroi à l'autre.
2. valeur du nombre C
3. champs maximums admissibles dans le liquide et le solide.

On a voulu également que bon nombre d'expériences soient commodément réalisables à la fréquence 50 Hz, sous une tension n'excédant pas quelques kV. Dans ces conditions, avec les liquides considérés, il faudra utiliser des interstices de liquides de quelques dizaines à quelques centaines de microns.

Plusieurs types de cellules ont été réalisés et essayés ; des difficultés d'ordre mécanique ont été rencontrées (parallélisme des feuilles isolantes ; déformations de celles-ci sous l'action des forces d'attraction électrostatique) ; la solution la plus valable a consisté à employer des cales cruciformes. Du point de vue électrique, lorsque le liquide est assez conducteur, il est souhaitable de disposer d'une électrode de garde ; celle-ci peut avantageusement contribuer à la rigidité de l'ensemble en constituant le chemisage même de la cellule* : ainsi a été réalisée la cellule à feuilles de mica représentée sur la figure 58. L'électrode de garde est portée sensiblement au même potentiel que l'électrode de mesure. La figure 59 représente la cellule d'étude pour disques de Faradite ; nous avons pu nous procurer cette céramique sous forme de disques épais (1,5 mm). Enfin, les cellules dont le schéma est représenté figure 60 ont servi pour l'étude des feuilles minces de polypropylène, téflon, terphane ; ces feuilles sont déformables, et la distance est tout simplement ajustée en rapprochant les électrodes métalliques massives ; avec ce système, on peut opérer sans cales dans la gamme de distances : 3 mm - 100 μ . Dans toutes ces cellules, le "volume mort" de liquide non soumis au champ a été réduit au minimum.

c) Le Pont de mesure des pertes non-linéaires

Dans un pont de mesure conventionnel, comme le pont de SCHERING, le condensateur à étudier est comparé à des

* suggestion due à M. E. GARTNER

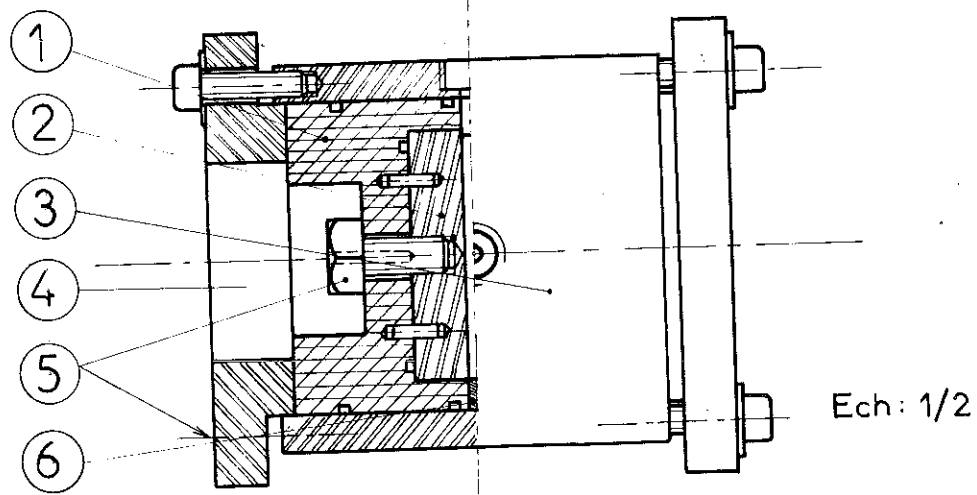


Fig. 58 : Cellule d'étude pour feuilles isolantes rigides (MICA)

- 1 Piston porte-électrode
- 2 Electrode en duralumin
- 3 Corps en duralumin
- 4 Flasque assurant le serrage.
- 5 Vis de serrage
- 6 Feuille de mica

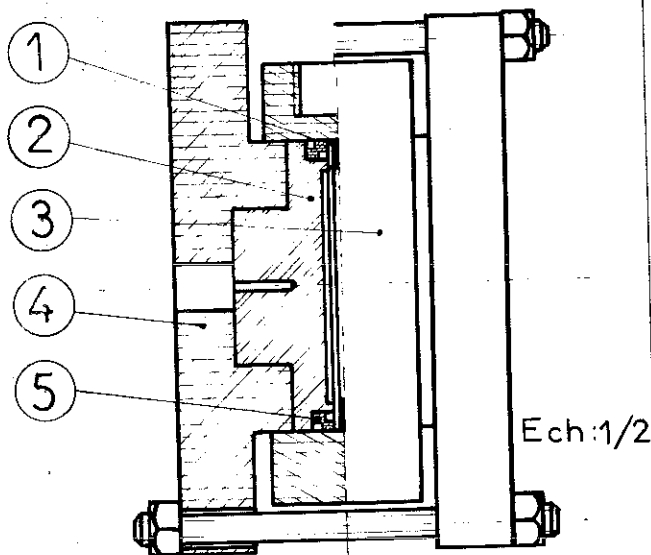


Fig. 59 : Cellule d'étude pour disques épais (FARADITE)

- 1 Disque de Faradite
- 2 porte électrode en duralumin
- 3 Corps en téflon
- 4 Flasque assurant le serrage
- 5 Bague assurant l'étanchéité

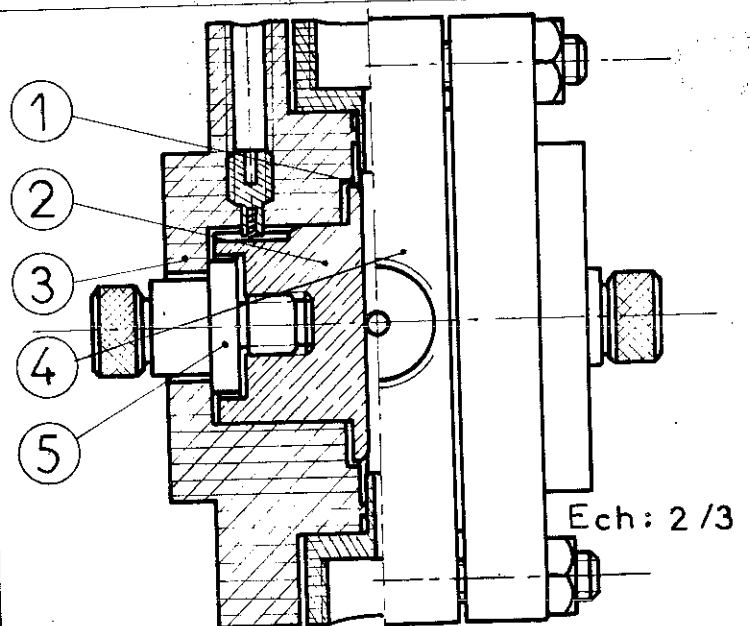


Fig. 60 : Cellule d'étude pour feuilles déformables (polypropylène)

- 1 Feuille de polypropylène
- 2 Electrode
- 3 Flasque
- 4 Corps (téflon)
- 5 Vis de réglage de la distance inter-électrode.

éléments linéaires R-C ; un équilibre véritable ne peut être obtenu que si le condensateur ne présente que des pertes linéaires. S'il présente au contraire des pertes non-linéaires, un détecteur à large bande passante, ne permettra d'obtenir qu'un minimum de déviation pour un certain réglage des éléments du pont ; avec un détecteur sélectif, on pourra obtenir un équilibre pour la fréquence d'alimentation du pont, mais on n'aura aucune information sur les pertes non-linéaires. Aussi avons-nous utilisé au Laboratoire, un appareillage permettant l'étude de la partie non-linéaire des pertes en alternatif (155) (156) : il s'agit d'un pont dérivé du "Dielectric Loss Analyzer" (D.L.A.) décrit par J.S. SIMONS (157) utilisé pour la détection et la mesure des pertes dues aux décharges partielles dans les isolations de machines ou de câbles haute tension. La figure 61 donne le schéma de l'appareil ; le détecteur à large bande est un oscilloscope dont les amplificateurs vertical et horizontal n'introduisent pas de déphasage parasite. Si le condensateur à étudier C_x ne possède que des pertes linéaires, on obtient sur l'écran de l'oscilloscope une ellipse (fig. 62 a) ; le réglage de C_v a pour effet de disposer horizontalement le grand-axe de l'ellipse (fig. 62 b) ; le réglage de R_v réduit l'ellipse à son grand axe (fig. 62 c). On a alors :

$$C_x = \frac{C_f}{C_o} C_v \quad ; \quad \operatorname{tg} \delta_L = \frac{1}{R_v C_v \omega} \quad (\text{III}, 18)$$

Si l'échantillon présente des pertes non-linéaires, (fig. 63) on ne peut compenser avec la branche R_v, C_v que la composante fondamentale : l'aire s de la boucle fermée qui est alors observée sur l'écran est proportionnelle à l'énergie dissipée attribuable aux composantes autres que la fréquence fondamentale. Lorsque l'interrupteur i est ouvert, l'aire S de la boucle fermée observée est proportionnelle à l'énergie totale dissipée. Quand la compensation est convenablement effectuée, l'énergie dissipée par période est :

$$W_a(J) = s(\text{cm}^2) \cdot v \cdot h \cdot C_v(F) \quad (\text{III}, 19)$$

v, h , sensibilités verticale et horizontale, en V/cm ; l'énergie réactive est :

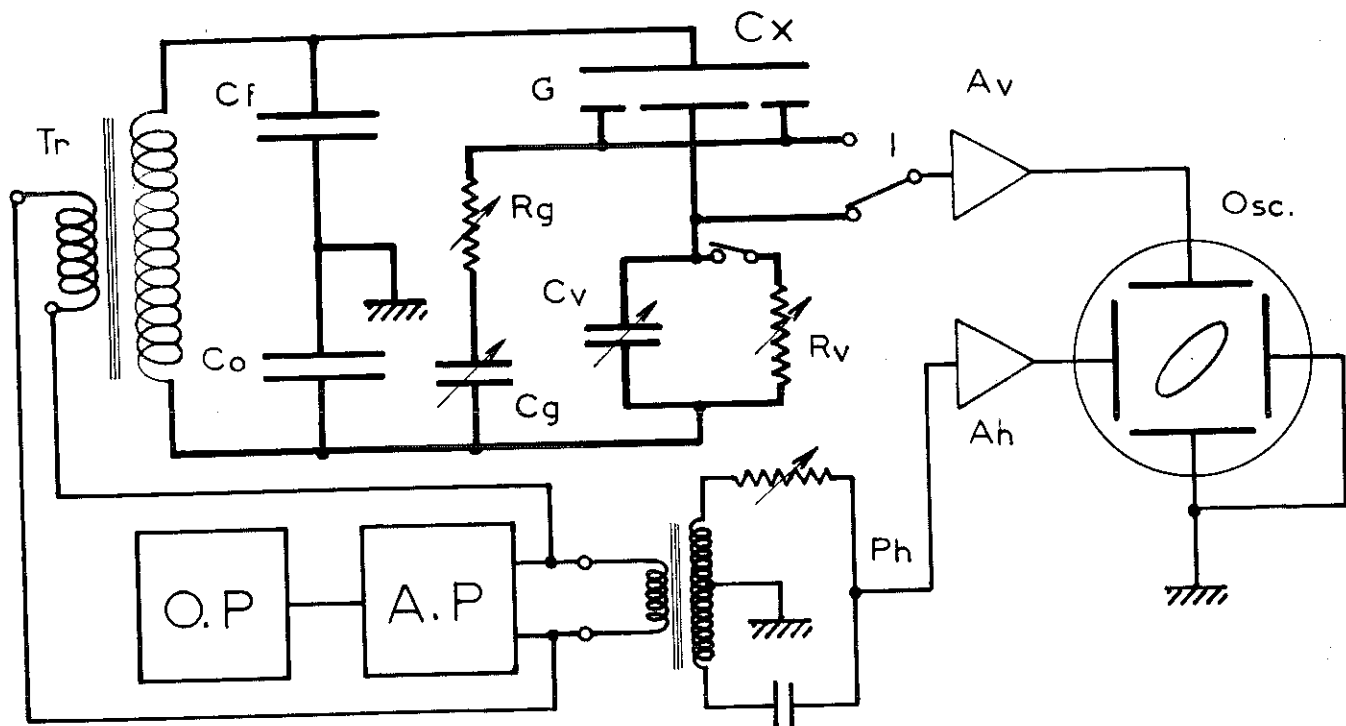


Fig. 61 : Schéma du Pont de mesure des pertes non-linéaires -
 C_x : condensateur à étudier (éventuellement muni d'une électrode de garde G) C_f, C_o : condensateurs sans pertes de valeur fixe - C_v, C_g condensateurs variables sans pertes. R_v, R_g : résistances variables - A_v, A_h : amplificateurs vertical et horizontal attaquant les plaques du tube à rayons cathodiques Osc. - P.P. : oscillateur pilote de très faible distorsion, à fréquence variable - A.P. : amplificateur de puissance 850 VA de très faible distorsion à fréquence variable. T_r : transformateur 2 kV à faible taux d'harmoniques. P_h : système d'ajustage du déphasage de la tension de balayage.

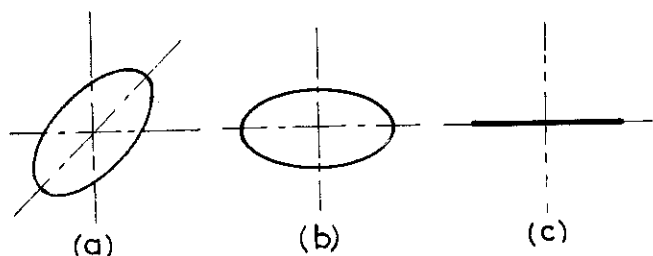


Fig. 62 : Equilibrage du Pont (D.L.A.) : condensateur avec pertes linéaires - (a) pont déséquilibré (b) équilibre des capacités réalisé en ajustant C_v . (c) équilibre des phases réalisé en ajustant R_v .

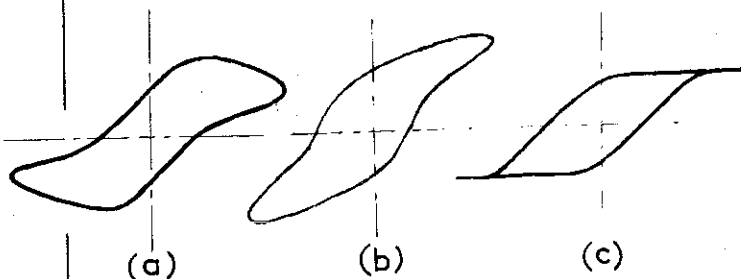


Fig. 63 : (a) Condensateur avec pertes linéaires et non-linéaires : (b) Action sur R_v et C_v : compensation partielle des pertes linéaires et approche de l'équilibre des phases (c) Pertes linéaires compensées : condensateur où la conduction est limitée à une fraction de la demi-période.

$$W_r(V.A.sec) = 2\pi C_x V_{eff}^2 \quad \text{si } C_v \gg C_x$$

alors :

$$\text{tg}\delta_{NL} = W_a/W_r \quad \text{et :} \quad \text{tg}\delta_{\text{totales}} = \text{tg}\delta_L + \text{tg}\delta_{NL}$$

Le courant non-linéaire I_{NL} , donc non compensé, donnera naissance aux bornes de C_v à une tension :

$V_{NL} = (1/C_v) \int I dt$ lorsque $R_v \gg (1/C_v \omega)$, ce qui est le cas en général. Pendant une demi-période, la quantité d'électricité transférée sur C_v par l'échantillon en régime non-linéaire est : $Q = C_v \cdot V_{NL}$.

Le pont utilisé fonctionne de façon satisfaisante de 10 Hz à 1 kHz, de 10 volts à 2 kV ; il permet l'étude de condensateurs dont la capacité est comprise entre 500 pF et 2 μ F. La branche C_g, R_g permet d'effectuer l'équilibre relatif à l'électrode de garde ; un circuit R-C de dérivation permet de visualiser et mesurer le courant I_{NL} . L'oscillateur pilote, de marque OPTIMATION possède les caractéristiques suivantes : type RCD 11, triphasé, 0,1 Hz à 10 000 Hz, taux d'harmonique $< 2 \cdot 10^{-4}$; stabilité de tension : $5 \cdot 10^{-5}$. L'amplificateur de puissance est de marque LING, du type TP 850 LD ; 850 VA, 34 Volts, 5 Hz à 10 000 Hz, taux d'harmonique $< 5 \cdot 10^{-4}$. Le transformateur 2 kV travaille à faible induction ; ses capacités parasites sont négligeables devant C_o et C_f , et surtout les pertes des enroulements par rapport à la terre sont très faibles (ce point est capital, car tout courant de fuite de ce genre serait pris en compte par le pont). Les condensateurs C_o, C_f, C_v, C_g sont des condensateurs au polystyrène ($\text{tg}\delta \sim 10^{-4}$) ; l'oscilloscope utilisé est un TEKTRONIX, type 647. La tension de balayage est réglée de manière à être en phase avec la tension appliquée à l'échantillon.

Des tests ont été effectués sur des condensateurs présentant de très faibles pertes, mais également sur des éléments non-linéaires : ainsi, avec des montages électroniques, on peut simuler une conduction linéaire limitée à une fraction de la demi-période (simulation de l'effet GARTON),

ou une conduction non-linéaire pendant toute la demi-période (simulation de l'injection unipolaire) ; enfin, des tests ont été conduits sur des cellules de mesure où se produisaient des phénomènes bien connus (ionisation dans une poche gazeuse remplie d'air sous faible pression ; injection unipolaire dans un liquide isolant : Pyralène 1500 entre deux membranes AMF 60 de même polarité). La figure 64 illustre un certain nombre de cas possibles.

d) Résultats expérimentaux

α. MICA

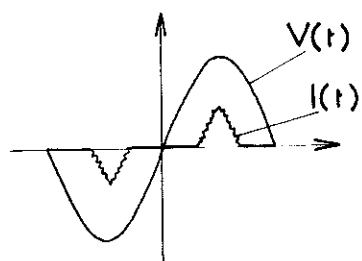
Certaines mesures de capacités et de pertes ont été faites avec un pont de SCHERING TETTEX (mesure en haute tension fréquences : 50, 400, 1000, 2000 Hz) ou avec des ponts d'impédance GENERAL RADIO (1615 A 60 Hz $< f < 10^5$ Hz, ou 1608 A, 60 Hz $< f < 10^4$ Hz). Les mesures de courants transitoires ont été effectuées à l'aide de l'oscilloscope à mémoire TEKTRONIX 547 muni soit du tiroir 1A1, soit du tiroir haute sensibilité 1A7A.

