

SUR LA LOI DE RECOMBINAISON DES IONS.

I. Les gaz rendus conducteurs de l'électricité justifient, par toutes leurs propriétés, l'hypothèse que les charges disponibles y sont portées par un nombre fini de centres électrisés ou *ions*, les uns positifs, les autres négatifs, ayant tous une même charge égale en valeur absolue à celle que transporte un atome monovalent dans l'électrolyse.

Ces *ions* participent au mouvement général d'agitation thermique des molécules du gaz, et le déplacement moyen de chacun d'eux, nul en l'absence d'un champ électrique extérieur, s'effectue dans le champ X avec la vitesse k_1X dans le sens des lignes de force pour les ions positifs, et k_2X dans le sens opposé pour les ions négatifs. Les coefficients de proportionnalité k_1 et k_2 sont les *mobilités* des ions des deux signes.

L'attraction mutuelle des ions de signes contraires provoque une recombinaison progressive des charges qu'ils transportent.

Si p et n sont les densités en volume des charges portées par les ions positifs et négatifs, la recombinaison obéit à la loi :

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{dn}{dt} = -\alpha pn.$$

α est le *coefficient de recombinaison* indépendant du champ qui existe dans le gaz.

J'ai montré antérieurement ⁽¹⁾ que l'expression :

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{4\pi(k_1 + k_2)}$$

représente le *rapport du nombre des recombinaisons au nombre des collisions entre deux ions de signes contraires*. L'expérience vérifie que, conformément à cette signification, le rapport ε est toujours plus petit que l'unité et tend vers cette valeur quand la pression du gaz augmente.

II. J'ai pu, en suivant de plus près, du point de vue cinétique, le mécanisme de la collision, montrer que le rapport ε doit, aux faibles pressions, *varier proportionnellement au carré de la pression*; et j'ai vérifié que les résultats de mesures publiées antérieurement ⁽²⁾ sont en accord avec cette conclusion.

La collision proprement dite entre deux ions de signes contraires commence au moment où, après un dernier choc contre les molécules neutres du gaz

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XXVIII, p. 437.

⁽²⁾ *Loc. cit.*, p. 483.

les deux ions en présence peuvent graviter librement l'un autour de l'autre en décrivant des coniques. Soit r_0 leur distance moyenne au moment du dernier choc contre une molécule neutre : cette distance est de l'ordre du chemin moyen d'un ion et varie en raison inverse de la pression.

J'admets que la recombinaison a lieu lorsque, dans leur mouvement relatif, les centres des deux ions au moment du périhélie se trouvent à une distance inférieure à une quantité donnée σ . Si, par exemple, la recombinaison a lieu quand les deux ions viennent effectivement en contact, la distance σ est la somme des rayons des agglomérations de molécules neutres autour d'un centre chargé qui constituent les ions.

Le rapport du nombre des orbites relatives qui satisfont à cette condition au nombre total des collisions fournit le rapport ε .

Si e est la charge d'un ion, W son énergie cinétique moyenne, fonction seulement de la température, on obtient pour le terme principal dans la valeur de ε aux basses pressions :

$$(1) \quad m \left(1 + \frac{e^2}{\sigma W} \right) \frac{\sigma^2}{r_0^3},$$

m est un coefficient numérique voisin de $\frac{1}{2}$ fourni par la théorie cinétique.

La seule quantité variable avec la pression étant r_0 , l'expression (1) est proportionnelle au carré de la pression.

III. Le tableau suivant montre que les valeurs expérimentales de ε pour l'air et le gaz carbonique satisfont bien à cette condition que le quotient $\frac{\varepsilon}{p^2}$ reste constant aux pressions inférieures à la pression atmosphérique :

AIR.			CO ² .		
p en atm.	ε .	$\frac{p^2}{\varepsilon}$.	p en atm.	ε .	$\frac{\varepsilon}{p^2}$.
0,20	0,04	0,25	0,50	0,13	0,52
0,49	0,06	0,25	0,74	0,27	0,50
1	0,27	0,27	1	0,51	0,51

De plus, il est remarquable que l'expression (1) peut être calculée au moyen des données relatives aux grandeurs moléculaires et qu'elle fournit un résultat de l'ordre des valeurs expérimentales trouvées pour ε .

e , charge d'un ion, est voisin de 4×10^{-10} unités électrostatiques C. G. S. ; le quotient $\frac{W}{e}$ est connu en toute certitude : en effet, si ϖ est la pression du gaz, M le nombre des molécules par unité de volume, la théorie cinétique donne :

$$\varpi = \frac{2}{3} MW$$

et les lois de l'électrolyse, à la température ordinaire :

$$1,3 \times 10^3 \varpi = Me,$$

d'où, par division :

$$\frac{e}{W} = 0,87 \times 10^4.$$

σ pris égal à la somme des rayons de deux ions est de l'ordre 10^{-7} ; r_0 pris égal au chemin moyen d'un ion est, dans l'air sous les conditions normales, voisin de 10^{-6} . D'où pour l'expression (1), en prenant $m = \frac{1}{2}$.

$$\varepsilon = 0,20,$$

nombre tout à fait d'accord avec la valeur expérimentale 0,27.

IV. En combinant la loi que nous venons d'obtenir avec la loi de proportionnalité inverse des mobilités k_1 et k_2 à la pression, on obtient ce résultat que, aux pressions inférieures à la pression atmosphérique, le coefficient de recombinaison α est proportionnel à la pression.

Ce résultat, que j'ai indiqué en mars dernier dans le Cours de Physique du Collège de France, a été utilisé par M. Ch. Nordmann pour obtenir les intéressants résultats de Physique cosmique qui font l'objet d'une Note récente⁽¹⁾.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 15 juin 1903, p. 1430.