Propriétés du mica : Les feuilles de mica d'épaisseur convenable (10 μ à 30 μ) sont obtenues par clivage de feuilles que l'on trouve dans le commerce. Nous avons vérifié que l'angle de perte du mica ne dépassait pas quelques 10^{-4} entre 50 Hz et 20 kHz (les électrodes consistaient en un dépôt d'or obtenu par évaporation sous vide), que sa constante diélectrique ($\epsilon \sim 6.10^{-11}$ F/m) variait peu ($\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} < 10^{-3}$)

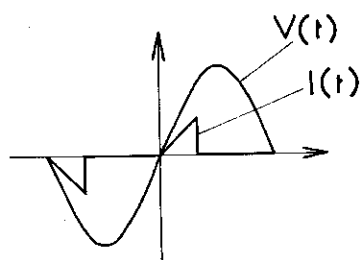
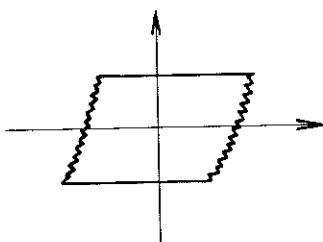
en fonction de la fréquence ($f < 20$ kHz) et du champ alternatif appliqué (jusqu'à 30 V/ μ , 50 Hz). La planéité des feuilles de mica est meilleure que 150-250 Å (limite de résolution du microscope à balayage utilisé pour cette mesure*)

Association mica-pyralène 1460 : Les résultats donnés ci-après ont été obtenus avec la cellule de la figure 58 montée avec deux feuilles de mica d'épaisseur 25 μ séparées par une

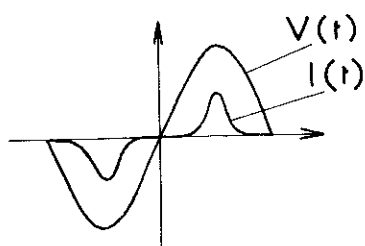
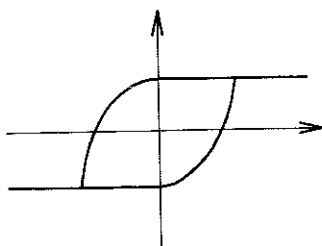
* Mesure effectuée gracieusement au L.E.T.I. (Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Informatique du C.E.A. Grenoble).



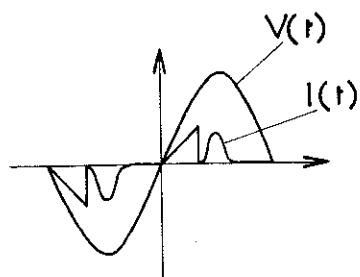
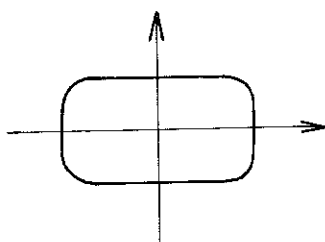
(1) Décharges partielles dans une isolation renfermant de nombreuses vacuoles.



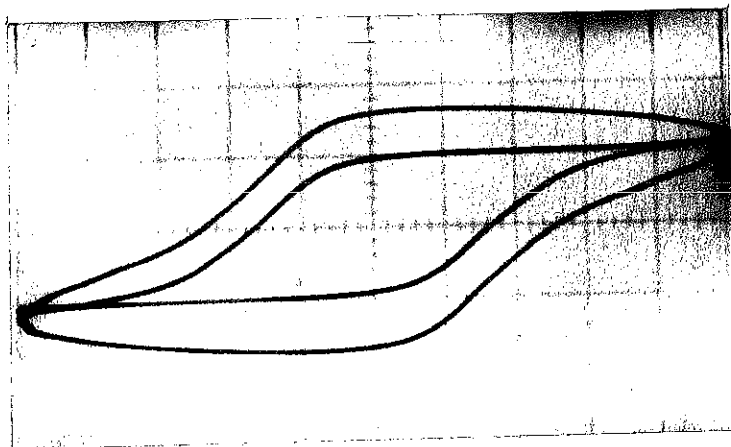
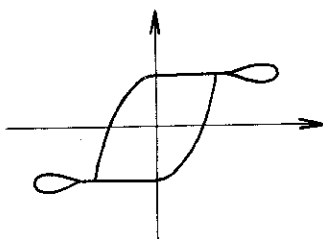
(2) Effet GARTON



(3) Injection unipolaire



(4) GARTON + injection



Condensateur papier-huile de fabrication ancienne
(W.Th - 1950)
 $V_{eff} = 400$ Volts ; 50 Hz.

Fig. 64 : Enregistrements oscillographiques typiques observés avec le Pont de la figure 61.

cale cruciforme d'épaisseur $L = 30\mu$. Le remplissage s'effectue sous vide.

(1) Réponse fréquentielle. L'expérience consiste à tracer le diagramme de capacité complexe $C'' = f(C')$ à fréquence variable et sous basse tension (volts ou dizaines de volts) ; elle est effectuée de façon systématique après montage d'une cellule de mesure, ce qui permet d'apprécier si le remplissage est convenable et d'évaluer la conductibilité initiale du liquide.

La figure 65 montre que l'on obtient un demi-cercle centré sur l'axe des abscisses ; l'accord numérique avec les valeurs des capacités calculées est satisfaisant (l'erreur relative est en général inférieure à 5%). La résistivité initiale du pyralène déduite du diagramme est :

$\rho_{OL} \sim 8 \times 10^9 \Omega \text{cm}$, ce qui donne pour temps de relaxation de la conduction : $\tau_{OL} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ sec}$ et pour valeur du champ antagoniste : $E_a \sim 0,40 \text{ V}/\mu$ ($k \sim 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$) ce qui correspond à une tension : $V_a = E_a L \sim 12 \text{ volts}$. Enfin, compte tenu de la valeur de ρ_{OL} , la tension à laquelle est soumis le liquide croît de : $V_L \sim 0,25 \text{ V}$ à $V_L \sim 0,36 \text{ V}$ (répartition capacitive), lorsque la tension appliquée V augmente de façon suffisante.

(2) Influence de l'amplitude de la tension appliquée pour différentes fréquences : les figures 66 et 67 décrivent les phénomènes ; les pertes décroissent de façon importante lorsque la tension augmente (à fréquence fixe) ou lorsque la fréquence augmente (à tension constante). La photographie N°1 illustre les résultats obtenus avec le Pont D.L.A.. En 50 Hz les pertes non-linéaires apparaissent pour $V \sim 150$ à 200 V_{eff} - ce qui correspond bien à $t_1 \sim T/2$ - ; elles atteignent rapidement une proportion de l'ordre de 10% de $\text{tg} \delta_{\text{tot}}$. À fréquence variable, les pertes décroissent lorsque la fréquence augmente ; à tension constante cependant, $\text{tg} \delta_{N-L}$ décroît avec la fréquence ; par ailleurs, la charge transférée augmente avec la tension ; on peut en conclure que le nombre d'ions augmente avec la tension appliquée (par dissociation).

Sur la figure 68 on a porté t_1 , instant où se produit le pic de courant (cf. photographie n°1) en fonction de

la tension (a) et de la fréquence (b). Des segments de droite de pente $-1/2$ ont été tracés, qualitativement, la relation (III,2) :

$$t_1 = \left(\frac{2L^2}{kV_{\max} \omega} \right)^{1/2}$$

est assez bien suivie en ce qui concerne l'influence de la tension ; en revanche, les variations de fréquence montrent un écart plus important (décroissance plus rapide que $f^{-1/2}$). Si l'on évalue les mobilités d'après l'instant où se produit le pic de courant, on obtient :

$2,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$ en 50 Hz, $3,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$ à 200 Hz et $6,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$ à 500 Hz. Le fait que la charge transférée par cycle décroisse (à tension constante, fig. 69) quand la fréquence augmente, ne semble pas suffisant pour interpréter une telle variation ; la qualité du circuit dérivateur ne semble pas à mettre en doute ; un effet hydrodynamique aurait une contribution plutôt moins importante lorsque la fréquence augmente (158) ; il reste l'hypothèse d'un effet de "fixation" des ions par les parois solides (en basse fréquence, les ions demeurent au voisinage des parois solides beaucoup plus longtemps).

(3) Influence du temps

Pour les fortes tensions (1000 ou 2000 Volts), si l'on réalise promptement l'équilibre du pont, on assiste par la suite à une lente décroissance des pertes totales et de la capacité mesurée ; le rapport des pertes non-linéaires aux pertes totales varie peu ; la diminution de $\text{tg} \delta$ peut être très importante ($\text{tg} \delta$ est divisé par 2 à 3 en quelques dizaines de minutes). On ne peut invoquer une augmentation de la mobilité (provoquée par une diminution de la viscosité entraînée par l'échauffement du liquide), car les pertes non-linéaires diminueraient ; d'autre part, si l'on ramène brutalement la tension à une faible valeur, l'angle de perte obtenu est bien inférieur à sa valeur de départ ; la capacité aussi, est plus petite. Après une longue attente (quelques heures), les valeurs de départ sont sensiblement restaurées : ceci prouve que les porteurs absorbés par l'ensemble des solides soumis au champ ont diffusé au sein du liquide.

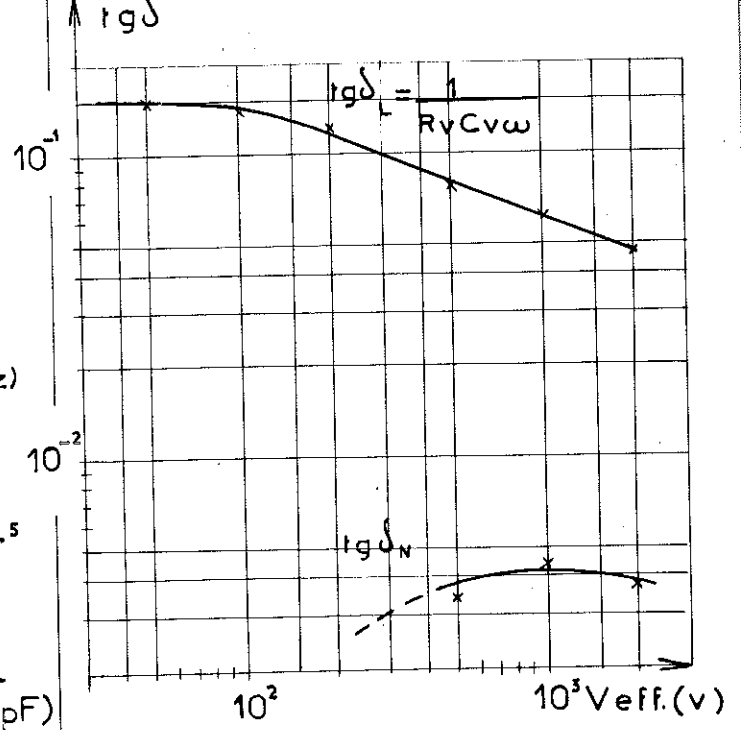
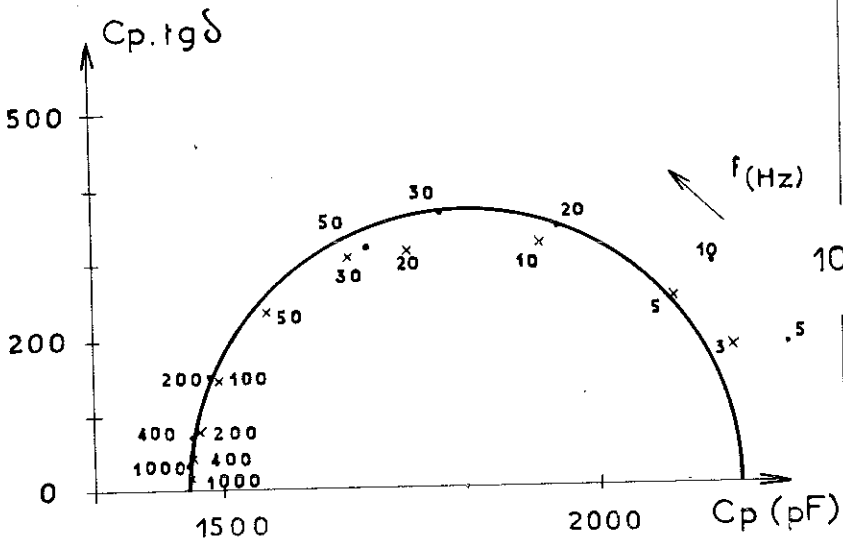


Fig. 65 : Diagramme de capacité complexe de l'association MICA-PYRALENE 1460 (2 x 25 μ MICA ; L = 30 μ Pyralène, deux séries de mesure).

Fig. 66 : MICA - PYRALENE 1460 Influence de la tension appliquée sur les pertes linéaires $tg\delta_L$ et non linéaires ($tg\delta_{n-1}$) (D.L.A. $f = 50 \text{ Hz}$)

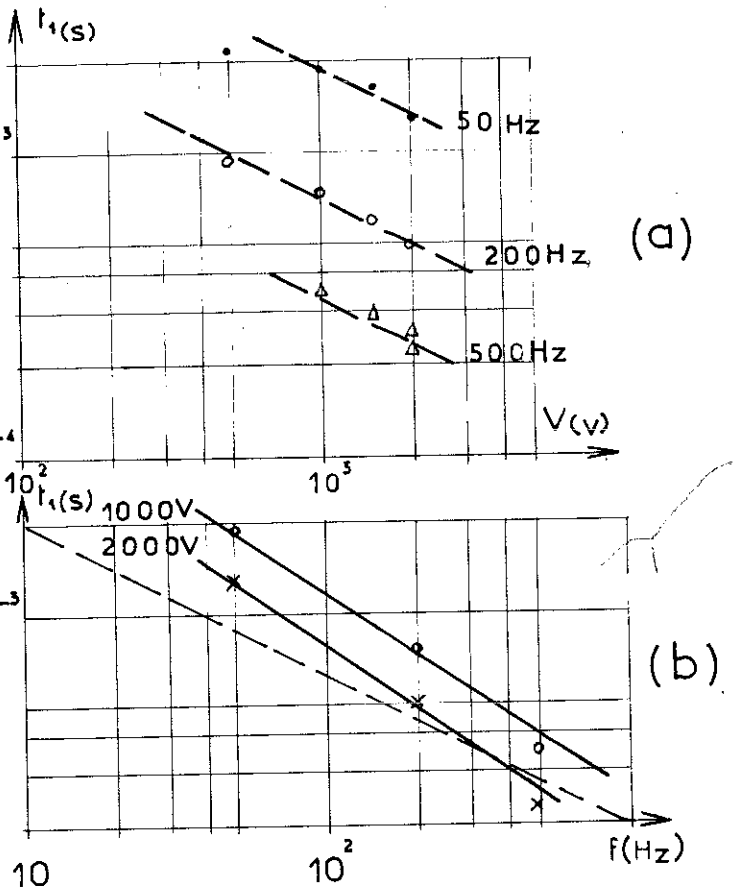
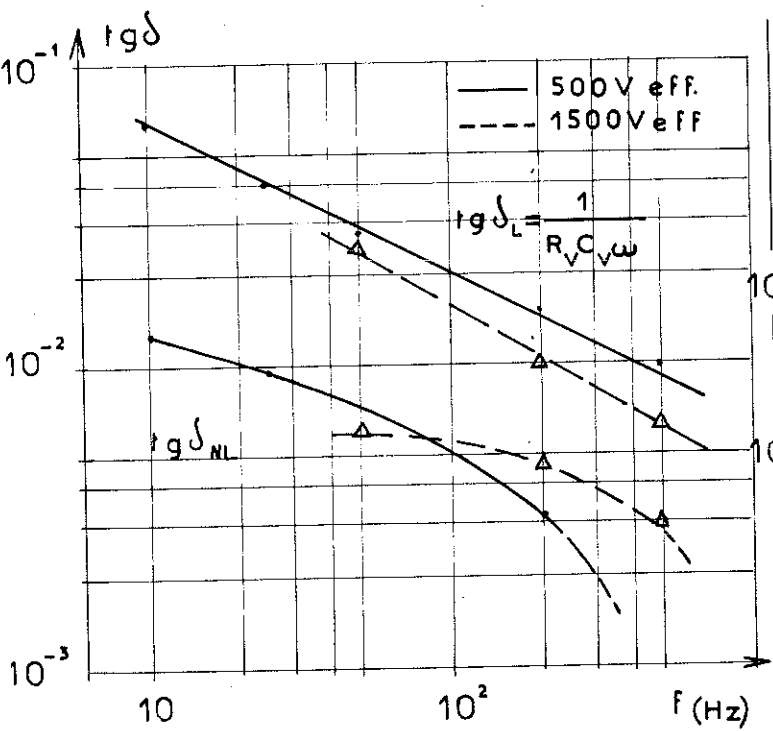


Fig. 67 : MICA PYRALENE 1460 - Influence de la fréquence sur les pertes linéaires ($tg\delta_l$) et non linéaires ($tg\delta_{nL}$)

Fig. 68 : MICA PYRALENE 1460 a) Variation du temps t_1 où se produit le pic de courant en fonction de la tension appliquée. b) Influence de la fréquence.

(4) Influence de la distance

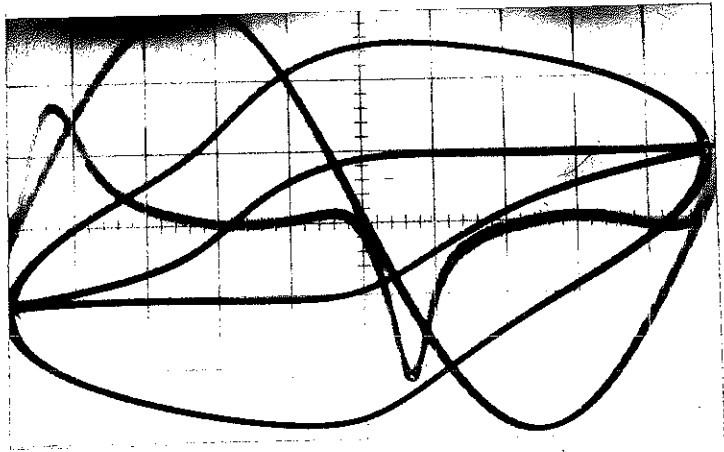
Les expériences précédentes (sous tension alternative forte) n'ont été reprises que qualitativement pour une autre distance ($L = 70 \mu$) ; les conclusions sont similaires. Les temps t_1 sont sensiblement doublés, pour une même valeur de la tension appliquée au liquide, par rapport aux valeurs relevées lorsque $L = 30 \mu$: c'est là l'observation essentielle.

(5) Réponse à un échelon de tension

La figure 70 est relative à un grand nombre d'expériences où des échelons de tension d'amplitude différente ont été appliqués à la cellule de mesure pour $L = 30 \mu$ et $L = 70 \mu$. Les courants $I(t)$ obtenus expérimentalement sous tension constante V sont réduits par rapport à la valeur initiale I_0 , alors que les temps t sont réduits par rapport au temps t_0 obtenu en prolongeant la partie sensiblement linéaire de $I(t)$ relative aux temps courts jusqu'à son intersection avec l'axe des t . Il est remarquable de constater que l'on obtient une courbe unique ; les mobilités déduites des temps t_0 valent 2 à $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ pour les tensions initiales V_{L0} appliquées au liquide inférieures à 500 Volts ; elles augmentent ensuite régulièrement jusqu'à doubler pour $V_{L0} \sim 1200$ Volts. L'allure des courants est en bon accord avec celle qui a été prévue.

Association mica-nitrobenzène

Même si la cellule est remplie avec grand soin, la résistivité du nitrobenzène est toujours trop basse ($\rho_{0L} \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$), et l'on n'observe que des pertes linéaires ; aussi, pour élever suffisamment ρ_L doit-on placer la cellule dans un circuit où le liquide est purifié par électrodialyse. Les pertes non-linéaires sont plus abondantes que dans le cas du pyralène : elles atteignent jusqu'à 25% des pertes totales ; on a vérifié en 50 Hz que l'on obtenait un pic de courant au bout d'un temps t_1 variant sensiblement en $V^{-1/2}$. Des difficultés apparaissent aux fortes tensions, parce que les feuilles de mica se rapprochent (attraction électrostatique).



Photographie N° 1 :

MICA-PYRALENE 1460

Tension appliquée : 2000 Volts

Fréquence : 50 Hz

Pertes totales

Pertes non-linéaires

Courant non-linéaire

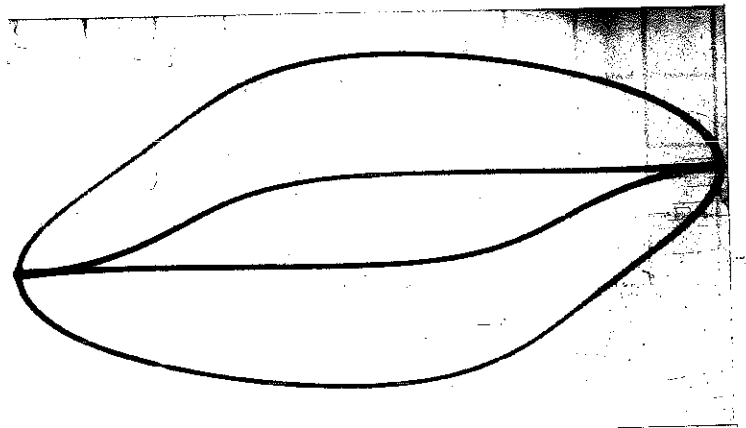
Photographie N° 2 :

FARADITE-PYRALENE 1460

Tension appliquée : 2000 Volts

Fréquence : 50 Hz

Pertes totales et pertes
non-linéaires.



8. FARADITE

Propriétés. Il s'agit d'une céramique à base d'oxyde de titane, de constante diélectrique élevée ($\epsilon \sim 85.10^{-11}$ F/m à 20°C) dont les pertes sont inférieures à 5.10^{-4} jusqu'à 1 MHz (159). Nous avons vérifié que la variation relative de la constante diélectrique demeurait inférieure à 10^{-3} pour les fréquences et les champs électriques utilisés ($f < 10$ kHz ; $E < \text{quelques V}/\mu$).

Association Faradite-Pyralène 1460. On utilise la cellule représentée fig. 59 ; les disques de Faradite ont pour diamètre 75 mm, pour épaisseur 1,5 mm ; ils sont métallisés sur un diamètre de 70 mm ; une cale de mica cruciforme de 30 μ les maintient à distance constante.

(1) Réponse fréquentielle. A partir du diagramme semi-circulaire obtenu (fig. 71), on trouve : pour résistivité initiale du Pyralène : $\rho_{OL} \sim 10^9 \Omega \text{cm}$, d'où $E_a \sim 6 \text{V}/\mu$ et $V_a \sim 180 \text{ V}$.

(2) Etude sous tension alternative sinusoïdale. En 50 Hz (où la plupart des expériences ont été faites), on obtient des résultats comparables à ceux que donne le mica (cf. photographie n°2 et fig. 72). Compte tenu de la géométrie de la cellule, on peut évaluer comme précédemment que l'effet non-linéaire doit se manifester pour $V \sim 500$ à 1000 Volts : c'est effectivement ce que l'on observe. La mobilité calculée d'après l'instant t_1 où a lieu le pic de courant est voisine de $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$. La proportion d'effet non-linéaire est comparable à celle obtenue avec le mica ; les pertes décroissent également en fonction du temps sous tension constante. Le courant non-linéaire se manifeste un peu après le passage à zéro de la tension. Cependant, l'effet n'est pas suffisamment marqué pour conclure que les forces d'adhérence en sont responsables.

Association Faradite-Nitrobenzène. La nécessité d'utiliser un circuit de purification du Nitrobenzène est également impérieuse. L'effet de barrière a tendance à se manifester,

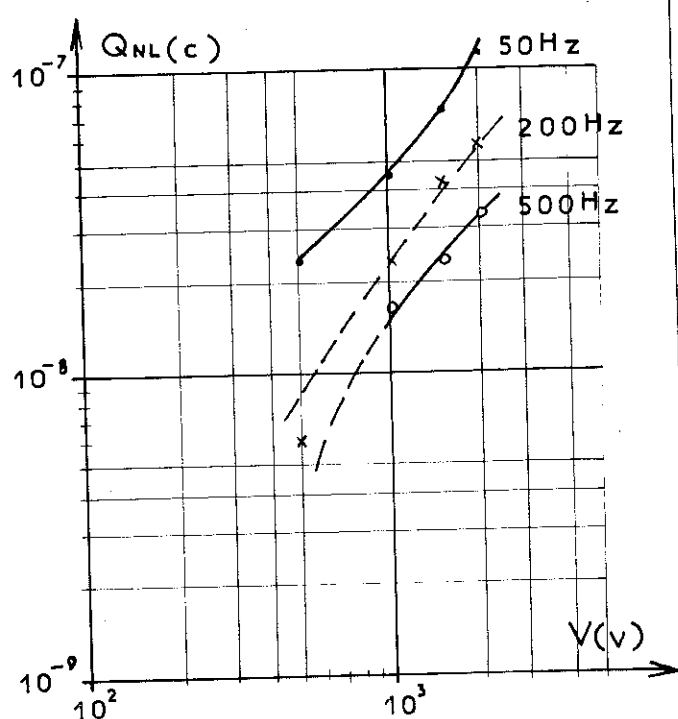


Fig. 69 : MICA PYRALENE 1460 :
Evolution de la quantité de charge transférée par cycle en fonction de l'amplitude et de la fréquence de la tension appliquée.

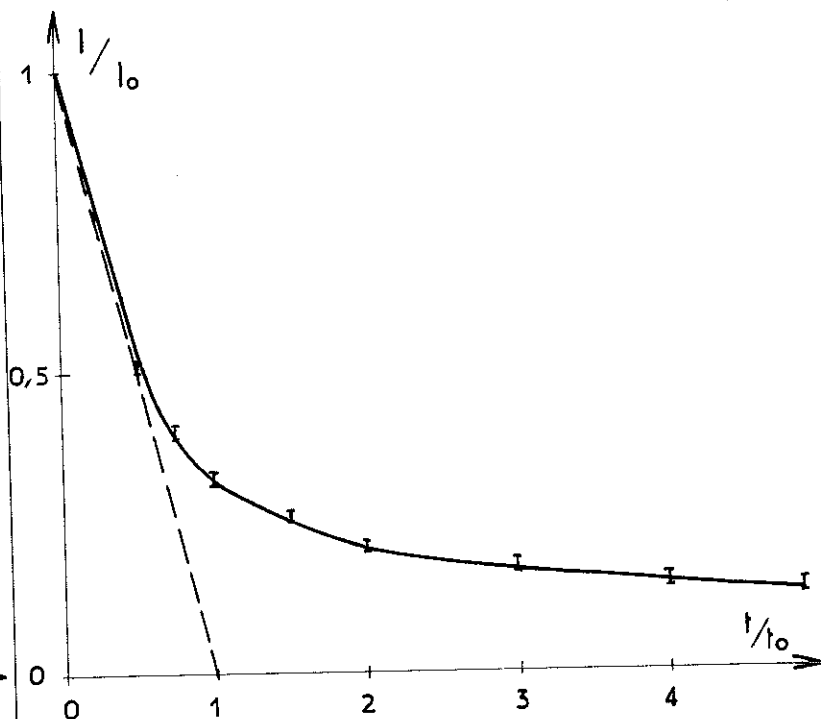


Fig. 70 : MICA PYRALENE 1460 :
Evolution des courants en fonction du temps pour des échelons de tension dont on fait varier l'amplitude ; épaisseur de pyralène 30 μ ; 70 μ

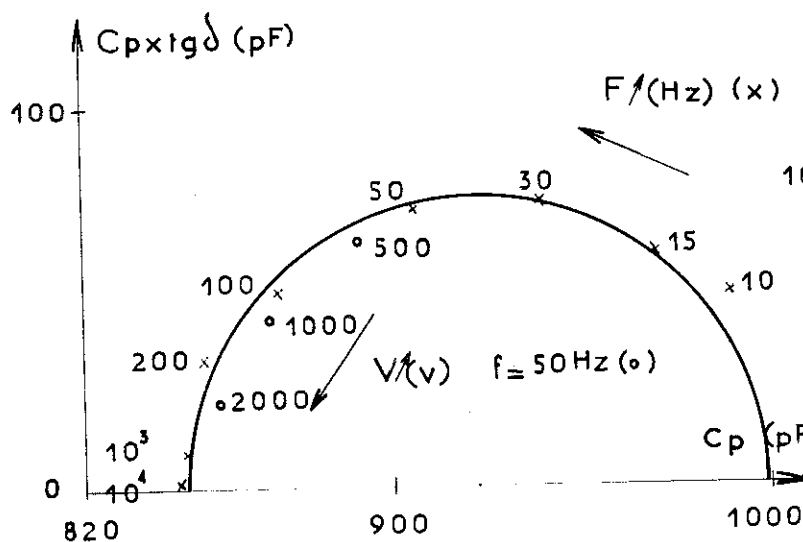


Fig. 71 : Diagramme de capacité complexe de l'association FARADITE - PYRALENE 1460.
(2 x 1,5 mm FARADITE) L = 30 μ PYRALENE

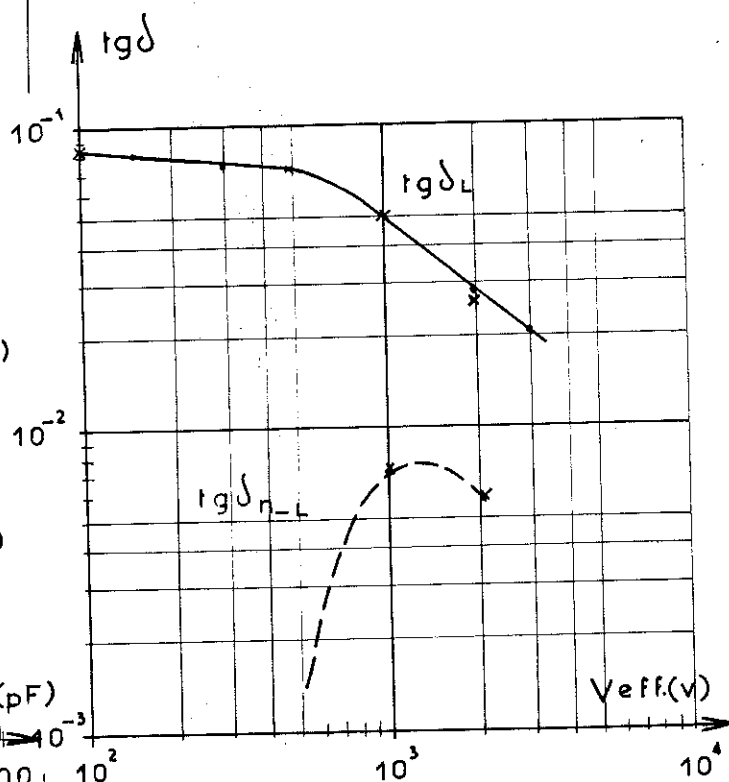


Fig. 72 : FARADITE PYRALENE 1460
Influence de la tension appliquée sur les pertes linéaires ($tg \delta_L$) et non linéaires ($tg \delta_{nL}$)
 $f = 50 \text{ Hz}$

mais avec différents disques de Paradite un effet d'injection apparaît lorsque la tension est augmentée (probablement dû à une pollution de ces diques).

γ. TERPHANE

Pour étudier de façon commode et précise le mécanisme de formation de couches d'ions au voisinage des parois isolantes, et celui de leur transfert d'une paroi à l'autre lorsque la tension est retournée, nous avons procédé de la façon suivante : l'épaisseur de liquide a été augmentée (centaines de microns) ; le liquide choisi (Pyrallène 1500) est visqueux : la mobilité des ions y est faible ; il est maintenu par recyclage à une résistivité très élevée ($\sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$). Pour faciliter la circulation du liquide, on opère sans cale en utilisant la cellule représentée fig. 61 : le matériau isolant choisi est le terphane ou mylar, (il s'agit de téréphtalate de polyéthylène, résine polyester linéaire : $\epsilon_r = 3$; $\text{tg} \delta = 3 \cdot 10^{-3}$ à 50 Hz), parce que ses propriétés mécaniques (élasticité, résistance à l'attraction électrostatique) sont satisfaisantes lorsqu'il est employé en feuilles minces (10 μ) ; pour l'étude ici envisagée, les phénomènes d'absorption sont très certainement négligeables.

(1) Réponse à des créneaux et rampes de tension

La fig. 73 représente les variations du courant en fonction du temps (la représentation est la même que celle employée précédemment fig. 70) ; la photographie n°3 donne un exemple des courbes obtenues pour $L = 0,4 \text{ mm}$ avec deux conductibilités initiales différentes (le nombre C vaut respectivement 2×10^{-2} et 4×10^{-2}) ; on trouve pour mobilité $k \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ (à 30% près) pour $100 \text{ Volts} < V < 1000 \text{ Volts}$. La forme des courants obtenus indique que la cinétique de dissociation est très lente dans le Pyrallène 1500, comme on pouvait s'y attendre. Dans ces conditions, il est possible d'illustrer certains calculs faits dans le paragraphe II de ce chapitre : en particulier, l'allure des courants obtenus lorsque la cellule est soumise à des rampes de tension est voisine de celle qui a été prévue (fig. 50) ; le courant

passe par un maximum, mais au lieu de décroître ensuite de façon abrupte jusqu'à une valeur constante, il présente une décroissance assez lente dans les conditions expérimentales étudiées (pentes A : de 30 V/sec à 150 V/sec ; temps d'observation : 3 à 10 fois le temps où se produit le pic). Le temps où le pic se produit varie bien comme $A^{-1/2}$, et l'on retrouve la même valeur de mobilité ($\sim 10^{-5}$ cm²/V.sec) que plus haut (créneau de tension). En conclusion, il est possible par ces deux méthodes de balayer la majeure partie des ions initialement présents dans le liquide en un temps voisin du temps de transit : ces ions se trouvent alors bloqués au voisinage des parois isolantes. Pour étudier les mécanismes de migration de ces couches unipolaires d'une paroi à l'autre, deux méthodes paraissent particulièrement bien adaptées : la première consisterait à employer une tension en forme de dents de scie, la deuxième, une tension en forme de créneaux alternativement positifs et négatifs ; c'est cette dernière qui a été employée.

(2) Créneaux alternés

Rappelons le principe de la méthode : le premier créneau, de durée et d'amplitude ajustables, a pour but de provoquer la séparation des charges que contient le liquide, et leur accumulation en couches unipolaires au voisinage des parois isolantes ; le deuxième créneau, dont l'amplitude et la largeur ne sont pas nécessairement identiques à celles du créneau qui l'a précédé, sert à étudier la migration des couches.

Pour $C \lesssim 0,1$, après retournement de la tension, on effectue les observations suivantes : le courant présente un pic I_1 à un instant t_1 ; I_1 varie de façon approximativement linéaire avec V, alors que t_1 varie sensiblement en $1/V$ (cf. figure 74) ; cependant, on note que $t_1 < t_0/2$ (t_0 : temps de transit sous tension constante d'une paroi à l'autre), ce qui est manifeste sur la photographie n°4. Nous avons montré précédemment que le pic de courant pour une seule couche, ou pour deux couches en l'absence de recombinaison devait se produire pour $t = t_0$ si $C \ll 1$; si C augmente $(t_1/t_0) \rightarrow 0,8$ (comme pour l'injection unipolaire).

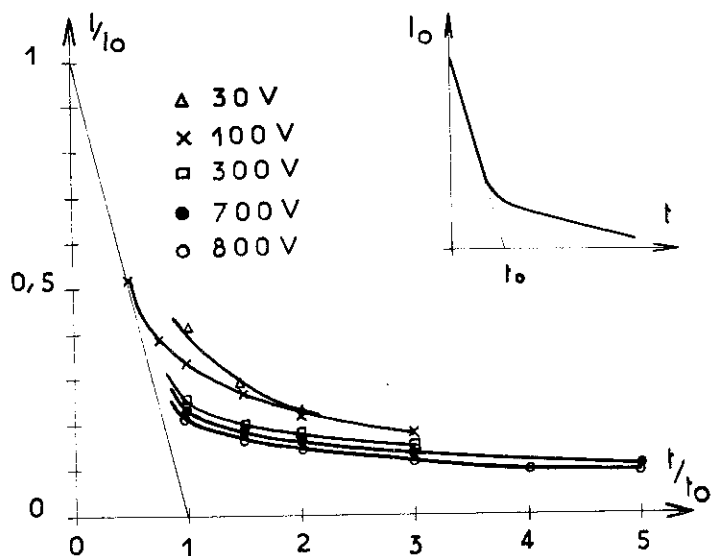
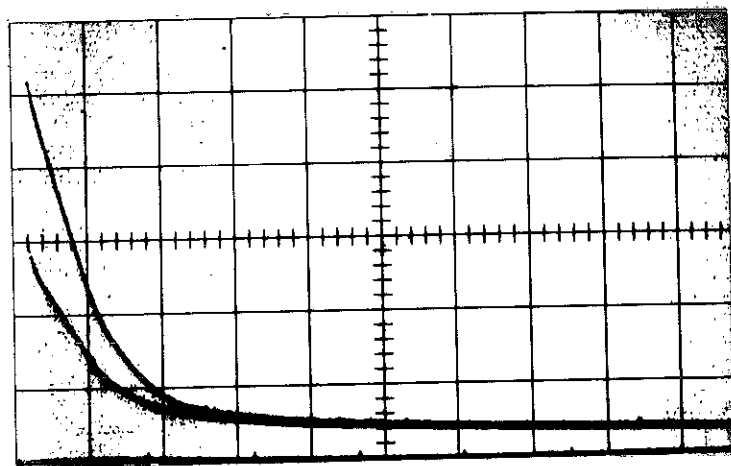
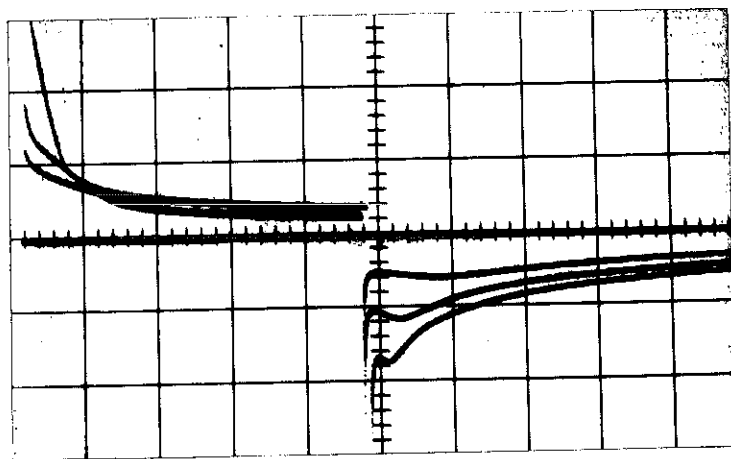


Fig. 73 : TERPHANE - PYRALENE 1500
Réponse à des créneaux
de tension ($L = 0,4$ mm).



Photographie N° 3 : TERPHANE-
PYRALENE 1500.
($L = 0,4$ mm) $V = 700$ Volts -
Réponse à un créneau de tension
pour deux valeurs différentes
de la résistivité initiale.
 $I = 20$ nA/cm ; $t = 0,1$ sec/cm.)



Photographie N° 4 : TERPHANE-PYRALENE 1500
Créneaux alternés
d'amplitude : 100, 200,
400 Volts ($I = 10$ nA/cm
 $t = 0,5$ sec/cm).

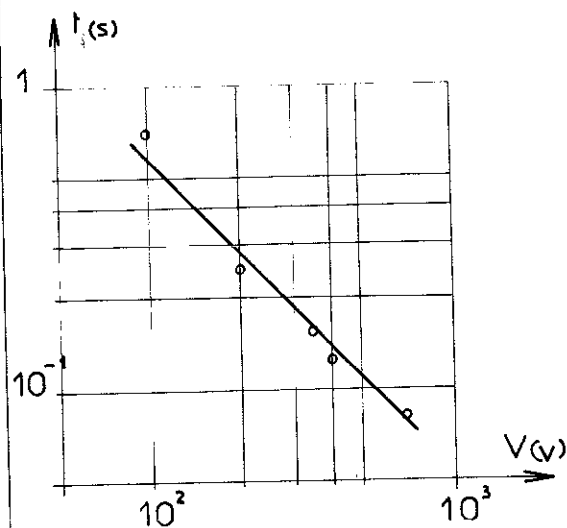


Fig. 74 : TERPHANE-PYRALENE
1500.
Créneaux alternés :
temps au bout
duquel se produit
le pic de courant.

Si l'on opère avec des C plus élevés - soit en utilisant un liquide plus conducteur, soit en faisant succéder à un créneau d'amplitude donnée un créneau de polarité opposée mais de plus faible amplitude, on constate que les temps t_1 diminuent. Les expériences faites dans ce sens, ont montré que : $0,36 t_0 \lesssim t_1 \lesssim 0,5 t_0$, pour $0,02 < C < 0,6$; la plus petite valeur expérimentale de t_1/t_0 se rapprochant de 0,4, on en conclut que le pic de courant se produit lorsque les couches *se croisent*, donc sensiblement lorsqu'elles ont parcouru $L/2$: il y aurait alors recombinaison des porteurs entraînant une modification à la loi $j(t)$ (décroissance du courant après rencontre des fronts). Une autre hypothèse est à envisager : il se produit une instabilité hydrodynamique dont la conséquence est une augmentation de la mobilité apparente des ions (mobilité hydrodynamique). Notre cas se rapproche beaucoup de celui de l'injection bipolaire en régime transitoire ; on sait dans ce cas que la tension critique n'excède pas quelques dizaines de volts pour $C \sim 10^2$; on sait également qu'avec un nombre C 10 fois plus petit, cette tension devrait atteindre quelques centaines de Volts. Donc, la possibilité d'instabilité E.H.D. existe, cependant, il a été prouvé que pour les tensions faibles et les petits interstices, la contribution du mouvement du liquide au transfert de charges n'était pas très grande (21) ; en particulier, la mobilité apparente n'est certainement pas doublée pour les tensions et les nombres C considérés.

Remarques :

Les courbes de courant que l'on relève résultent toujours de la superposition des deux phénomènes : migration des couches et balayage des ions qui se créent en volume par dissociation. On peut étudier l'évolution de l'allure des courbes de courant en prépolarisant plus ou moins longtemps (1er créneau) avant de renverser la tension : lorsque $C \ll 1$, l'allure de $I(t)$ ne change pratiquement pas si l'on retourne la tension après avoir prépolarisé le liquide pendant un temps allant jusqu'à $5 t_0$.

2°) Etude des phénomènes d'absorption des ions du liquide par les isolants solides.

Nous nous proposons de préciser les conditions dans lesquelles il y a disparition des ions du liquide par absorption dans le solide, selon la nature de celui-ci et celle du liquide ; nous étudierons aussi le comportement de divers types d'ions. Parmi les isolants solides, c'est le polypropylène qui servira de base à ce travail, mais on considérera également d'autres solides tels que téflon, terphane par exemple. Quant au papier pour condensateur, nous en parlerons essentiellement dans le § suivant parce qu'il s'est révélé fort peu absorbant, et que son étude s'est avérée bien plus commode sur des condensateurs de type industriel que sur des "modèles" tels que ceux que nous avons employé précédemment (fig. 58). Nous avons utilisé de façon pratiquement exclusive des cellules telles que celle de la figure 60, particulièrement bien adaptées pour l'étude de divers liquides.

a) Etude du polypropylène en présence de divers liquides.

α) Mise en évidence de la purification ionique du liquide. Représentation par un diagramme de capacité complexe.

Le polypropylène est un absorbeur remarquable : une expérience particulièrement démonstrative consiste à appliquer une tension alternative d'amplitude constante (en 50 Hz par exemple) à du nitrobenzène emprisonné entre feuilles de polypropylène (ou à un condensateur au polypropylène imprégné de nitrobenzène) ; $\tan \delta$ évolue dans le temps, et cette évolution traduit une épuration ionique progressive du liquide ; cet effet est tellement intense que la purification démarre et se poursuit, même si le liquide, avant la mise sous tension est si conducteur que le champ $E_a = q_0 L/\epsilon$ dépasse de plusieurs ordres de grandeur le champ réellement existant.

On peut décrire le phénomène de façon particulière-
 ment frappante en utilisant la représentation $C'' = f(C')$
 (parties réelles et imaginaires de la capacité globale),
 mais où le paramètre n'est plus la *fréquence* (à tension
 fixe) mais *l'amplitude de la tension sinusoïdale* (à fréquence
 fixe) ; on obtient un diagramme pratiquement semi-circulaire
 qui est parcouru de droite à gauche quand on accroît la
 tension V (cf. figure 75). En effet, si la conductibilité
 du liquide décroît lorsque V croît, les pertes totales
 (liquide et solide en série) croissent puis décroissent parce
 que se trouvent en série le liquide (de "résistance" variable)
 et le solide (de capacité constante) ; si V est très faible
 et le liquide très conducteur (ou la fréquence suffisamment
 basse), on obtient la capacité du solide en série avec un
 conducteur (le liquide) ; donc une grande capacité et un
 petit angle de pertes. Lorsque V augmente, C' décroît sans
 cesse, C'' croît passe par un maximum, puis décroît : ainsi,
 $\text{tg} \delta$ peut passer par un maximum mais l'interprétation est
 tout autre de celle que donne GARTON comme nous l'avons vu
 précédemment (§ II, p. 93). Aux fortes tensions, $\text{tg} \delta$ est
 faible et C' tend vers la valeur limite C_∞ correspondant au
 liquide isolant en série avec le solide. Si l'on opère à
 fréquence f plus élevée, l'effet de V demeure le même (il y
 a purification ionique du liquide), mais le point de départ
 se trouve plus à gauche sur le demi-cercle ; si la fréquence
 est assez élevée, l'angle de perte total ne cesse de décroître
 lorsque V croît.

La figure 75 montre que l'on obtient un demi-
 cercle unique si l'on opère à fréquence variable sous faible
 tension ou à tension variable ; à fréquence constante, dans
 ce dernier cas, chaque point porté sur le diagramme est
 obtenu au bout d'un temps plus ou moins long nécessaire à
 l'établissement de l'équilibre. Nous avons vérifié que les
 pertes étaient essentiellement linéaires tant que la résisti-
 vité du liquide n'excédait pas une certaine valeur ; aussi,
 la plupart de ces expériences ont-elles été faites avec le
 Pont de SCHERING.

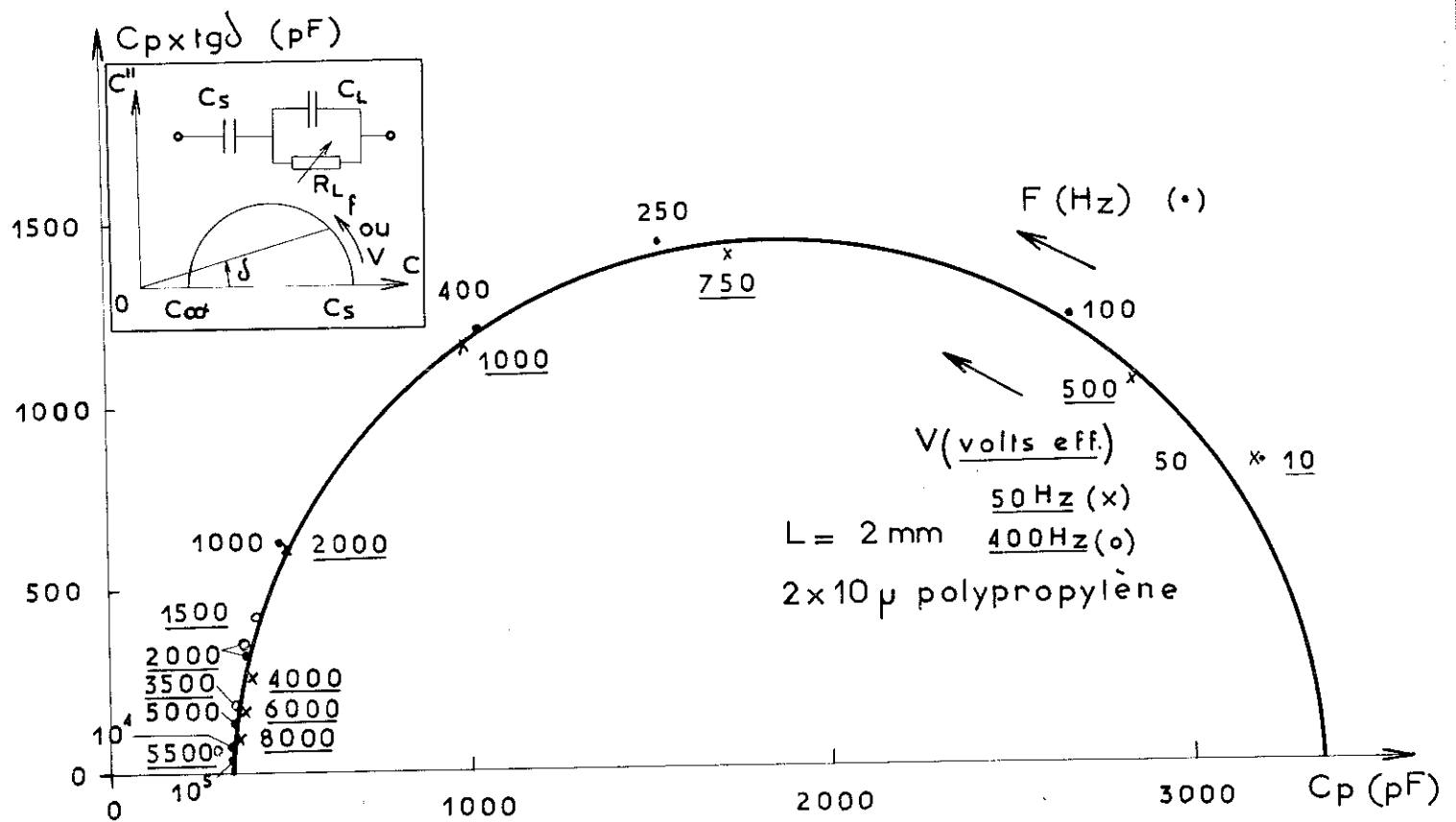


Fig. 75 : Diagramme de capacité complexe. On obtient le même arc de cercle si l'on opère sous faible tension, à fréquence variable, ou à fréquence constante (50 Hz, 400 Hz) mais sous tension variable.

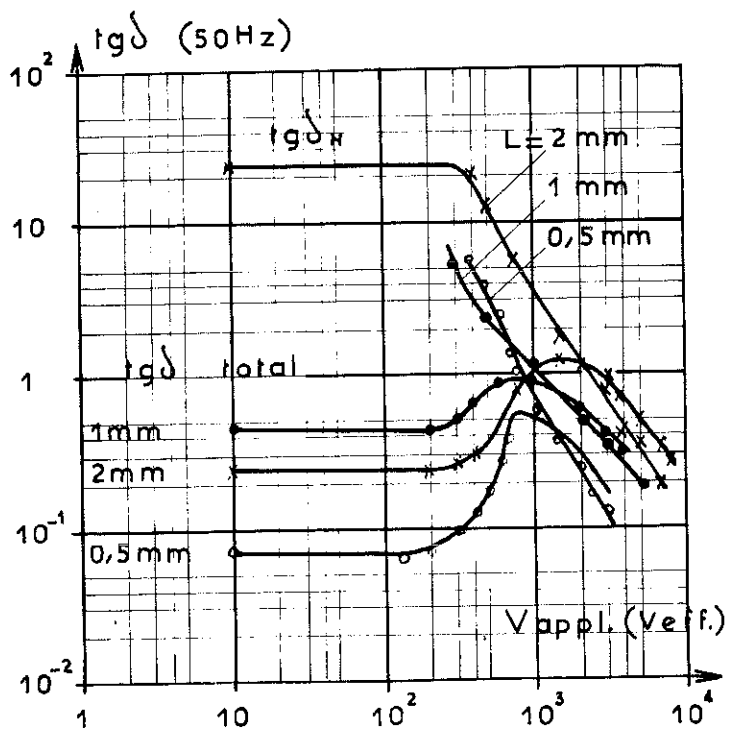


Fig. 76 : Pertes totales et pertes du liquide, en fonction de la tension appliquée (d'après les résultats de la figure 75).

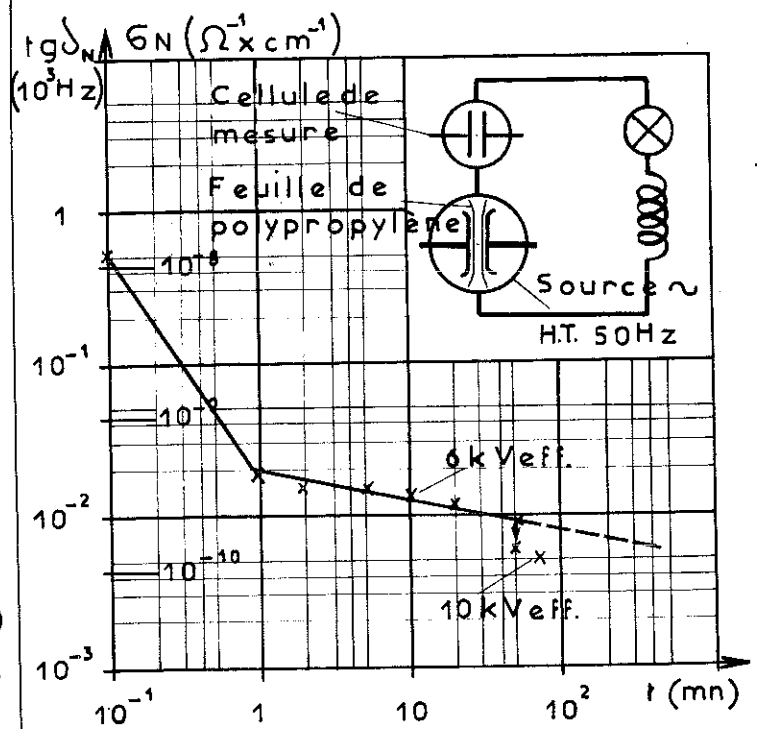


Fig. 77 : Epuration dynamique du nitrobenzène à l'aide de feuilles de polypropylène de $2 \times 10 \mu$ sous tension alternative de 6 kV :

Dans l'exemple donné, la résistivité de départ du nitrobenzène est $\rho_{OL} \sim 4 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ (à titre indicatif, il correspondrait à cette valeur un champ $E_a \sim 3 \text{ MV/cm}$) ; sa résistivité finale, lorsque la tension est assez élevée peut atteindre et même dépasser $10^{10} \Omega \text{cm}$; la figure 76 montre l'évolution de $\text{tg} \delta$ global et de la conductibilité du liquide en fonction de la tension appliquée (pour différents interstices de liquide).

Enfin, on peut prouver de façon irréfutable qu'il y a épuration ionique du liquide en faisant circuler ce dernier, et en mesurant les pertes qu'il présente dans une cellule à électrodes métalliques placée en aval de la cellule "de purification" munie de feuilles de polypropylène, et soumise à une haute tension alternative ; là également, la résistivité du liquide peut dépasser $10^{10} \Omega \text{cm}$ après quelques dizaines de minutes d'application de la tension (le circuit d'épuration dynamique du nitrobenzène contient plusieurs dizaines de cm^3 de nitrobenzène) (fig. 77).

Remarques

1°) Dans la cellule renfermant les feuilles de polypropylène, la résistivité du nitrobenzène est calculée en supposant que les pertes du polypropylène demeurent négligeables, sous haute tension ; ceci n'est pas exact (nous le montrerons ultérieurement), le polymère ayant "absorbé" des ions, présente des pertes importantes, dont la contribution n'est pas négligeable dans l'angle de pertes global ; aussi, les valeurs de résistivités du liquide sont-elles des valeurs par défaut.

2°) On peut mettre en évidence que le liquide pénètre dans le polymère qu'il peut même dans certains cas, complètement traverser (même sur des épaisseurs de plusieurs dizaines de microns) par effet électroosmotique.

3) Etude de la cinétique de purification ionique

Elle a été étudiée de façon systématique dans le nitrobenzène dans lequel il a été dissout un sel (comme le picrate d'ammonium qui y est pratiquement totalement dissocié aux concentrations employées) ; d'autres types de sels

ont également été essayés (perchlorate de tétrabutylammonium, complexe phénantroline, par exemple) soit dans le nitrobenzène, soit dans d'autres liquides (dans les pyralènes, on a dissout HCL également).

Nous ne relaterons en détail que les expériences relatives au Nitrobenzène dans lequel on a dissout du picrate d'ammonium.

Tension alternative sinusoïdale

La figure 78 indique comment évolue la conductibilité d'une solution à 10^{-4} mole/l de picrate d'ammonium dans le nitrobenzène lorsque la cellule d'étude est maintenue sous tension alternative constante (on notera qu'avec une pareille concentration, en 50 Hz, à l'instant initial, si l'on applique 2000 Volts à la cellule, la chute de tension dans le liquide n'est que 8 volts environ). Pendant quelques minutes, l'équilibre que l'on a réalisé au pont de SCHERING au départ n'est pratiquement pas perturbé, ce qui indique que la conductibilité du liquide évolue relativement peu ; puis, en l'espace de quelques minutes, une évolution extrêmement rapide se produit, le phénomène est quelque peu difficile à suivre avec précision au pont : la résistivité augmente de plus de deux ordres de grandeur ; l'évolution est ensuite plus lente. Si l'on opère en fréquence plus élevée (400 Hz), l'épuration ionique du liquide se fait en un temps 10 fois plus petit environ. Pour donner une idée du "rendement" avec lequel s'opère cette épuration, si l'on électrolyse le liquide avec un courant continu comparable au courant moyen qui sert à charger le polypropylène, le temps d'électrolyse serait 10 à 20 fois plus petit.

Le tracé des spectres de transmission optique du liquide permet de constater la disparition du picrate d'ammonium (figure 79) puis sa réapparition progressive lorsque la tension est supprimée : la concentration est évaluée par comparaison à des spectres étalons (160) (l'appareil utilisé est un spectrophotomètre BECKMAN, type DK 2A). La figure 80 permet de constater que la conductibilité σ (déduite des mesures de $\tan \delta$ sous basse tension) et la concentration c en picrate réapparu suivent deux courbes sensiblement parallèles.

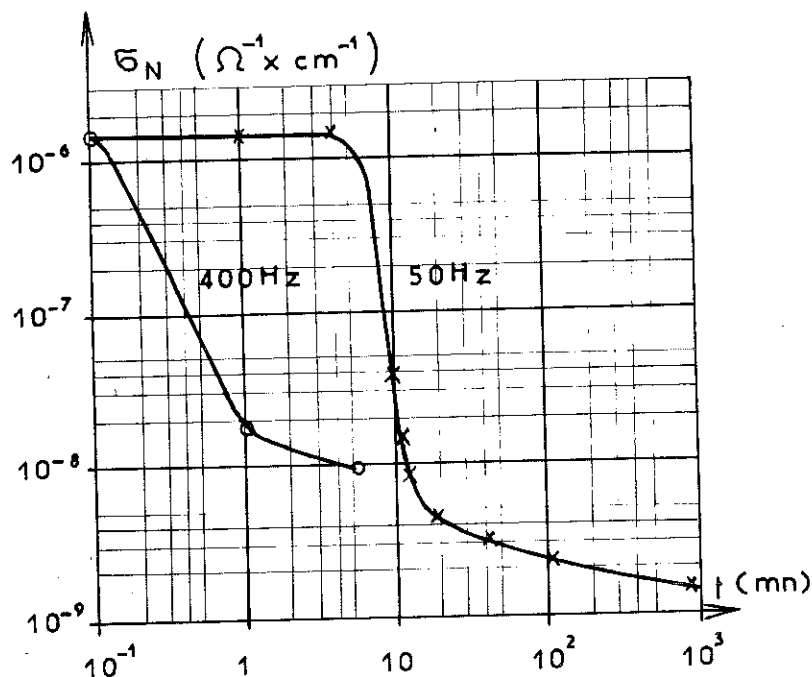


Fig. 78 : Evolution de la conductibilité du nitrobenzène en fonction du temps (cellule sous tension alternative constante : 2000 V ; 400 Hz et 50 Hz.)

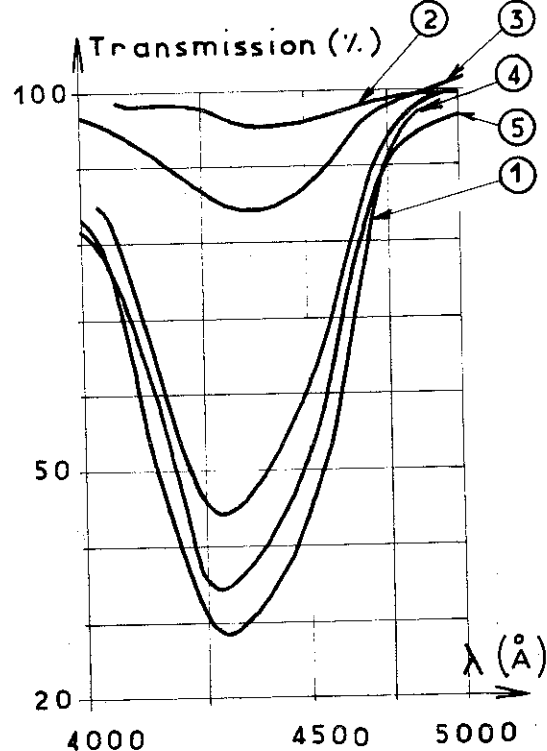


Fig. 79 : Spectre de transmission optique.
(1) solution de $\text{PiNH}_4 10^{-4}$ mole/l dans le nitrobenzène.
(2) Après 15 h sous tension alternative de 2000 V
(3)(4)(5) : respectivement 15h, 5 jours, 11 j, après suppression de la tension.

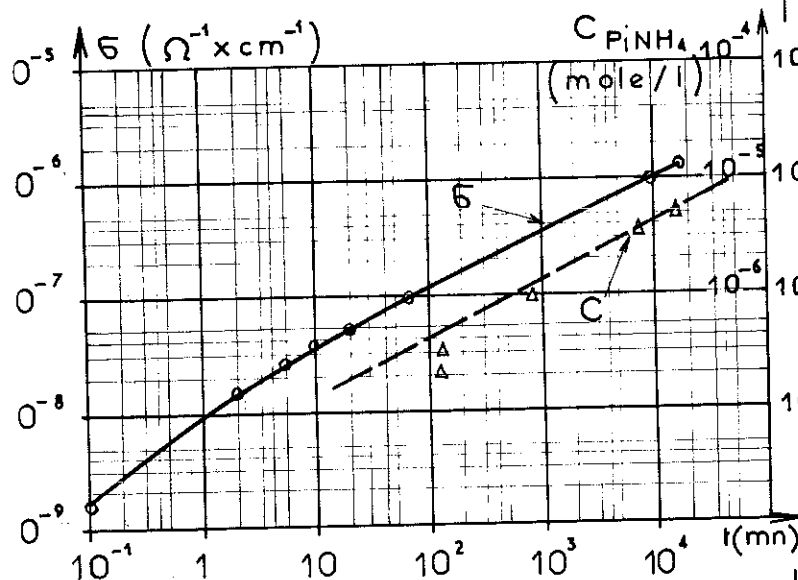


Fig. 80 : Evolution de la conductibilité du nitrobenzène, et de la concentration en PiNH_4 après suppression de la tension.

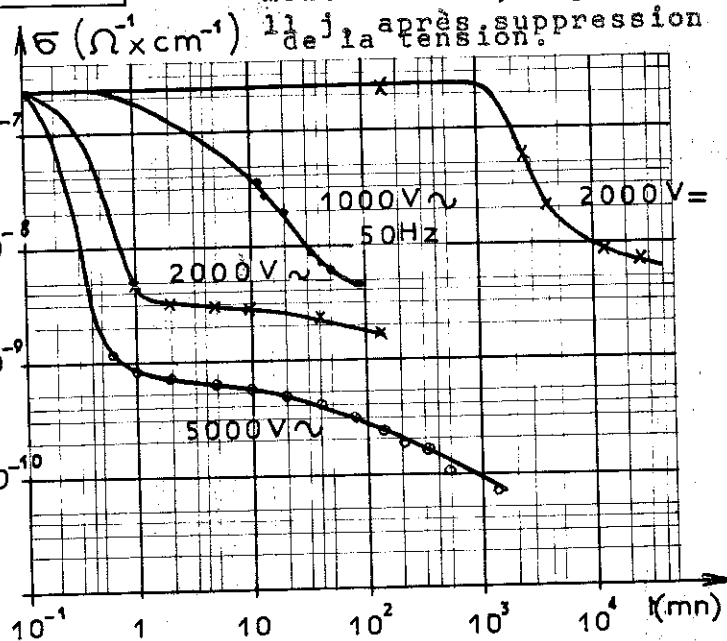


Fig. 81 : Epuration ionique, entre feuilles de polypropylène, d'une solution de $\text{PiNH}_4 10^{-5}$ mole/l dans le nitrobenzène. 1°/ sous tension alternative constante (1000, 2000, 5000 V) 2°/ sous tension continue constante (2000V)

Nous avons par ailleurs montré que la désionisation du liquide était d'autant plus rapide que :

- la tension était plus grande ($1000 \text{ Volts} < V < 5000 \text{ Volts}$)
- la distance était plus faible ($0,5 \text{ mm} < L < 2 \text{ mm}$)
- la concentration ionique initiale était plus basse ($10^{-6} \text{ mole/l} < C_0 < 10^{-4} \text{ mole/l}$).

La figure 81 montre l'évolution de la conductibilité du liquide contenant initialement 10^{-5} mole/l de Pi NH_4 lorsque la cellule est soumise à des tensions alternatives d'amplitude variable.

Tension continue

Cette expérience est également très démonstrative : on applique une tension continue de 2000 Volts à la cellule ; le liquide renferme initialement du picrate d'ammonium en concentration égale à 10^{-5} mole/l ; sa conductibilité est évaluée en mesurant de temps à autre les pertes sous basse tension alternative. Au départ, la tension dans le liquide est probablement bien inférieure au *millivolt*, donc bien plus petite que la tension thermique. Cependant, on constate qu'au bout de quelques dizaines d'heures, les pertes commencent à évoluer : la conductibilité du liquide et la concentration en picrate baissent considérablement (cf. figure 81).

γ) Conséquence : modification des propriétés électriques du polypropylène.

Les propriétés originelles du polypropylène sont remarquables (162), en particulier son champ disruptif est très élevé (il nous est arrivé maintes fois de lui appliquer plus de $100 V_{\text{eff}}/\mu$) ; ses autres caractéristiques diélectriques sont : $\epsilon = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ F/m}$; $\text{tg} \delta < 2 \cdot 10^{-4}$ (jusqu'à 1 MHz) ; $\rho \gtrsim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$. Nous avons généralement employé du polypropylène métallisé ; le métal évaporé sous vide est du zinc. Lorsque le liquide conducteur a pénétré dans le polypropylène, les pertes du polymère augmentent considérablement (cf. figure 82). Nous opérons de la manière suivante : la cellule, remplie de liquide plus ou moins conducteur, est soumise à une tension alternative pendant un temps qui permette une désionisation assez avancée du liquide ; celui-ci est alors remplacé

par du mercure, et les mesures sont faites sur les seules feuilles de polypropylène. Jusqu'à 10 kHz environ, $\text{tg}\delta$ décroît avec la fréquence, ce qui fait penser à des pertes par conduction, mais la pente de $\text{tg}\delta(f)$ en coordonnées logarithmiques est bien différente de -1 ; on peut également penser que les dipôles du liquide emprisonné dans le polymère (et les dipôles des impuretés qu'il contient) auront de grandes difficultés à se retourner dans le champ alternatif, d'où des pertes dipolaires importantes.

Il serait intéressant de connaître la mobilité des ions dans le polypropylène ; la mobilité des ions Iode dans le polyéthylène est de l'ordre de $10^{-10} - 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$ (163). ZICHY (164) fait remarquer qu'en extrapolant jusqu'à 10^8 poises, ce qui d'après lui est une assez bonne estimation de la viscosité des polymères amorphes - on peut obtenir à partir des résultats relatifs aux hydrocarbures liquides donnés par ADAMCZEWSKI (1), un ordre de grandeur de la mobilité des ions dans les polymères, soit 10^{-13} à $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$. Nous avons pensé apprécier la mobilité des ions dans le polypropylène de la façon suivante : si l'on transfère toutes les charges initialement présentes dans le liquide à l'intérieur du polymère, la conductibilité de ce dernier deviendra, si les charges sont uniformément réparties : $\sigma_p = 2k_p q_0 L/L_p$ (les lettres avec l'indice p se rapportent au polymère). On obtient σ_p à partir de $\text{tg}\delta_p$ (fig. 82), en supposant que le polymère conducteur se comporte grossièrement comme un circuit R-C ; comme on connaît la charge volumique q_0 dans le liquide avant application de la tension, on obtient : $2k_p \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$, valeur bien supérieure à celle déduite de la loi de WALDEN par ZICHY. Sous tension continue, le courant varie de façon sensiblement linéaire avec la tension pour les faibles tensions, plus rapidement pour les tensions élevées ; les mobilités appréciées par ces mesures sous tension continue sont plus faibles ($\sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$). La courbe de pertes en fonction de la fréquence se déplace vers les fortes valeurs lorsque le liquide utilisé est plus conducteur (fig. 82). En revanche, si le nitrobenzène est très pur (la cellule est alors placée dans un circuit de purification dynamique), les pertes totales sont de l'ordre

de 10^{-3} (pour $f = 50$ Hz et au-delà). Par ailleurs, on constate que la capacité des feuilles de polypropylène imbibé de liquide conducteur augmente de façon sensible (jusqu'à 20%). Une telle augmentation de la capacité et de l'angle de pertes des feuilles de polymère, permet d'interpréter la déformation des diagrammes C'' (C') lorsque diminue l'interstice de liquide de 2 mm à quelques dizaines de microns (fig. 83), ou lorsqu'on opère avec un liquide très conducteur. Enfin, la rigidité diélectrique du polypropylène est notablement abaissée après absorption de liquide conducteur.

8) Comportement du polypropylène en présence de différents liquides.

Liquides fortement polaires

Liquides non auto-ionisés. En plus du nitrobenzène, quelques essais ont été effectués (essentiellement sur des enroulements de condensateurs de type industriel) sur du carbonate de propylène ($\epsilon_r \sim 70$) et sur des mélanges pyralène-nitrobenzène et pyralène 1500-carbonate de propylène ; avec de tels mélanges, on peut obtenir une faible viscosité ($\eta < 10$ cp) et une forte permittivité (ajustable entre les valeurs de chacun des constituants). L'effet de purification se manifeste de façon intense dans tous les cas.

Liquides auto-ionisés. On a choisi d'essayer deux très bons solvants particulièrement difficiles à désioniser : l'éthanol ($\epsilon_r = 23$), dont la résistivité limite est $4 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ (à 25°C), et l'acétonitrile ($\epsilon_r = 36$), très faiblement dissociée (sa résistivité entre membranes dépasse $10^{12} \Omega \text{cm}$) mais extrêmement sensible à la pollution (elle s'hydrolyse facilement).

En 50 Hz, la résistivité de l'éthanol est portée de $10^7 \Omega \text{cm}$ à $10^9 \Omega \text{cm}$, celle de l'acétonitrile de $2,5 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ à $6 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ (la pureté chimique initiale de ces deux produits n'était pas exceptionnelle).

Liquides faiblement polaires

De nombreux essais ont été effectués avec du Pyralène

(Pyralène 1460 en général) rendu volontairement conducteur par adjonction d'un sel d'ammonium : la résistivité peut être abaissée jusqu'à quelques $10^7 \Omega\text{cm}$. Sous tension alternative, la résistivité peut être ramenée au-dessus de $10^{10} \Omega\text{cm}$. Si la résistivité initiale vaut $4 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$, la valeur finale (après 15 heures sous tension) n'excède pas $1,5 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$. Ainsi, lorsqu'on part d'une résistivité assez élevée, le gain n'est pas spectaculaire. Avec un corps de structure très particulière, il s'agit d'un cristal liquide nématique : la méthoxybenzylidène - butyl-aniline (MBBA) - les phénomènes d'absorption se manifestent très faiblement (on ne gagne qu'un facteur 3 sur une résistivité initiale de $5 \times 10^8 \Omega\text{cm}$).

b) Etude de quelques isolants organiques en présence de différents liquides.

Notre but n'est pas de rechercher ici quel est le "meilleur" absorbeur d'ions mais de montrer la généralité du phénomène. Aussi, un certain nombre de résultats ont-ils été rassemblés (figure 85) ; tous ces essais ont été pratiqués avec du nitrobenzène distillé (sur des épaisseurs de liquide comparables) : les écarts sur les conductibilités initiales sont dus à d'infimes traces d'impuretés. Aux deux extrêmes, on trouve le papier (le moins "absorbeur"), le polypropylène (le plus "absorbeur") ; pour ce dernier, on constate que l'on obtient des résultats très différents, d'une part selon la pureté initiale du liquide, et la propreté de la cellule de mesure, d'autre part selon le procédé de fabrication (cf. la courbe relative à un polypropylène de fabrication allemande réputé "non absorbeur" de Pyralène.)

Pour analyser les pertes dans les différents cas envisagés, il a été nécessaire de réduire les interstices de liquide ; on s'est heurté aux difficultés dues à l'attraction électrostatique des feuilles, mais qualitativement, on peut dire que le pourcentage des pertes non-linéaires est d'autant moins élevé que l'isolant est moins absorbeur ; c'est particulièrement net dans le cas du papier. Dans le cas du papier, l'inversion du courant se produit avant que la

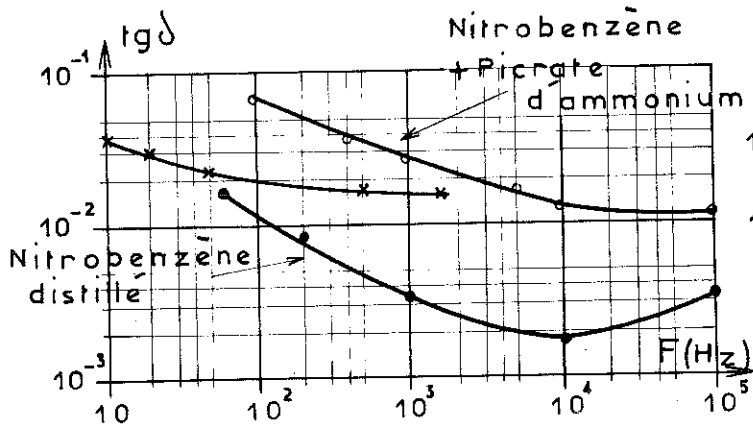


Fig. 82 : Evolution avec la fréquence des pertes de feuilles de polypropylène de 10μ , ayant absorbé du nitrobenzène plus ou moins conducteur (sous tension alternative).

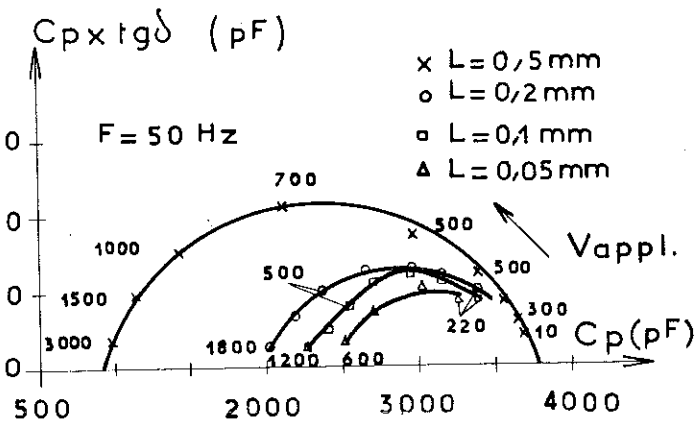


Fig. 83 : Diagramme de capacité complexe (nitrobenzène-polypropylène $2 \times 10\mu$) montrant la déformation progressive des $1/2$ cercles lorsque l'interstice de liquide diminue.

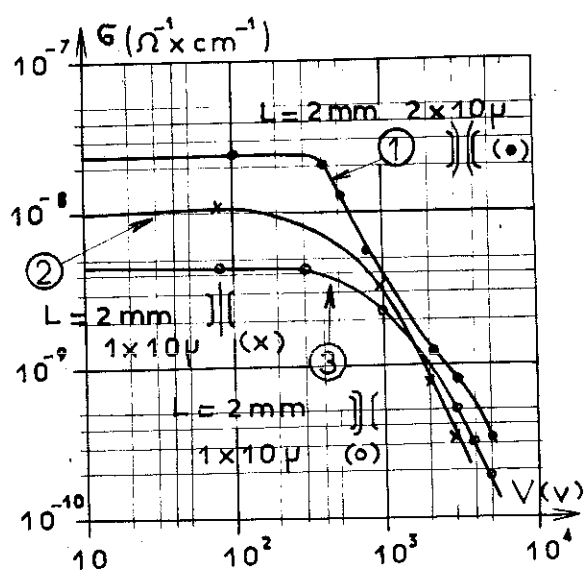


Fig. 84 : Conductibilité du nitrobenzène en fonction de la tension alternative

- (1) les deux électrodes sont recouvertes de polypropylène
- (2) une seule électrode est recouverte de polypropylène
- (3) les deux électrodes sont nues

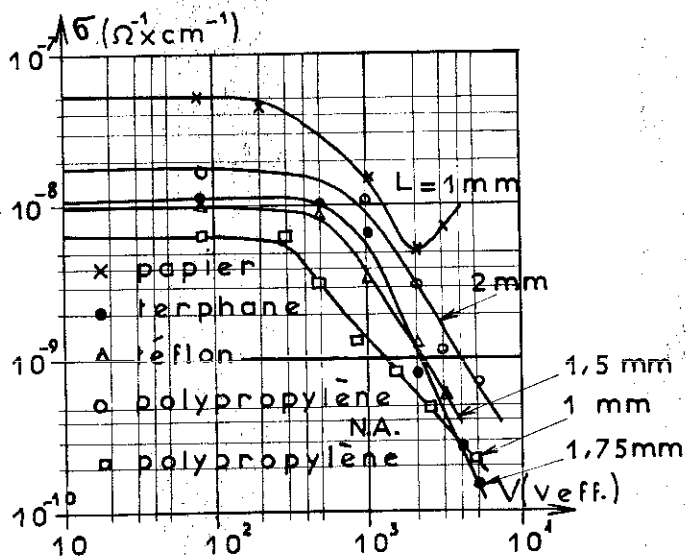


Fig. 85 : Conductibilité du nitrobenzène sous tension alternative, en présence de divers isolants organiques : Papier ($2 \times 8 \mu$, $d = 1,2$) - Terphane ($2 \times 9 \mu$) - Teflon ($2 \times 9,5 \mu$) Polypropylène peu absorbant ($2 \times 10 \mu$) - Polypropylène métallisé ($2 \times 10 \mu$).

tension ne se renverse ; selon les conditions expérimentales, on observe avec certains polymères l'inversion du courant après le renversement de la tension (comme si les ions sortaient avec difficulté du polymère).

Remarque : Cas où le liquide entre en contact avec une électrode métallique.

Ce cas se présente effectivement dans un condensateur où les couches de papier (et/ou de polypropylène) alternent avec des feuilles d'aluminium : celles-ci sont donc en contact avec l'imprégnant, ce qui pourrait donner lieu à des phénomènes d'injection susceptibles de contrecarrer l'effet de purification. En fait, en utilisant des feuilles d'étain comme électrodes, que l'une ou les deux électrodes entrent en contact avec le liquide, l'effet de purification est toujours fortement marqué, comme le montre la figure 84, même lorsque l'épaisseur de liquide est petite (0,2 mm).

IV - ETUDE DE CONDENSATEURS IMPREGNES DE LIQUIDES DE HAUTE PERMITTIVITE.

Les essais ont porté sur des enroulements dont la capacité après imprégnation était comprise entre 0,1 μF et 2 μF ; les bobinages nous ont été gracieusement fournis par les Papeteries BOLLORE. Les résultats ici résumés ont été publiés par ailleurs (165) (166) (156).

1. Condensateurs au papier

On a essentiellement utilisé du papier VOLTAM (densité $d = 0,8$; épaisseur 12 μ) ; l'enroulement est constitué de deux couches de papier disposées entre électrodes d'aluminium (épaisseur 5 μ) ; la largeur du papier est de quelques centimètres, la longueur de quelques mètres. Le séchage du papier se fait sous vide ($\sim 10^{-1}$ Torr) à 110°C, pendant 24 heures au moins (l'angle de pertes du condensateur séché avant imprégnation est voisin de 10^{-3} à 50 Hz et augmente peu avec la fréquence jusqu'à 10^4 Hz). L'imprégnation

est faite sous vide, à température ambiante : le liquide désionisé provient directement de la cellule d'électrodialyse, où la résistivité sous tension continue entre membranes dépasse $10^{12} \Omega \times \text{cm}$ (30 kV sur 1 cm).

a) Influence de la tension alternative sur la capacité et l'angle de pertes.

L'imprégnation au nitrobenzène ($\epsilon_r \sim 36$) permet de doubler la capacité par rapport au Pyralène ($\epsilon_r \sim 6$) ; les pertes à la tension de service étant généralement voisines de 7×10^{-3} (fréquence : 50 Hz ; papier de densité $d = 0,8$). L'évolution des pertes et de la capacité en fonction de l'amplitude de la tension appliquée est illustrée par la figure 86 (pour deux températures différentes) : au delà d'une tension limite, pertes et capacité demeurent constantes. Lorsque l'on insère le condensateur dans un circuit où le liquide est désionisé par électrodialyse, l'effet de tension disparaît : les pertes résiduelles que l'on mesure sont faibles et constantes ; leur valeur est voisine de la valeur finale obtenue précédemment, parce que les ions du liquide ont été presque totalement éliminés. Au contraire, si l'on ajoute des quantités croissantes d'un sel totalement dissocié dans le nitrobenzène, la variation de $\text{tg} \delta$ se manifeste pour des tensions de plus en plus élevées.

b) Influence de la fréquence(en basse tension) et de la densité du papier.

Les mesures faites en basse tension à fréquence variable (fig. 87) sont en bon accord avec le modèle de l'association-série : liquide-cellulose pure ($\epsilon_r \sim 6,3$). Les variations avec la température θ s'expliquent par le fait que la permittivité de la cellulose augmente quand θ augmente, alors que celle du nitrobenzène diminue ($\epsilon_r = 22,7$ à $\theta = 110^\circ\text{C}$). Pour une densité de papier $d = 0,8$, la constante diélectrique moyenne du condensateur vaut 11 avec du nitrobenzène, 12 avec du carbonate de propylène ($\epsilon_r \sim 70$). Si l'imprégnant est le nitrobenzène, on obtient une permittivité moyenne égale à 8 avec du papier de densité 1,2 ; on obtient 18 avec du papier de densité 0,57.

c) Influence de la température

L'angle de perte présente un *minimum étalé* entre 60°C et 100°C pour des champs moyens entre 10 V/ μ et 20 V/ μ (figure 88) ; la présence d'un minimum de $\text{tg}\delta$ bien connue dans le cas des condensateurs au papier imprégné de Pyralène, apparaît comme un fait général, comme le suggère d'ailleurs la théorie de GARTON : on doit pouvoir abaisser ce minimum en choisissant un imprégnant adéquat (variation de la permittivité et de la viscosité avec la température).

d) Choix de l'imprégnant

Le comportement satisfaisant du nitrobenzène est à attribuer au fait qu'il est finalement assez peu affecté par son contact avec le papier : sur le plan chimique, il ne semble pas qu'il y ait formation de composés nouveaux, fortement ionisables ; si sa teneur en eau augmente, elle joue fort peu sur la conductibilité ; enfin, s'il dissout certains électrolytes que renferme le papier sous forme de traces, la densité ionique reste suffisamment faible, même lorsqu'on accroît la température ; en effet, l'augmentation de la fluidité (donc de la mobilité) avec la température doit provoquer une diminution de $\text{tg}\delta$.

Le comportement du carbonate de propylène semble assez voisin de celui du nitrobenzène, quoique les pertes soient supérieures. En revanche, l'acétonitrile, extrêmement intéressante a priori à cause de sa forte permittivité (36) et de sa faible viscosité (0,3 cp) se comporte de manière tout-à-fait différente : au simple contact du papier, la résistivité diminue de façon extraordinaire ($\rho \lesssim 10^6 \Omega\text{cm}$) alors que celle du nitrobenzène est vingt à cent fois supérieure ; l'effet de tension ne se manifeste pas, et il est même *impossible* d'obtenir une amélioration quelconque par *recyclage du liquide dans un circuit de désionisation*. L'extrême sensibilité à l'hydrolyse de l'acétonitrile (qui conduit à la formation d'acétate d'ammonium très conducteur) est probablement responsable de ce comportement.

Des essais de longue durée avec le nitrobenzène (plusieurs milliers d'heures) ont montré que seuls conservaient des caractéristiques électriques acceptables, les

papiers de densité > 1 .

e) Analyse des pertes

Dans le cas du papier imprégné de nitrobenzène, on constate que les pertes évoluent très peu dans le temps et de façon extrêmement lente. D'autre part, si l'on baisse rapidement la tension de mesure, on retrouve *aussitôt* une valeur très proche de l'angle de perte initial. L'analyse des pertes prouve que les effets non-linéaires sont très importants : dans certains cas, *la partie non-linéaire des pertes entre pour plus de la moitié* dans les pertes globales. Ce fait est absolument général dans le cas du papier car de très anciens condensateurs à l'huile minérale présentent le même *comportement*. Ainsi, on constate de façon surprenante que c'est avec le papier que l'on s'approche le plus de l'effet de barrière pur ; en effet, lorsque la tension V croît, les pertes totales baissent (jusqu'à une valeur limite qui dépend des pertes de la cellulose), les pertes non-linéaires décroissent toujours, la charge transférée augmente jusqu'à une valeur *constante* à laquelle correspond un champ antagoniste E_a constant ; l'instant de la période où le courant dû à la migration des couches chargées apparaît, doit correspondre à un champ nul dans le liquide (si l'on néglige toute force d'attraction des ions par le papier) : cet instant précède celui où la tension s'annule (cf. photographie n°5). A titre d'exemple, l'amplitude de la tension à laquelle se produit l'inversion du courant est 60 Volts pour un condensateur comprenant deux couches de papier de densité 0,8 imprégné de nitrobenzène ; les épaisseurs moyennes de liquide et de cellulose pure sont égales, et de l'ordre de 10μ pour ce condensateur (ces valeurs sont déduites des diagrammes de capacité à fréquence variable ; elles sont en accord avec les chiffres que l'on obtient directement : la densité de la cellulose pure étant 1,53, elle n'occupe que la moitié de l'épaisseur d'un papier sec de densité 0,8). D'après (III,15), la densité de charge superficielle est :

$$\sigma = V \frac{\epsilon_s}{L_s} \sim 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ C/m}^2 ; \text{ le champ antagoniste}$$

(cf. III,16) vaut alors : $E_a = 0,9 \text{ V}/\mu$. La charge volumique correspondante est : $q_0 = \sigma/L = 38 \text{ C/m}^3$, ce qui donne pour

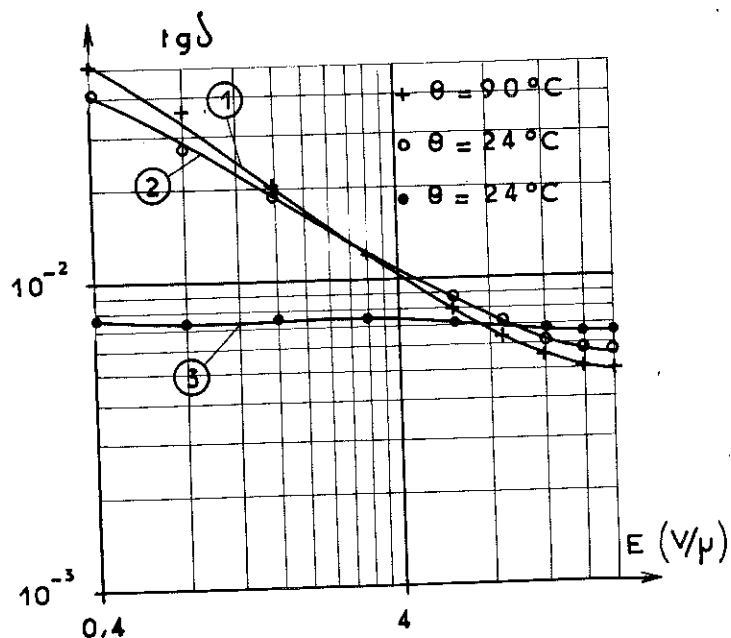


Fig. 86 : Influence de la tension ($f = 50 \text{ Hz}$) sur les pertes d'un condensateur au papier VOLTAM ($2 \times 12 \mu$), densité 0,8 imprégné de nitrobenzène. Courbes (1) et (2) - Courbe (3) : même condensateur introduit dans un circuit de désionisation.

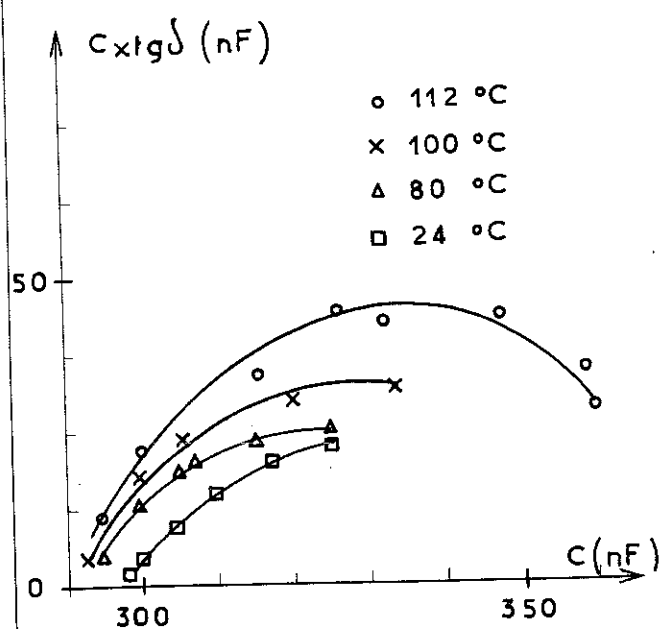


Fig. 87 : Diagramme de capacité à différentes températures (papier VOLTAM, $2 \times 12 \mu$; densité 0,8, imprégné de nitrobenzène).

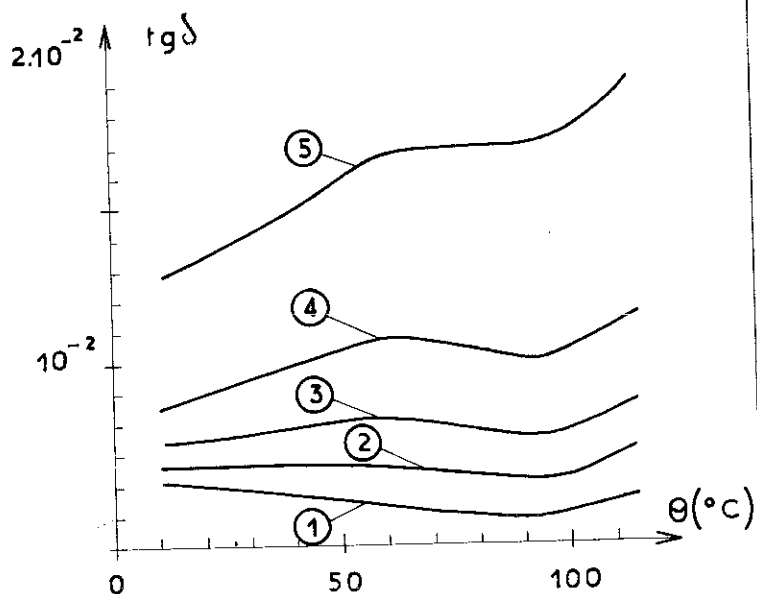


Fig. 88 : Influence de la température sur les pertes d'un condensateur au papier VOLTAM ($2 \times 12 \mu$), densité 0,8, imprégné de nitrobenzène (50 Hz).

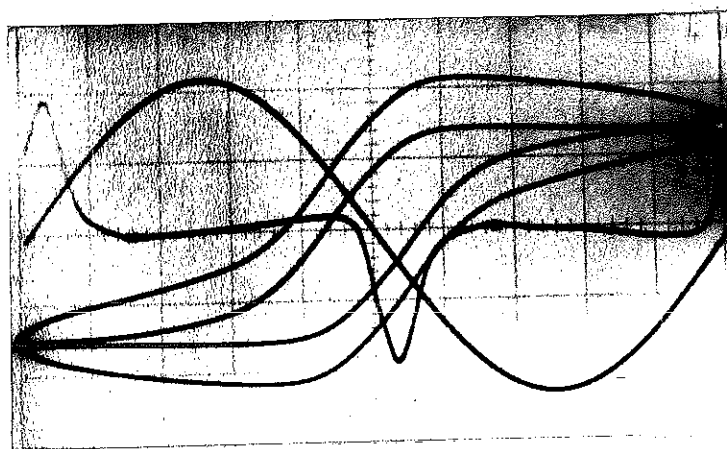


Photo N°5 : Condensateur au papier VOLTAM ($2 \times 12 \mu$), densité 0,8, imprégné de nitrobenzène. Pertes totales et pertes non-linéaires ; tension appliquée ($400 \text{ V}_{\text{eff}}$), et courant non-linéaire.

résistivité du liquide : $\rho_0 = 1/2kq_0 = 8.10^7 \Omega\text{cm}$ (avec $2k = 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$), valeur tout-à-fait comparable à celle que l'on déduit des mesures de pertes sous faible tension et fréquence variable (ce qui prouve que les phénomènes d'absorption sont relativement faibles). Lorsque la tension appliquée passe par son maximum, on peut estimer - compte tenu des pertes de la cellulose - que la résistivité du liquide dépasse $10^{11} \Omega\text{cm}$.

Lorsque la fréquence f augmente, la formule (III,1) déduite de la théorie de GARTON, prévoit une augmentation des pertes comme $f^{1/2}$. L'expérience au contraire, montre qu'entre 20 Hz et 400 Hz, les pertes *totales* sous tension constante (400 Volts) *décroissent* lorsque la fréquence augmente ; la partie non-linéaire des pertes augmente, mais *moins rapidement* que $f^{1/2}$. La charge transférée est sensiblement constante.

f) Comportement sous échelon de tension

Pour un échelon de tension de 400 Volts, la tension initiale dans le liquide est $V_{OL} = 34$ Volts pour le condensateur précédemment considéré. Le nombre C_0 est donc, compte tenu de la valeur obtenue pour q_0 (38 C/m^3), $C_0 \approx 0,3$; le nombre C_0 est suffisamment faible pour que les ions soient plaqués sur les parois au bout d'un temps assez voisin du temps de transit sous champ homogène, soit : $t_0 \approx 0,2 \text{ ms}$.

L'expérience montre que le courant décroît d'abord très rapidement, puis plus lentement par la suite (selon une loi $I = At^{-n}$, avec $n \approx 0,7$). La résistance apparente du condensateur augmente donc très fortement pendant la charge : après un temps de charge d'une seconde, la résistivité apparente du diélectrique composite est $10^{12} \Omega\text{cm}$; elle dépasse $10^{15} \Omega\text{cm}$ après quelques heures. Ce courant lent de charge peut provenir de l'absorption lente d'une partie des ions par le papier ; il peut également provenir de la dissociation progressive d'impuretés contenues dans le liquide ; de plus, les phénomènes de charge spatiale et de diffusion peuvent jouer un rôle non négligeable. Enfin, lors de la décharge du condensateur sur une résistance, la charge emmagasinée est sensiblement récupérée en totalité.

2. Condensateurs au polypropylène

Les enroulements de polypropylène seul imprégnés de nitrobenzène permettent un gain de capacité de 5% par rapport au pyralène ; les pertes sont très faibles (quelques millièmes en 50 Hz) étant donné la faible épaisseur de liquide ($< 1 \mu$). Elles *décroissent sans cesse dans le temps*, et les *effets non-linéaires sont très petits* (quelques centièmes des pertes globales tout-au-plus) ; elles décroissent quand la fréquence augmente de façon sensiblement linéaire. Enfin, les pertes ne font que croître lorsque la température augmente : ceci paraît très normal, les mobilités ioniques croissant de façon notable (surtout dans le polypropylène (167) dont la "viscosité" baisse fortement) ; l'effet de barrière demeure négligeable.

V - DISCUSSION ET CONCLUSIONS DU CHAPITRE III

Le phénomène d'"absorption" d'ions par les solides isolants apparaît comme *très général* ; il se manifeste très peu pour des solides minéraux (tels que le mica ou la faredite), de façon plus importante pour le papier, et de manière remarquable pour des corps comme le polypropylène, le téflon ou le terphane. Ainsi, les ions positifs et négatifs du liquide, au lieu d'être bloqués *séparément* sur les parois opposées, sont entraînés *simultanément* dans la structure de l'isolant, que la tension soit alternative ou continue ; par conséquent, l'effet électrostatique (champ antagoniste) de ces ions ne joue pas ; en même temps, le liquide pénètre dans le solide. Il est connu que les polymères peuvent absorber des liquides, en quantité notable. Le polypropylène est un absorbeur remarquable (168) (169) ; les raisons profondes de ce comportement sont liées à sa cristallinité (170). Notons que dans certains cas au contraire, on cherche à minimiser le gonflement des films pour des raisons mécaniques (pour les câbles par exemple) ; DEVINS et REED (171) ont récemment présenté un travail sur ce sujet (l'oxyde de

polyphénylène, le polysulfone par exemple gonflent peu). C'est donc dans cette propension que possède le polypropylène à dissoudre certains liquides qu'il faut rechercher l'origine du mécanisme que nous avons appelé "absorption" d'ions. En effet, pour passer d'un milieu de permittivité 36 (comme le nitrobenzène) à un milieu de permittivité 2, les ions auront à vaincre une barrière de potentiel au moins égale à 1eV ; une telle barrière paraît difficile à surmonter, mais elle disparaît si le liquide peut pénétrer dans le polymère. C'est probablement pour des raisons analogues qu'il est difficile, sinon impossible, d'injecter des ions à partir d'une membrane électrodialytique dans un liquide non polaire. Remarquons que le phénomène "s'entretient" bien puisque dès qu'un ion pénètre dans le polymère, il entraîne avec lui des molécules de liquide par un phénomène de couplage électroosmotique, bien connu dans le cas de membranes semi-perméables.

En revanche, ce qui est moins aisé à interpréter, c'est la simultanéité de l'entraînement des ions des deux signes (il en pénètre autant dans chacune des feuilles qui emprisonnent le liquide), et d'autre part le fait qu'il se produise sous tension alternative. Un raisonnement simple consisterait à dire qu'à chaque alternance, le polymère devient un peu plus conducteur (les ions entraînent avec eux du liquide conducteur) ; à l'alternance suivante, les ions qui ont pénétré dans le polymère reviennent moins loin en arrière ; ils ne retournent pas jusqu'au liquide. En fait, le rôle que joue la fréquence de la tension alternative est tout-à-fait significatif (les ions sont absorbés en quelques dizaines de secondes en 400 Hz, quelques minutes en 50 Hz, en quelques jours sous tension continue) (cf. figures 78 et 81) ; ceci est en faveur d'un phénomène à *caractère aléatoire* : en augmentant la fréquence, on accroît le nombre de "chocs" par seconde, et, somme toute, en faisant osciller les ions, on augmente leur chance de franchir certains "obstacles". On a le sentiment que ces "obstacles" ne sont pas très hauts, mais sont assez étendus ; ceci est à rapprocher du fait que les "accidents" géographiques (planéité) du polypropylène sont de quelques dizaines d'Å (172). Or, l'absorption d'ions

est très efficace lorsque le polypropylène est soumis à un champ voisin de $100 \text{ V}/\mu$; pour les "accidents" géographiques en question, on dispose donc de près d'1 Volt donc bien plus que la tension thermique, donc il ne s'agit pas d'un mécanisme de diffusion seule ; d'ailleurs, il aurait lieu sans tension appliquée, or, ce n'est pas le cas, le polypropylène n'a jamais désionisé hors tension. Enfin, si la diffusion entraînait seule en ligne de compte, il s'établirait un certain équilibre entre les concentrations dans le liquide et le solide, et après suppression de la tension, les ions ne retourneraient pas dans le liquide (notons que la disparition des ions du solide après suppression de la tension est probablement régie par une loi de diffusion ionique dans le solide ; c'est elle, la plus lente, qui impose la cinétique de réapparition des ions dans le liquide ; ainsi, avec une mobilité de $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$, un ion mettrait 100 heures à franchir 1μ).

Enfin, les opinions des spécialistes de chimie des polymères concordent sur le fait que la forme des molécules des liquides est déterminante pour leur aptitude à imprégner les polymères ; ainsi les molécules plates - comme celles des chlorodiphényles ou du nitrobenzène - pourraient s'introduire plus facilement entre les chaînes du polymère (qui constituent une sorte d'empilement) que celles des carbures linéaires par exemple (173).

C'est probablement un tout autre mécanisme qui intervient dans le cas où les parois isolantes sont du mica ou de la faradite, quoique là aussi, la baisse des pertes sous tension se fasse lentement, de même que la restauration de la conductibilité initiale après mise hors tension. Il est vraisemblable que les phénomènes observés relèvent plutôt des propriétés de l'interface que des propriétés volumiques du solide. De même, entre électrodes métalliques, on peut observer une baisse de $\text{tg}\delta$ (77) (174) (175) en fonction du temps : celle-ci peut être due, bien sûr à la disparition définitive d'ions qui se déchargent aux électrodes ; mais également à un phénomène comparable au précédent qui se produirait sur une mince pellicule (couche d'oxyde) toujours susceptible d'être présente sur la paroi. D'ailleurs, on

utilise actuellement le procédé qui consiste à appliquer une haute tension à l'aide d'électrodes recouvertes d'un absorbeur pour la purification de solutions (appelé aussi pré-électrolyse (142)).

Quant à l'effet de barrière, il est certain qu'il existe, et qu'il obéit grossièrement à la théorie de GARTON. Néanmoins, nos expériences prouvent que les phénomènes de recombinaison et dissociation jouent dans la majorité des cas un rôle important ; elles montrent aussi que les phénomènes d'absorption d'ions jouent également un rôle non négligeable pour les matériaux minéraux. Enfin, et contre toute attente, étant donnée sa nature fibreuse, le papier donne lieu à des phénomènes non-linéaires très importants.

C O N C L U S I O N

Au cours de nos travaux consacrés à l'étude des diélectriques liquides polaires, nous avons obtenu plusieurs résultats importants qui ont permis d'étendre nos connaissances sur les phénomènes de conduction volumique dans ces liquides et sur les phénomènes d'interfaces solides-liquides.

Nous avons montré que la conduction volumique en régime stationnaire était contrôlée par des processus de dissociation-recombinaison ; il peut s'agir de la dissociation du liquide lui-même (c'est le cas pour un liquide auto-ionisé tel que l'éthanol) ou des impuretés que contient le liquide (cas plus général des liquides non-autoionisés : nitrobenzène, par exemple). Quoique les phénomènes de diffusion et d'agitation électrohydrodynamique aient été négligés dans la théorie de la conduction électrique des gaz ionisés (J.J. THOMSON), celle-ci rend compte de façon satisfaisante du comportement des liquides étudiés ; nous avons mis en évidence l'existence de courants de saturation dont l'amplitude croît linéairement avec la distance, et de tensions de saturation proportionnelles au carré de la distance, comme le prévoit la théorie. Nous avons ainsi montré l'analogie entre la conduction dans ces liquides et celle des gaz soumis à un rayonnement ionisant. Une conclusion essentielle des études précédentes est que la formule de LANGEVIN, qui lie les mobilités ioniques à la constante de recombinaison K_R est assez bien vérifiée pour des liquides fortement polaires tels que l'éthanol et le nitrobenzène. Tous ces résultats ont été obtenus en employant des électrodes appropriées, capables de réduire fortement les phénomènes d'injection parasite : il s'agit de membranes échangeuses d'ions.

Un autre résultat important concerne le régime transitoire de l'élimination par électrodialyse d'impuretés

conductrices dissoutes dans un liquide polaire : sous tension assez élevée (dizaines ou centaines de volts) et pour les fortes valeurs du nombre C ($\gg 1$), les phénomènes naturels d'agitation électrohydrodynamique provoquent un brassage vigoureux du liquide de sorte que le champ électrique demeure sensiblement uniforme ; l'élimination d'une impureté totalement dissociée se fait alors selon la loi exponentielle prévue dans l'hypothèse du champ uniforme. Le cas des tensions faibles ou très faibles est beaucoup plus compliqué : les phénomènes de diffusion ne peuvent plus être négligés ; l'agitation persiste, mais le brassage est moins vigoureux ; l'étude de ce cas reste à approfondir, de même que celui de l'élimination d'impuretés faiblement dissociées.

Les phénomènes d'injection de porteurs par la surface d'électrodes métalliques dans les liquides polaires sont sous la dépendance d'impuretés résiduelles. Sous tension continue, l'injection de porteurs négatifs dans le nitrobenzène par exemple dépend très peu de la nature du métal de la cathode ; en revanche, elle est sous la dépendance d'ions positifs résiduels : en effet, l'injection demeure négligeable entre électrodes métalliques sous tension alternative dans un liquide bien pur, même à 200 kV/cm, tandis qu'elle serait très intense sous tension continue (pour un champ comparable) ; elle dépend donc d'une cause qui n'entre en jeu qu'au bout d'un temps suffisant pour accumuler des ions positifs au voisinage de la cathode. L'injection positive donne lieu à des phénomènes plus complexes encore, mais dépend également dans une large mesure de la pureté initiale du liquide. Le résultat suivant est acquis de façon définitive : les effets d'électrodes peuvent être évités dans du nitrobenzène très pur entre électrodes métalliques sous tension continue jusqu'à 50 kV/cm et jusqu'à 280 kV/cm (crête) en alternatif de fréquence 50 Hz ou de fréquence supérieure.

- Les injections positives et négatives sous tension continue ont été séparées en associant une électrode métallique nue à une électrode recouverte d'une membrane électrodialytique ; dans ces conditions, l'injection est due pour l'essentiel au métal. Ces injections suivent des lois tout-à-fait différentes ; la régularité de l'injection négative a été mise en évidence, ainsi que le caractère précaire de l'injection positive. Ces résultats ont permis d'interpréter la courbe courant tension (d'allure comparable à celle que l'on obtient dans les gaz) de manière tout-à-fait différente de A. NIKURADSE (qui supposait une identité totale avec la conduction dans les gaz) ; la remontée du courant aux champs élevés est due à l'injection négative et non à l'ionisation électronique par chocs dans le liquide. Certains porteurs injectés sont connus (par exemple, le nitrobenzène peut former un radical anion) et ont été identifiés par R.P.E. ; les recherches en vue d'identifier d'autres porteurs se poursuivent actuellement au Laboratoire.

Les mécanismes des pertes diélectriques dues aux ions du liquide dans les systèmes hétérogènes : solides isolants-diélectriques liquides, ont été en grande partie élucidés. Selon la nature du solide, et peut-être aussi celle du liquide et de ses ions, il existe une proportion différente d'effet de barrière pur (ou "effet GARTON" : les parois solides constituent un obstacle infranchissable par les ions du liquide) et d'"effet d'absorption" (dû au piégeage des ions par les isolants solides dans lesquels ils pénètrent). Cet effet est très important pour des polymères tels que le polypropylène, le téflon ou le terphane, permettant une véritable désionisation ; avec ces polymères l'effet GARTON est en général très faible. La situation est inversée au contraire lorsqu'il s'agit de solides minéraux (comme le mica, ou la faradite) ; de façon assez surprenante, le papier également, donne lieu à une très forte proportion d'effet de barrière. La partie non-linéaire des pertes sous tension alternative a été étudiée grâce à un appareil mis

au point au Laboratoire dérivé du D.L.A. ("Dielectric Loss Analyzer") employé en Grande-Bretagne pour la mesure des pertes causées par les décharges partielles dans les isolations de machines ou les câbles. Ces travaux permettent d'expliquer le comportement des systèmes imprégnés employés en Electrotechnique (différences entre condensateurs au papier et au polypropylène, évolution de l'angle de pertes avec la température, la fréquence et le temps).

Les résultats obtenus entre électrodes métalliques dans le nitrobenzène pur ont permis d'effectuer des progrès décisifs dans le domaine technique ; ainsi en Electrooptique, il a été réalisé des cellules de Kerr de grande qualité optique à champ transversal, ou à champ tournant (176).

La conclusion très générale de nos travaux est que les *phénomènes d'interface* au contact d'un liquide isolant et d'un solide, qu'il s'agisse de parois conductrices ou de parois isolantes, *commandent la répartition des charges au sein du liquide*. Ces phénomènes sont variés, étendus et souvent dominants, de sorte que dans la plupart des cas, la seule connaissance des permittivités et des conductivités des constituants ne suffit pas pour prévoir le comportement d'une isolation en Electrotechnique. En particulier, le comportement d'une isolation hétérogène liquide-solide ne peut être décrit à l'aide du schéma de MAXWELL, même, le cas échéant, avec le correctif proposé par GARTON.

Les recherches se poursuivent sur les études des mécanismes de transfert de charge aux interfaces métal-liquide, en liaison avec les idées de base de l'Electrochimie. Des développements très importants sont en cours sur les instabilités électrohydrodynamiques dans les diélectriques liquides. En revanche, le thème de recherche relatif aux interfaces liquides-solides isolants n'en est encore qu'à son début, mais est appelé à une grande extension à la fois sur le plan expérimental et sur le plan théorique.

REFERENCES

- (1) ADAMCZEWSKI I. "Les phénomènes d'ionisation et de conduction dans les diélectriques liquides", Masson et Cie, Paris 1968.
- (2) CARVALLO J. Ann. Phys. Paris, 1, 1914, 171 et 2, 1914, 142.
- (3) FELICI N. Comptes rendus, Paris, 249, 1959, 1196
- (4) BRIERE G. Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Grenoble, 1963
- (5) BRIERE G. FELICI N. Comptes rendus, Paris, 259, 1964, 3237
- (6) JANNER K. MAGUN S. und SCHOPPER E. Zeit. f. ang. Phys. 7, 1955, 446
- (7) STUETZER O.M. Rev. Sci. Instr. 32, 1961, 16
- (8) TOBAZEON R. Thèse de Docteur-Ingénieur, Grenoble, 1966
- (9) STUETZER O.M. Phys. Fluids, 2, 1959, 642
- (10) GARTON C.G. E.R.A. Report LIT 108, 1939
Proc. Instr. Elect. Engrs 88, 1941, 103
- (11) LAMPERT M.A. and MARK P. "Current Injection in Solids", Academic Press, New-York and London, 1970.
- (12) ROSE A. "Photoconduction - Modèles et Problèmes annexes" Dunod, Paris, 1966.
- (13) SIMMONS J.G. J. Phys. D : Appl. Phys. 4, 1971, 613
- (14) SATO T. NAGAO S. and TORIYAMA Y. Brit. J. Appl. Phys. 7, 1956, 297
- (15) LEWIS T.J. Progress in Dielectrics V.1 (Heywood, London, 1959)
- (16) BRAGG J.K. SHARBAUGH A.H. and CROWE R.W. J. Appl. Phys. 25, 1954, 382.
- (17) WATSON P.K. and CLANCY T.M., Rev. Sci. Instr. 36, 1965, 217
- (18) BRIERE G. FELICI N. FILIPPINI J.C., Comptes rendus, Paris, 261, 1965, 5097.
- (19) BRIERE G. GOSSE J.P., J. Chim. Phys. 65, 1968, 1341.
- (20) ATTEN P. GOSSE J.P., Actes du Colloque International N° 179 du C.N.R.S. "Phénomènes de conduction dans les liquides isolants" - Grenoble, Sept. 1968.
- (21) LACROIX J.C. TOBAZEON R., Proceedings of the 4th International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids - Dublin, Jul. 1972.
- (22) FILIPPINI J.C. SAUVIAT M. TOBAZEON R., Comptes rendus, Paris, 271, 1970, 600
- (23) Compte rendu de fin de contrat D.G.R.S.T.. Action concertée : Chimie Macromoléculaire N° 69 01 911.
"Essais et synthèses de vernis électrodialytiques pour électrodes en contact avec des diélectriques liquides de haute permittivité sous champ électrique intense".

- (24) SCHILLING R.B. and SCHACHTER H., J. Appl. Phys. 38, 1967, 841
- (25) FELICI N. Comptes rendus, Paris, 256, 1963, 3254
- (26) FELICI N. Direct Current 9, 1963, 252
- (27) ATTEN P. Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Grenoble, 1969.
- (28) LOEB L.B. "Basic gaseous electronics" University of California, Berkeley, 1961.
- (29) THOMSON J.J. and THOMSON G.P. "Conduction of electricity through gases" 3rd. Ed., Cambridge Univ. Press, 1928
- (30) PARMENTER R.H. RUPPEL W., J. Appl. Phys. 30, 1959, 1548
- (31) GASPARD F. Thèse de 3^e Cycle, Grenoble 1966
- (32) GOSSE J.P. Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Grenoble, 1969
- (33) MANY A. and RAKAVY G., Phys. Rev. 126, 1962, 1989
- (34) HELFRICH W. und MARK P., Z. Phys. 166, 1962, 370
- (35) PICKARD W.F. Progress in Dielectrics, V.6, Heywood, London 1965
- (36) HOFMANN R. Dissertation, Munschen, 1934
- (37) AVSEC D. LUNTZ M., Comptes rendus, Paris, 203, 1936, 1140 ; 204, 1937, 420 et 208, 1939, 1886.
- (38) AVSEC D. LUNTZ M., Comptes rendus, Paris 209, 1939, 750 et 869 ; 210, 1940, 76.
- (39) OSTROUMOV G.A., J. Techn. Phys. U.S.S.R., 24, 1954, 1915
- (40) STUETZER O.M., Phys. Fluids, 5, 1962, 534
- (41) JEANMAIRE G., Rev. Gen. Elec. 74, 1965, 499
- (42) TOBAZEON R., Actes du Colloque International N° 179 du C.N.R.S. "Phénomènes de conduction dans les liquides isolants" Grenoble, Sept. 1968.
- (43) FELICI N., Rev. Gen. Elec. 78, 1969, 717
- (44) ATTEN P. MOREAU R., Comptes rendus, Paris, 269 A, 1969, 433 et 270 A, 1970, 415.
- (45) ATTEN P. MOREAU R., Proceedings of the International Symposium on Electrohydrodynamics, M.I.T. March 31, April 1-2 1970.
- (46) WATSON P.K. SCHNEIDER J.M., *ibid.*
- (47) WATSON P.K. SCHNEIDER J.M. and TILL H.R., Phys. Fluids, 13, 1970, 1955 et 1948.
- (48) ATTEN P. MOREAU R., Journ. Mécan, 11, 1972, 471
- (49) FILIPPINI J.C. LACROIX J.C. TOBAZEON R., Comptes rendus, Paris, 271B, 1970, 73
- (50) FILIPPINI J.C. LACROIX J.C. TOBAZEON R., Proceedings of the I.E.E. Conference "Dielectric Materials, Measurements and Applications, Lancaster, 1970, 121.

- (51) ATTEN P., Proceedings of the 4th International Conference on conduction and Breakdown in Dielectric Liquids, Dublin, Jul. 1972.
- (52) FELICI N., Comptes rendus, Paris, 273, 1971, 1004
- (53) FELICI N., Proceedings of the 4th International Conference on conduction and Breakdown in Dielectric Liquids, Dublin, Jul. 1972.
- (54) ATTEN P., Comptes rendus, Paris, 275 A, 1972, 769
- (55) LACROIX J.C. and HOPFINGER E.J. *ibid.*
- (56) GOSSE J.P., J. Chim. Phys. 67, 1970, 629
- (57) ATTEN P., travail non publié
- (58) FELICI N., Comptes rendus, Paris, 250, 1960, 3960
- (59) FELICI N., Direct Current, Vol. 2, N°3, 1971 et Vol. 2, n°4, 1972
- (60) FILIPPINI J.C., Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Grenoble, 1971
- (61) MACINNES D.A., "The Principles of Electrochemistry", Dover publications, Inc. New-York, 1961.
- (62) BARRET S. Thèse de 3° cycle, Grenoble, 1966
- (63) BRIERE G. GASPARD F., J. Chim. Phys. 64, 1967, 1071
- (64) HERTZFELD K.F., Phys. Rev. 34, 1929, 791
- (65) MIE G., Ann. de Phys., XIII, 1904, 857
- (66) SEELIGER R., Ann. der Phys., XXXIII, 1910, 319
- (67) SPENKE E., "Electronic Semiconductors" McGraw-Hill Book Company
- (68) SILVER M., J. Chem. Phys. 42, 1965, 1011
- (69) GÄNGER B. "Der elektrische Durchschlag von Gasen", Springer Verlag, Berlin, 1953.
- (70) SEEMANN H., Ann. der. Phys., XXXVIII, 1912, 781
- (71) CURIE P., Comptes rendus, Paris, 134, 1902, 420
- (72) JAFFE G., Ann. Phys.Lpz. 42, 1913, 303
- (73) BLANC D. MATHIEU J. VERMANDE P., Dielectrics, Feb. 1964, 215
- (74) MATHIEU J. BLANC D. PATAU J.P. Actes du Colloque International N°179 du C.N.R.S. "Phénomènes de conduction dans les liquides isolants" Grenoble, Sept. 1968.
- (75) HUMMEL AN and SCHMIDT W.F., "Ionization of dielectric liquids by high energy radiation studied by means of electrical conductivity methods (a review) "Report HMI B 117 - Hahn-Meitner - Institut für Kern forschung Berlin GmbH - 1971.
- (76) BLANC D. MATHIEU J. TORRES L. VERMANDE P., L'Onde Electrique 457, 1965, 466.
- (77) NIKURADSE A., "Das flüssige Dielektrikum", Springer, Berlin 1934.
- (78) MÖLLER R., Phys. Z. 18, 1931, 697

- (79) WATSON P.K. and SHARBAUGH A.H., Progress in Dielectrics, Vol. 4 Heywood, London, 1962.
- (80) ZAKY A.A. TROPPER H. and HOUSE H., Brit. J. Appl. Phys. 14, 1963, 651.
- (81) PIERRE G., Thèse de 3^e cycle, Grenoble, 1966
- (82) GASPARD F., Proceeding of the I.E.E. Conference on Dielectric Materials, Measurements and Applications, Lancaster, Jul. 1970.
- (83) GASPARD F., Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Grenoble, 1971.
- (84) ONSAGER L., J. Chem. Phys. 2, 1934, 599
- (85) EIGEN M. and DE MAEYER L. "Relaxation Methods" - Technique of Organic Chemistry - Vol. VIII, Part. II, Interscience Publishers, 1963.
- (86) COELHO R. and BONO I. J. Electrochem. Soc. 107, 1960, 94
- (87) PLUMLEY H.J., Phys. Rev. 59, 1941, 200
- (88) PAO C.S., Phys. Rev. 64, 1943, 60
- (89) COELHO R., Bull. Soc. Fr. Elect., 8e série III, 1962, 13
- (90) NIKURADSE A., Z.f. Phys. 77, 1932, 216
- (91) GOODWIN D.W. and MAC FAYDEN K.A., Proc. Phys. Soc. B, 66, 1953, 85.
- (92) TAYLOR E.G. and KRAUS C.A., J. Am. Chem. Soc. 69, 1947, 1731
- (93) RAUTURIER B., Diplôme d'Etudes Supérieures, Grenoble, 1967
- (94) FORSTER E.O., J. Chem. Phys. 37, 1962, 1021
- (95) FORSTER E.O., I.E.E.E. Trans. Elec. Insul. Vol. EI2, 1, 1967, 10
- (96) MATHIEU J. BLANC D. CARTAILLAC D. TORRES L., Journ. de Physique 27, 1966, 246.
- (97) ATTEN P., Communication personnelle
- (98) PIOTROWSKI K., Thèse de Doctorat en Sciences Appliquées - Liège, 1971.
- (99) LEVICH V.G., "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall, 1963
- (100) BARD A.J. and SANTHANAN K.S.V. "Application of controlled potential coulometry to the study of electrode reactions" Electroanalytical chemistry Vol. 4, M. DEKKER, Inc. New-York, 1970, 215.
- (101) BARRET S. BRIERE G. GASPARD F., J. Chim. Phys. 64, 1967, 1714
- (102) LOHNEYSSEN H.V. and NAGERL H., J. Phys. D : Appl. Phys., 4, 1971, 1718.
- (103) VON HIPPEL A. GROSS E.P. JELATIS J.G. and GELLER M., Phys. Rev. 91, 1953, 568.
- (104) WHITE H.J., Rev. Sci. Instr., 6, 1935, 22.
- (105) HEHLGANS F., Phys. Z. 30, 1929, 942.
- (106) HILKE O., Z. Physik, 103, 1936, 350.
- (107) ILBERG W., Phys. Z., 29, 1928, 670.

- (108) LOHAUS O., Phys. Z. 27, 1926, 217.
- (109) DILLON G.J., Z. Physik, 61, 1930, 386.
- (110) FILIPPINI J.C., Thèse de 3è cycle, Grenoble, 1966.
- (111) ZAKY A.A. and HOUSE H., J. Appl. Phys. 34, 1963, 3194
- (112) HEHLGANS F. Phys. Z. 32, 1931, 951.
- (113) DANTSCHERJ., Ann. Phys. 519, 1932.
- (114) DELAHAY P. and TOBIAS C.W., Adv. in Electroch. Vol.1, Inters.1961
- (115) FELICI N. AYANT Y. TOBAZEON R., Comptes rendus, Paris, 266 C, 1968, 51.
- (116) BRIERE G. CAUQUIS G. ROSE B. SERVOZ-GAVIN P. Comptes rendus, 265 C, 1968, 503.
- (117) BRIERE G. CAUQUIS G. ROSE B., Actes du Colloque International N° 179 du C.N.R.S. "Phénomènes de Conduction dans les liquides isolants", Grenoble, Sept. 1968.
- (118) BRIERE G. CAUQUIS G. ROSE B. SERVE D., J. Chim. Phys., 66, 1969, 44.
- (119) GOSSE B. and GOSSE J.P., Proceedings of the I.E.E. Conference "Dielectric Materials, Measurements and Applications, Lancaster, 1970, 121.
- (120) Compte rendu de fin de contrat D.G.R.S.T. - Action concertée Electronique N° 66 00 221 "Etude du comportement électrique des liquides fortement polaires sous champs électriques intenses. Possibilités d'utilisation de ces liquides comme diélectriques à très faibles pertes".
- (121) BOCKRIS J.O.M. "Modern aspects of electrochemistry", Butterworths, London, 1959, 252 - 342.
- (122) AMF, American Machine and Foundry Company, 689, Hope Street, Springdale, Connecticut, U.S.A.
- (123) FELICI N., Actes du Colloque International N°179 du C.N.R.S. "Phénomènes de conduction dans les liquides isolants", Grenoble, Sept. 1968.
- (124) O'DWYER J.J., Progress in Dielectrics, V.7, Heywood, London, 1967.
- (125) DANIEL V.V., "Dielectric Relaxation", Academic Press, 1967.
- (126) BOETTCHER J.C.F., "Theory of Dielectric Polarization", Elsevier, 1952.
- (127) JONA F. and SHIRANE G. "Ferroelectric Crystals", Pergamon Press, 1962.
- (128) JOFFE A.F. "The Physic of Crystals", Mc Graw Hill Book Comp. Inc., New-York, 1928.
- (129) JAFFE G., Ann. Phys. 16, 1933, 217 - 284
- (130) MACDONALD J.R., J. Chem. Phys. 54, 1971, 2026

- (131) HUCK J., Actes du Colloque International N° 179 du C.N.R.S. "Phénomènes de Conduction dans les liquides isolants" Grenoble, Sept. 1968.
- (132) RIVART R. and HUCK J., Proceedings of the 4th International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids - Dublin, Jul. 1972.
- (133) DURANT E., Electrostatique, Masson et Cie, 1966.
- (134) LOEB L.B., Progress in Dielectrics, V.4, Heywood, London
- (135) BIRKS J.B., Progress in Dielectrics, V.1, Heywood, London
- (136) PAULING L., "The nature of the Chemical bond" Cornell University Press, 1960.
- (137) LANDAU L. LIFCHITZ E. "Electrodynamique des milieux continus" Editions Mir, 1969.
- (138) THOLOME R., Thèse de Docteur-Ingénieur, Grenoble, 1971.
- (139) GARTNER E. Rev. Gen. Elec. 62, 1963, 71-86 et 136-151.
- (140) TCHIRJEVSKI A. "Aéroionification dans l'économie nationale" Moscou, 1960.
- (141) SUMEIRE M. Communication personnelle
- (142) BOCKRIS J.O'M and REDDY A.K., "Modern Electrochemistry", Plenum Press, 1970, V.1 et 2.
- (143) WHITCHEAD J.B. "Impregnated paper" 1935, ch. 4.
- (144) BONING P., Elektrische Isolierstoffe, Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn, 1938.
- (145) HELD W. und WENZEL K. ETZ A. 81, 1960, 121.
- (146) BRUNINGHANS M.L., Comptes Rendus, Paris, 188, 1929, 1386
- (147) LIEBSCHER F. ETZ, 64, 1943, 425 et 450
- (148) BEN SIRA M.Y. PRATT B. HARNIK E. and MANY A., Phys. Rev. 115, 1959, 554
- (149) SCHWARTZ L.M. and HORNIG J.F., J. Phys. Chem. Solids, 26, 1965, 1821.
- (150) WEISZ S.Z. COBAS A. TRESTER S. and MANY A., J. Appl. Phys. 39, 1968, 2296.
- (151) BATRA I.P. and SCHECHTMAN B.H., J. Phys. Chem. Solids, 32, 1971, 769
- (152) BATRA I.P. and SCHECHTMAN and SEKI H., Phys. Rev. B, 2, 1970, 1592.
- (153) CARCHANO H., LACOSTE R. and SEGUI Y., Appl. Phys. Letters, 19, 1971, 414.
- (154) PRODELEC, 77 rue de Miromesnil, Paris 8°, Diélectrique Pyralène Notice P
- (155) GARTNER E. TOBAZEON R., Comptes rendus, Paris, 274 B, 1972, 1206.

- (156) GARTNER E. TOBAZEON R., Proceedings of the 4th International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids - Dublin, Jul. 1972.
- (157) SIMONS J.S., A.E.I. Eng. 6, 1966, 141
- (158) LACROIX J.C., Thèse de 3^e Cycle, Grenoble 1970.
- (159) Electrocéramique, CEREVER - Notice C 19 - 1971
- (160) ROSE B., Thèse de 3^e cycle, Grenoble, 1968.
- (161) RALEIGH D.O., J. Phys. Chem. Solids, 29, 1968, 261.
- (162) PAPETERIES BOLLORE, 83 Bd. Exelmans, Paris XVI, Notice D11, (Polypropylène).
- (163) SWAN D.W., 1965 Ann. Rep., Conf. on Electrical Insul. NAS NCR Public. n° 1356, 1.
- (164) ZICHY E.L. Proceedings of the 1st International Conference on Static Electricity, Vol. 1, Vienna (Austria) May 1970, 42
- (165) FELICI N. GARTNER E. and TOBAZEON R., Proceeding of the I.E.E. Conference on Dielectric Materials, Measurements and Applications, Lancaster, Jul. 1970.
- (166) Compte rendu de contrat D.G.R.S.T. Action concertée : Electrotechnique Nouvelle N° 69 01 582. "Applications des liquides de grande permittivité".
- (167) BUCKINGHAM K.A. and REDDISH W., Proc. I.E.E., 114, 1967, 1810
- (168) CLARK F.M. "Insulating Materials for Design and Engineering Practice" John Wiley and Sons, 1962.
- (169) FOX M. PLESSNER K.W. and SHENT E., Proceeding of the I.E.E. Conference on Dielectric Materials, Measurements and Applications, Lancaster, Jul. 1970.
- (170) SWEETING O.J. "The Science and Technology of Polymer Films", Interscience Publishers, Vol. 1, 1968.
- (171) DEVINS J.C. and REED C.W., Proceeding of the I.E.E. Conference on Dielectric Materials, Measurements and Applications, Lancaster, Jul. 1970.
- (172) Communication personnelle de M. G. MARTIN-VALLAS, Directeur Technique des Papeteries Bolloré.
- (173) Explication proposée par des Chercheurs du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire du Mans aimablement communiquée par M. COURTER, Chef du Laboratoire de Recherche des Papeteries BOLLORE, Scaër.
- (174) VAFIADIS G., Ann. Phys. 35, 1939, 23
- (175) KRASUCKI Z., Proceedings of the IEE Conference on Dielectric Materials, Measurements and Applications, Lancaster, Jul. 1970.
- (176) Compte rendu de fin de contrat D.G.R.S.T. Action concertée : Mécanique N° 69 01 864, "Etude d'une cellule de Kerr à champ électrique tournant dans le nitrobenzène désionisé, formant lame demi-onde de précision, en vue d'application en photoélasticimétrie dynamique".

VU

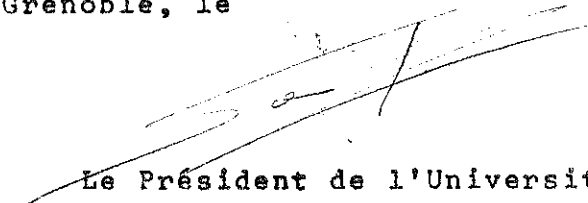
Grenoble, le 4 Avril 1973

Le Président de la thèse

Joel Tolia

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le


Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale