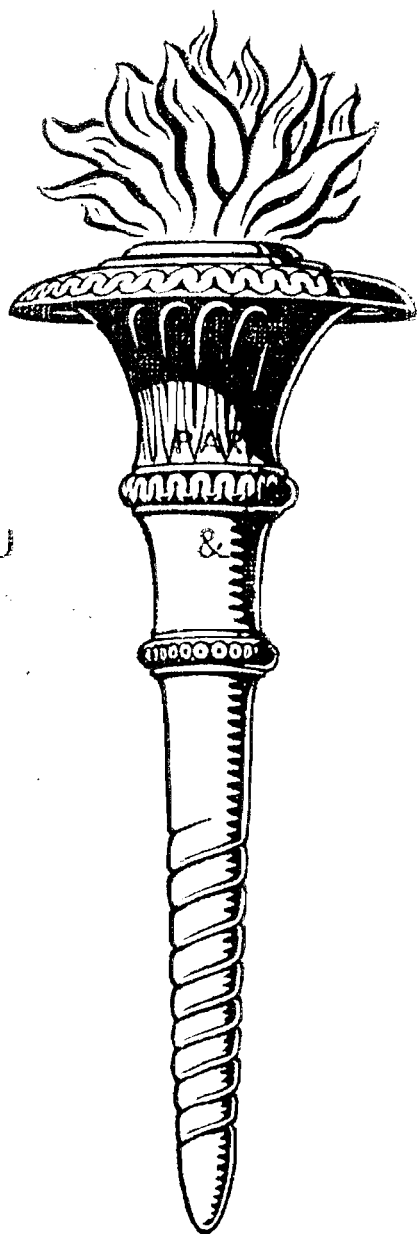


# L'ANALYSE SPECTRALE QUANTITATIVE PAR LA FLAMME



R. MAVRODINEANU

&

H. BOITEUX

PRÉFACE DU Pr. J. CABANNES

MASSON & Cie ÉDITEURS

# **L'ANALYSE SPECTRALE QUANTITATIVE PAR LA FLAMME**

**PROPRIÉTÉS DE LA FLAMME. RÉALISATION ET UTILISATION  
ANALYSE DES ÉMISSIONS DANS LA FLAMME**

A LA MÊME LIBRAIRIE

---

LES HAUTES TEMPÉRATURES ET LEURS UTILISATIONS EN CHIMIE, publié sous la direction de  
P. LEBEAU. *Secrétaire général* : F. Trombe. 1950. Deux volumes formant  
1.398 pages, avec 820 figures et 107 tableaux.

CHIMIE GÉNÉRALE, par P. PASCAL :

- I. Atomistique. Problèmes fondamentaux de structure. 1949. Un volume de  
478 pages, avec 137 figures.
- II. Cinétique. Thermodynamique. Équilibres. 1950. Un volume de 464 pages, avec  
230 figures.
- III. L'individu physico-chimique. 1951. Un volume de 472 pages, avec 171 figures.
- IV. Application de la théorie des ions. Systèmes dispersés. 1952. Un volume de  
386 pages, avec 119 figures.

CHIMIE MINÉRALE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE (*Chimie électronique*), par F. GALLAIS.  
1950. Un volume de 810 pages, avec 142 figures et 22 tableaux.

TRAITÉ DE MANIPULATION ET D'ANALYSE DES GAZ, par H. GUÉRIN. 1952. Un volume de  
636 pages, avec 310 figures.

THÉORIE ET MÉTHODE NOUVELLES D'ANALYSE QUALITATIVE, par G. CHARLOT. 3<sup>e</sup> édition.  
1949. Un volume de 328 pages, avec 88 figures.

MÉTHODES MODERNES D'ANALYSE QUANTITATIVE MINÉRALE, par G. CHARLOT et D. BEZIER.  
2<sup>e</sup> édition, 1949. Un volume de 686 pages, avec 117 figures.

---

PUBLICATION DE L'OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE OUTRE-MER

---

# L'ANALYSE SPECTRALE QUANTITATIVE PAR LA FLAMME

I

PROPRIÉTÉS DE LA FLAMME. RÉALISATION ET UTILISATION

II

ANALYSE DES ÉMISSIONS DANS LA FLAMME

PAR

**R. MAVRODINEANU**

Docteur ès Sciences,  
Chef de Laboratoire de Spectrographie  
à l'Office de la Recherche Scientifique Outre-Mer

**H. BOITEUX**

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure,  
Aurégué de Physique et Chimie,  
Chef de Travaux à l'Institut National Agronomique

---

PRÉFACE DU PROFESSEUR J. CABANNES

---

MASSON ET C<sup>IE</sup>, ÉDITEURS

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI<sup>E</sup>

==== 1954 =====

*Tous droits de traduction,  
d'adaptation et de reproduction  
même partielle, par tous procédés,  
réservés pour tous pays.*

---

*Copyright 1954 by Masson & C<sup>ie</sup>*  
(Printed in France)



## PRÉFACE

C'est surtout au rayonnement des particules que nous devons les progrès de notre connaissance du monde matériel. L'analyse au spectroscope des ondes qu'elles émettent s'est imposée dès le début. En 1859 Kirchhoff et Bunsen découvraient le rubidium et le césium ; plus tard vint la découverte dans le Soleil du nouvel élément qu'on appela l'hélium ; pendant plusieurs années Urbain put suivre au spectroscope la séparation des terres rares ; ... mais qui ignore aujourd'hui les innombrables succès de la spectroscopie, sans cesse perfectionnée, dans la physique des astres et, sur notre Terre, dans la classification des atomes et l'analyse de leur constitution, dans la structure des molécules et des cristaux ?

On arrive actuellement à mettre en évidence les variations d'une longueur d'onde à quelques millièmes d'ångströms près (quelques dix-millionièmes de centimètres), à mesurer des largeurs de raies qui ne dépassent pas une fraction de milliangström et à analyser des sources si faibles qu'il faut poser plusieurs heures pour en photographier le spectre.

Utilisé à ses débuts comme instrument d'analyse qualitative, le spectroscope permettait quelques années plus tard des mesures qui devinrent vite très précises. Il est intéressant de rappeler ce qu'écrivait Janssen en 1870 dans une Note à l'Académie des Sciences : « ... L'analyse spectrale est restée jusqu'ici essentiellement qualitative ; le moment semble venu de lui faire faire un pas de plus en lui permettant d'aborder les déterminations quantitatives. Le progrès semble d'autant plus désirable que les méthodes chimiques de dosage sont insuffisantes dans bien des cas, notamment quand le corps à doser entre pour une proportion extrêmement faible dans le composé, ou bien encore, et c'est le cas pour le sodium, quand la substance ne donne que des dérivés d'une grande solubilité non susceptibles d'une séparation nette et rigoureuse ».

En 1869 une méthode utilisant la flamme comme source d'excitation était présentée au Congrès d'Exeter

et voici à peu près ce qu'en écrit Janssen : « Le spectroscope indique d'une manière incontestable que c'est le sodium incandescent qui, lorsqu'une solution saline est introduite dans la flamme à l'aide d'un fil de platine, produit la lumière jaune communiquée à la flamme, lumière que le prisme montre presque exclusivement composée de deux composantes de la raie D de Fraunhofer. Le sel de soude a donc été décomposé. Le métal mis en liberté et porté à l'incandescence rayonne une lumière caractéristique dont l'intensité fera connaître la quantité de métal qui l'aura produite. C'est ainsi que la connaissance d'une quantité déterminée de matière peut être ramenée à des mesures photométriques. Ces considérations s'appliquent évidemment à tous les corps donnant dans les flammes une émission caractéristique, comme le lithium, le thallium, etc. ». Le principe de l'analyse spectrale quantitative par la flamme était trouvé dès cette époque et la voie ainsi ouverte conduisait trois ans plus tard Champion, Petlet et Grenier à un instrument qu'ils appelèrent le « spectronatromètre » avec lequel ils dosèrent le sodium des cendres végétales par spectro-photométrie visuelle de la flamme.

L'imperfection du dispositif d'alimentation a limité l'emploi de la méthode jusqu'au jour où Gouy (1876) sut réaliser l'alimentation de la flamme par pulvérisation dont il publia les résultats dans un important mémoire sur les flammes colorées.

Lundegårdt étudia à fond le procédé de Gouy, le perfectionna, utilisa la combustion de l'acétylène et les travaux qu'il a exposés en 1929 et en 1934 sont à la base de la méthode utilisée aujourd'hui pour le dosage des métaux alcalins et alcalino-terreux, de certains métaux lourds et de plusieurs terres rares.

La méthode d'analyse spectrale par la flamme est aujourd'hui une des méthodes les plus sensibles et les plus sûres dans une foule de domaines variés : biologie animale et végétale, médecine, agronomie ; analyse des eaux potables, des eaux minérales et des eaux indus-

trielles ; industrie des ciments, verres, porcelaines et réfractaires ; métallurgie du fer, du cobalt, du nickel, du chrome, du cuivre, du manganèse, du cadmium, de l'argent ; composition des différents aciers et des alliages non ferreux, des laitiers ; engrais naturels et artificiels ; insecticides ; vérification de la pureté des produits chimiques.

Malgré ces multiples domaines d'application l'analyse par spectrographie d'une flamme est encore trop peu répandue et particulièrement en France d'où est cependant partie cette méthode, il y a une soixantaine d'années.

L'ouvrage actuel comble une lacune. Il est le fruit de la collaboration d'un chimiste qui a longtemps uti-

lisé lui-même la méthode et d'un physicien qui connaît bien les mécanismes de l'excitation des atomes et des molécules. C'est une monographie en deux parties :

1° la flamme comme source d'excitation ;

2° les équilibres chimiques dans la flamme et l'émission des radiations.

L'ouvrage, sous cette forme, intéressera les chercheurs qui désirent perfectionner la méthode et les industriels qui ont à l'utiliser dans leurs mesures courantes.

J. CABANNES.

## AVANT-PROPOS

Nous avons essayé de réunir dans cette monographie les éléments qui permettent de réaliser la flamme comme source d'excitation en analyse spectrale, et de comprendre son fonctionnement et quelques-unes de ses propriétés.

Pour cela nous avons utilisé les publications des nombreux chercheurs qui ont travaillé dans ce domaine ; elles sont citées à la fin de chaque chapitre. A ces ouvrages nous avons ajouté notre propre expérience, acquise à la suite des travaux poursuivis, de 1938 à 1947, à l'Institut de Recherches Agronomiques de Roumanie, et depuis 1947, aux Laboratoires de Recherches et d'Enseignement Physico-Chimique de l'Institut National Agronomique, aux Laboratoires de Recherches des Établissements J.-J. Carnaud et Forges de Basse Indre, et aux Laboratoires de Spectrographie de l'Institut d'Enseignement et Recherches Tropicales de l'Office de la Recherche Scientifique Outre-Mer.

L'ouvrage comprend deux parties : la première, réservée à la description des éléments permettant de construire la source d'excitation et d'expliquer son fonctionnement et certaines de ses propriétés, a été rédigée par R. MAVRODINEANU. La seconde partie présente une analyse des radiations de la flamme et l'explication du mécanisme qui régit les émissions ; elle a été rédigée par H. BORTEUX. Chacune d'elles est divisée en plusieurs chapitres.

### PREMIERE PARTIE

Elle comprend une introduction dans laquelle nous donnons un court historique de l'utilisation de la flamme en spectrographie analytique et les principes qui sont à la base de la méthode d'analyse par spectrophotométrie de flamme. Ceux-ci sont ensuite repris et exposés dans les dix chapitres qui suivent.

Le chapitre premier décrit les conditions de forma-

tion de la flamme et ses propriétés. Un complément présente deux sources d'excitation qui, par leurs propriétés, se rapprochent de la flamme de combustion, et sont susceptibles d'intéresser les chercheurs.

Les propriétés des gaz qui participent à la formation de la flamme sont examinées dans le chapitre II. Une attention particulière a été donnée aux impuretés qui prennent part aux émissions.

Pour assurer une bonne stabilité et reproductibilité de la flamme, condition indispensable pour une analyse précise, il est nécessaire de disposer d'un appareillage convenable : il est décrit dans le chapitre III « Régulation et Mesure des débits et des pressions ».

La source d'excitation proprement dite, constituée par le brûleur et son système d'alimentation, fait l'objet des chapitres IV et V.

Étant donné les difficultés que nous avons rencontrées dans le choix des matériaux servant à la construction de la source d'excitation, nous avons cru utile de rassembler dans un complément au chapitre V les données concernant le comportement, vis-à-vis des différents agents physiques et chimiques, de quelques matériaux sélectionnés.

Le chapitre VI présente les appareils dispersifs employés (spectrographes) et les appareils d'étude des plaques photographiques.

Dans le chapitre VII nous résumons les propriétés des émulsions photographiques, en relation avec les mesures d'intensité lumineuse.

Le montage et la manipulation de la flamme air-acétylène et oxygène-acétylène constituent le chapitre VIII. Les émissions des éléments excitables par ces sources, de 2 400 à 9 000 Å, sont données à la fin de l'ouvrage, dans les planches I à XI.

Les facteurs, susceptibles de modifier ces émissions et de troubler la marche normale d'une analyse, sont examinés dans le chapitre IX qui traite des interférences dans l'émission de la flamme.

Enfin le chapitre X donne un aperçu de la spectrophotométrie directe des émissions de la flamme.

## DEUXIÈME PARTIE

La nature des rayonnements lumineux est succinctement exposée au chapitre XI, ainsi que les diverses formes d'énergie.

Dans le chapitre XII, nous donnons un aperçu sur la théorie de l'émission des spectres atomiques et moléculaires en nous limitant à ce qui est strictement nécessaire à la compréhension des tableaux de termes spectraux des ouvrages spécialisés, avec le développement mathématique minimum.

Avant de décrire les spectres observés quand on introduit un sel métallique dans la flamme (chapitre XIV), il faut connaître l'émission propre de la flamme : c'est l'objet du chapitre XIII. A côté de la description proprement dite des spectres et de l'énumération des longueurs d'onde des raies et des têtes de bandes, nous indiquons, dans ces deux chapitres, leur interprétation atomique et moléculaire.

Enfin le chapitre XV est consacré à un aperçu sur le mécanisme de l'excitation des atomes et des molécules dans la flamme, avec les équilibres qui les régissent.

A la fin de l'ouvrage, on trouvera une table des longueurs d'onde des raies et têtes de bande observées (à l'exclusion de celles relatives à l'émission propre de la flamme) classées par longueurs d'onde croissantes, et un index alphabétique que nous espérons aussi complet que possible.

Tout au long de cet ouvrage, nous utilisons les notations et les conventions recommandées dans le « Rapport conjoint de la Commission des Symboles physico-chimiques et de Coordination des terminologies scientifiques (Union internationale de Chimie), de la Commission des Unités et Symboles et de la Commission des Notations thermodynamiques (Union internationale de Physique pure et appliquée) », telles qu'elles sont rapportées dans le n° 374 du Bulletin de l'Union des physiciens (février-mars 1949, pp. 147-155). Nous attirons l'attention sur le fait qu'une des innovations les plus importantes de ce Rapport, dans le domaine qui nous intéresse, a trait aux chaleurs de réaction : avec la nouvelle convention, adoptée ici, la chaleur de réaction d'une réaction  $\left\{ \begin{array}{l} \text{exothermique} \\ \text{endothermique} \end{array} \right\}$  est  $\left\{ \begin{array}{l} \text{négative} \\ \text{positive} \end{array} \right\}$ , contrairement à la convention employée jusqu'ici en Thermochimie.

\*  
\*  
\*

Ce nous est un devoir agréable de remercier l'Office de la Recherche Scientifique Outre-Mer et son Directeur, M. le Professeur COMBES, sans l'aide de qui cet ouvrage n'aurait pu être édité.

Nous exprimons notre vive reconnaissance à M. le Professeur J. CABANNES qui a bien voulu nous faire l'honneur de présenter cet ouvrage au lecteur.

Nous adressons nos sincères remerciements à la Maison MASSON pour le soin apporté à l'édition de ce livre.

*PREMIERE PARTIE*

**PROPRIÉTÉS DE LA FLAMME**  
**RÉALISATION ET UTILISATION**

---



## INTRODUCTION

La spectroscopie a pour origine une des qualités fondamentales de la matière : portée à un certain niveau d'énergie elle est capable de la libérer sous forme de radiations. Ces radiations sont spécifiques et caractérisent les particules, molécules, atomes ou ions, qui les émettent. L'intensité de ces émissions, obtenues dans des conditions données, est proportionnelle au nombre de particules émettrices. C'est sur ces deux propriétés que repose l'analyse spectrale qualitative et quantitative.

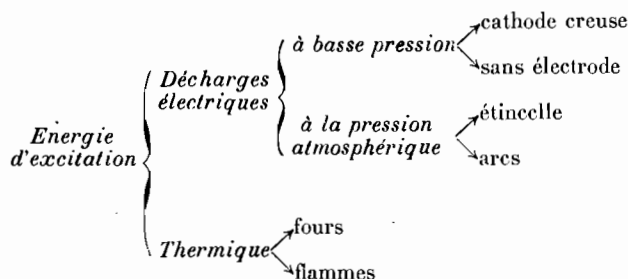
Les premières recherches sur les radiations visibles datent de 1666 et sont dues à Newton qui a examiné le premier, à l'aide d'un prisme de verre, un rayon solaire pénétrant dans une chambre noire à travers une ouverture circulaire. Plus tard, Wollaston, en 1802, et Fraunhofer, en 1814, ont construit des instruments leur permettant d'obtenir des spectres de raies. C'est à Kirchhoff et Bunsen que revient la réalisation, en 1859, du premier « spectroscopie » tel que nous le connaissons aujourd'hui, et avec lequel ils examinèrent le rayonnement de différents éléments dans la région accessible à l'œil. A la suite de leurs travaux, ils ont observé que les éléments, introduits dans une source convenable d'excitation, émettent un ou plusieurs rayonnements caractéristiques et que ces émissions, indépendantes des conditions de travail, constituent un moyen sûr pour leur identification. Cette constatation leur permit de découvrir un certain nombre d'éléments nouveaux (2) et de poser les bases de l'analyse spectrale qualitative.

Le développement des méthodes quantitatives a été plus lent et ce n'est qu'à partir des dernières 25 années que l'on peut parler d'analyse spectrale quantitative. Les premiers essais sont dus à Lockyer (3) qui a basé une méthode de mesure sur la variation de longueur d'une raie émise par un élément en fonction de la concentration de l'élément dans la source excitatrice. Un procédé différent a été établi par Hartley (4), basé sur le nombre de raies qui apparaissent dans une émission et qui est proportionnel à la concentration de l'élément à doser. A partir d'une certaine dilution, l'émission est limitée à un nombre réduit de raies dénommées par Hartley « raies persistantes ». Ces travaux ont été poursuivis par Pollok et Leonard (5) qui

utilisèrent la même méthode. C'est toujours à Hartley que l'on doit un remarquable travail sur les spectres d'émission des flammes (16). A l'aide d'un spectrographe en quartz et de plaques sensibilisées, il a enregistré et mesuré les émissions de raies et de bandes des éléments suivants : Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Ag, Sn, Pb, Sb et Bi, excités dans une flamme oxygène-hydrogène.

Des recherches similaires ont été poursuivies par Hemsalech, de Watteville (17) et surtout A. de Gramont qui a étudié, dans un nombre considérable de travaux, l'émission de nombreux éléments dans des conditions différentes d'excitation. A la suite de ses recherches sur les spectres d'étincelles de différents minéraux, il donne un inventaire des raies émises par de nombreux métaux et métalloïdes (6). Il constate, à cette occasion, que le nombre de raies diminue au fur et à mesure de la diminution de la teneur en élément, et que l'ordre de disparition est constant. Les dernières raies qui persistent sont les *raies ultimes* et ces raies caractérisent un élément (7). Plus tard de Gramont établira une relation entre le nombre de raies qui apparaissent dans une émission et la quantité d'élément émetteur (7a) en prenant comme exemple l'Ag. Le nombre de raies et l'intensité de ces raies sont en relation directe et constante avec la teneur en métal. Les résultats de ses travaux sur les raies ultimes sont résumés dans une publication plus récente (7b), dans laquelle de Gramont présente un tableau des raies ultimes pour 83 éléments (métaux et métalloïdes). Ce tableau constitue un document essentiel car ce sont ces raies qui sont utilisées aujourd'hui dans l'analyse spectrale qualitative et quantitative. En 1923, de Gramont présente un travail constituant, en quelque sorte, une suite aux recherches de Hartley (16), et dans lequel il fait une étude qualitative de l'émission dans la flamme du chalumeau oxyacétylénique (7c). Cette flamme est alimentée par la poudre à analyser, enveloppée dans du papier-filtre. Les éléments excitables par cette source sont, d'après de Gramont, les alcalins et alcalino-terreux, Cu, Ag, Ga, In, Tl, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pb, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Sn et Bi (pour ces deux éléments l'émission enregistrée est due, probablement aux molécules SnO et BiO, respectivement).

L'énergie nécessaire pour provoquer le rayonnement des éléments peut être fournie, sous différentes formes, par les sources indiquées ci-dessous :



Dans ce travail nous examinerons la flamme comme source d'excitation spectrale. Les premières observations sur l'émission des flammes ont été faites par Herschel (1) et plus tard par Brewster (1a), mais c'est Kirchhoff et Bunsen (2) qui l'ont utilisée et proposée comme source d'excitation pour l'analyse qualitative. Son utilisation en analyse spectrale quantitative date de 1873 et revient à Champion, Pellet et Grenier (8) qui ont réalisé, pour la première fois, un instrument permettant le dosage du sodium : ils l'appelèrent « le spectronatromètre ». Le principe, qui s'appuie sur un travail précédent de Janssen (9), est basé sur la photométrie visuelle de l'émission de la raie *D* du sodium dans deux flammes. L'une d'elles reçoit une quantité constante de sodium et constitue le témoin, l'autre est alimentée par la solution à analyser. Un étalonnage préalable du témoin avec les solutions titrées permet de déduire, par interpolation sur une courbe concentration-intensité, la quantité de sodium contenue dans les échantillons inconnus. L'appareil est composé, comme l'indique la figure 1, d'un spectroscope *A* qui reçoit l'émission directe de la flamme *n* et celle de la flamme témoin *K* réfléchiée par une glace placée à 45° à l'intérieur de l'instrument. On obtient ainsi dans l'oculaire *M* l'image juxtaposée de chacune des deux fentes *C* et *C'*, pour l'émission *D* du sodium. Le

brûleur témoin est alimenté de façon constante par du carbonate de sodium placé dans un petit cône en platine *u* que l'on introduit dans la flamme.

Le brûleur *n* est alimenté en solution à analyser par un fil de platine *a-a'* qui plonge dans la flamme et qui est tendu sur un chariot *Q*. Celui-ci peut se déplacer horizontalement grâce au moteur *S* qui lui imprime une vitesse rigoureusement constante. Le fil est trempé dans la solution à analyser et séché dans une étuve ; il est fixé ensuite sur les bras du chariot. La graduation de l'instrument se fait à l'aide d'une série de fils ainsi traités avec des solutions titrées de sodium et des coins gris *H* et *D*. Ce dernier porte une graduation qui permet de déterminer sa position et sert à la photométrie. Le coin gris *H* permet de réduire le rayonnement de la flamme *K* saturée en sodium, à une valeur convenable. Le spectronatromètre permet à ses auteurs de doser le sodium dans des solutions ayant une teneur variant de 1 o/o à 0,05 o/o, avec une précision de 2 à 5 o/o. Dans leur publication ils laissent entrevoir la possibilité d'élargir son domaine d'application à d'autres éléments, dont les émissions ont lieu dans la région accessible à l'œil :

« Cette méthode et cet instrument pourraient, avec quelques légères modifications, s'appliquer au dosage d'autres métaux qui, dans la flamme d'un bec Bunsen, fournissent une intensité de lumière suffisante, tels que le lithium, le thallium, etc... ».

Dans le procédé d'analyse décrit plus haut et qui est à la base des techniques actuelles, la quantité de substance à déterminer est obtenue par la mesure de l'intensité du rayonnement. Étant donné qu'il n'est pas possible de relier directement cette quantité au nombre de molécules, atomes, ou ions émetteurs, on est réduit à comparer deux émissions du même élément, l'une ayant une concentration connue : c'est donc une méthode relative.

Pour pouvoir faire cette comparaison il est indispensable que les sources d'excitation et leur alimentation soient parfaitement constantes et reproductibles et que

le contrôle des conditions de fonctionnement soit assuré en permanence. Les modifications signalées précédemment par Champion, Pellet et Grenier doivent surtout assurer la réalisation de ces conditions, pour une flamme qui permette l'excitation d'un nombre aussi grand que possible d'éléments. C'est à Gouy que revient le mérite d'avoir réalisé une telle source. Dans ses travaux sur l'émission des flammes colorées il donne la description détaillée d'un dispositif pour l'alimentation et le contrôle de la flamme air-gaz de ville. L'alimentation de cette flamme est

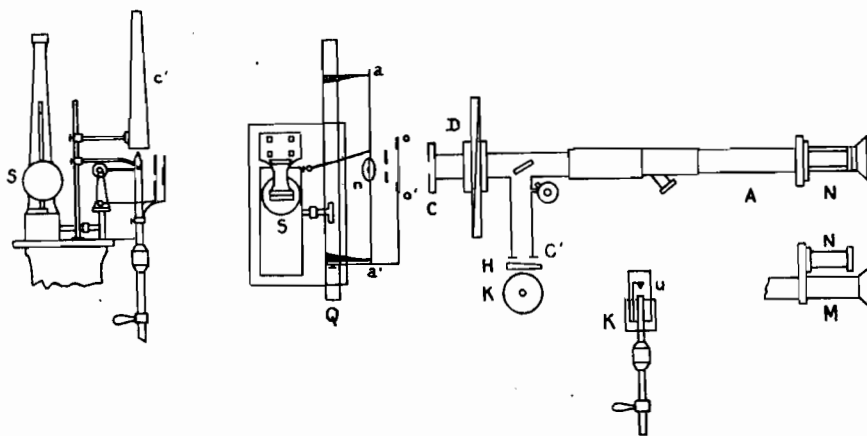


FIG. 1 (d'après CHAMPION, PELLET et GRENIER).

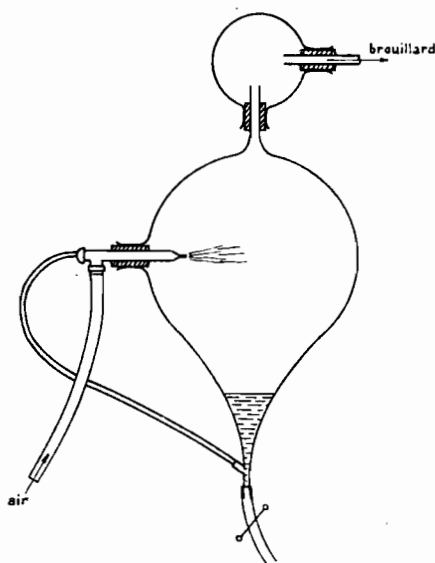


Fig. 2 (d'après Gouy).

assurée par la pulvérisation de la solution à examiner, à l'aide d'un jet d'air qui sert en même temps de comburant (10). Le type de pulvérisateur utilisé est très simple et se réduit à un ajutage pour l'air et une buse d'arrivée du liquide placée à 90°. Des perfectionnements ultérieurs l'amènèrent à réaliser l'instrument indiqué dans la figure 2 et dont le fonctionnement est facile à comprendre (11). La constance du débit des gaz est assurée par un régulateur spécial et le contrôle, par des manomètres ; les recherches sur le rayonnement des flammes alimentées par différentes cations permirent à Gouy de constater une fois de plus, que l'émission est fonction de la nature de l'élément, de l'épaisseur et de la composition de la flamme ainsi que de la *quantité d'élément entraînée dans la source* (12, 13).

Les travaux de Gouy ont été mis à profit par Lundegårdh (14) pour la réalisation d'un appareillage permettant l'analyse par spectrophotométrie de flamme. Il utilise, comme source d'excitation, la flamme air-acétylène qui peut être obtenue dans des conditions meilleures de constance que la flamme du gaz de ville, dont le débit et les constituants varient fréquemment. En outre le nombre d'éléments excitable par la flamme de Lundegårdh est plus grand et la sensibilité supérieure. L'alimentation de cette flamme par la solution qui contient les éléments à doser, se fait toujours par pulvérisation à l'aide d'un jet d'air assurant, en même temps, la combustion complète de l'acétylène. Des détendeurs, des manomètres et les conditions de construction des différentes parties de l'appareil ont permis à Lundegårdh de réaliser une source d'excitation parfaitement stable et reproductible et dont le contrôle peut être fait à tout moment. Les éléments qui la constituent sont présentés schématiquement dans la fig. 3. Nous avons ajouté un épurateur dont il

sera question plus loin. Dans la méthode de Lundegårdh, l'analyse des émissions de la flamme se fait par un spectrographe qui les enregistre sur une plaque photographique sous forme de noircissements. L'aspect d'un tel enregistrement est visible par exemple dans la planche III qui représente l'émission de différents éléments. La position des marques de noircissement repérée sur la plaque permet d'identifier les éléments émetteurs. La densité du noircissement, proportionnelle à la quantité de l'élément émetteur, permet d'en déduire la teneur. Cette mesure se fait, d'après Lundegårdh, à l'aide d'un microphotomètre thermoélectrique qui traduit la densité du noircissement en déviations du galvanomètre. Pour faire une analyse quantitative il suffit d'enregistrer sur une plaque photographique plusieurs émissions de l'élément à doser, de concentrations progressives et connues, en même temps que l'émission qui correspond au même élément mais de teneur inconnue. L'interpolation de la densité du noircissement, mesurée pour l'émission de cet élément, sur une courbe, ayant comme abscisse les concentrations des solutions étalons et comme ordonnée les valeurs des densités des émissions correspondantes, donne la teneur de la solution inconnue.

Les éléments excitable dans la flamme air-acétylène sont donnés, d'après Lundegårdh, dans le tableau I.

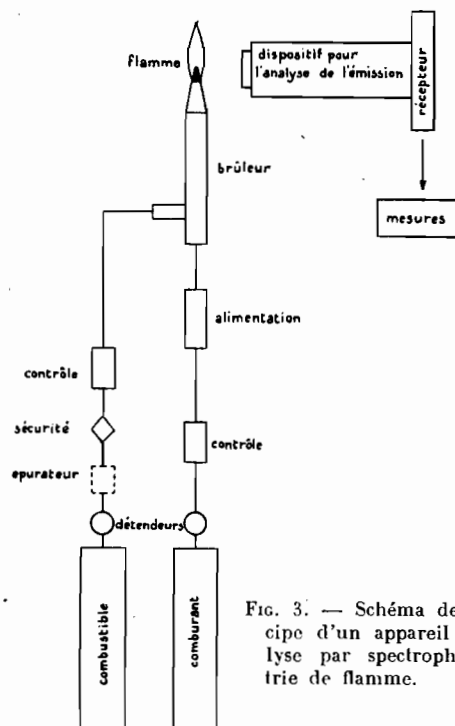


Fig. 3. — Schéma de principe d'un appareil d'analyse par spectrophotométrie de flamme.

Un tableau similaire a été établi par Waibel qui divise les éléments en 4 classes, suivant leur sensibilité de dosage (15).

- I. Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Tl, Mn, Cu, Ag  
 $\sim 100\ 000$  mol/l.  
 II. Cr, Fe, Co, Ni  $\sim 1/10\ 000$  mol/l.  
 III. Ba, Er, Mg, Pd, Pb, Ra, Y  $\sim 1/1\ 000$  mol/l.  
 IV. Au, Cd, Nd  $\sim 1/100$  mol/l.

TABLEAU I

| Elément  | Emissions convenant<br>aux mesures (en Å) | Sensibilité<br>en mol/l |
|----------|-------------------------------------------|-------------------------|
| Ag . . . | 3 280,7<br>3 382,9                        | 0,000005<br>0,00001     |
| Au . . . | 2 676,0                                   | 0,0001                  |
| Ba . . . | 5 535,5                                   | 0,001                   |
| Ca . . . | 4 226,7                                   | 0,00001                 |
| Cd . . . | 3 261,1                                   | 0,002                   |
| Co . . . | 3 526,9                                   | 0,0002                  |
| Cr . . . | 3 578,7                                   | 0,0001                  |
| Cs . . . | 4 555,3                                   | 0,0005                  |
| Cu . . . | 3 247,5                                   | 0,000005                |
| Dy . . . | 4 527,7                                   | —                       |
| Fe . . . | 3 859,9                                   | 0,0001                  |
| Ga . . . | 4 033,0                                   | —                       |
| Gd . . . | 4 172,1                                   | —                       |
| Hg . . . | 4 614,5                                   | —                       |
| In . . . | 2 536,5                                   | 0,001                   |
| Li . . . | 4 101,8                                   | —                       |
| K . . .  | 4 044,2/47,2                              | 0,0002                  |
| La . . . | 4 383,5                                   | —                       |
| Li . . . | 6 707,9                                   | 0,000001                |
| Mg . . . | 2 852,1                                   | 0,0002                  |
| Mn . . . | 4 030,8                                   | 0,000005                |
| Na . . . | 5 890,0/95,9                              | 0,00001                 |
| Nd . . . | 4 634,2                                   | —                       |
| Ni . . . | 3 414,8                                   | 0,0002                  |
| Pb . . . | 4 057,8                                   | 0,0006                  |
| Pd . . . | 3 634,7                                   | 0,0002                  |
| Pr . . . | 5 623,0                                   | —                       |
| Rb . . . | 4 201,8                                   | 0,0001                  |
| Rh . . . | 3 323,1                                   | —                       |
| Ru . . . | 3 726,9/28,0                              | 0,0001                  |
| Sc . . . | 4 670,4                                   | —                       |
| Sr . . . | 4 607,3                                   | 0,000002                |
| Tl . . . | 3 775,7                                   | 0,000002                |
| Y . . .  | 4 643,7                                   | —                       |
| Zn . . . | 3 072,1                                   | 0,5                     |

L'examen de ces tableaux nous montre que les éléments excitable dans la flamme de Lundegårdh sont surtout les alcalins et alcalino-terreux et quelques métaux lourds ; les anions ne sont pas excités. La flamme, avec le système d'alimentation réalisé par Lundegårdh, possède une stabilité supérieure aux différentes sources d'excitation connues, et l'introduction des éléments à analyser, sous forme de solution, permet d'obtenir une homogénéité parfaite. Les quantités nécessaires pour obtenir les émissions, sont généralement faibles, ce qui place le procédé d'analyse spectrale parmi les micro-méthodes. L'analyse qualitative et quantitative d'un

mélange d'éléments en solution, se fait avec une *grande sécurité et simultanément*. Le dosage est assuré, dans la plupart des cas, avec une précision variant entre 5 et 10 o/o. La nature des anions ainsi que le milieu dans lequel se trouvent les éléments à analyser sont, dans de larges limites, sans influence sur les résultats. Le temps nécessaire pour l'enregistrement de l'émission est, dans les conditions habituelles de travail, de 60 s pour chaque solution. Sur une plaque photographique, il est donc possible de faire l'enregistrement, en double, de spectres, provenant de 5 à 6 solutions à analyser et de 4 à 5 solutions étalons, en moins d'une heure. Le résultat peut être connu, après avoir révélé, fixé, lavé et séché le cliché dans un intervalle de temps très court, à la suite d'un simple examen visuel. Pour l'analyse quantitative, qui nécessite un examen au microphotomètre, la durée est d'environ une heure pour 4 ou 5 éléments. Dans ces conditions, la méthode d'analyse par spectrophotométrie de flamme est particulièrement adaptée aux mesures en série et c'est dans ce cas qu'elle donne le meilleur rendement. Les propriétés énumérées ci-dessus font de cette source un instrument de mesure précieux, elle permet d'aborder et de résoudre des problèmes qui échappaient aux méthodes analytiques courantes ; l'utilisation de l'analyse spectrale de flamme dans le domaine de la Biologie doit être particulièrement intéressante car elle permet de suivre d'une manière statistique l'action simultanée de plusieurs facteurs.

A la flamme de Lundegårdh nous ajoutons la flamme oxygène-acétylène, alimentée toujours par pulvérisation de la solution à analyser. L'étude de ses émissions nous a montré qu'il est possible d'utiliser cette nouvelle source en analyse spectrale. A l'aide de cette flamme il est possible de mettre en évidence et de doser l'aluminium, en plus des éléments excitable dans la flamme air-acétylène. La sensibilité de son émission permet d'obtenir les raies  $\lambda$  3961,5 et 3944,0 Å à partir de 50  $\mu$ g de Al par  $\text{cm}^3$  pour nos conditions de travail.

## BIBLIOGRAPHIE

## Ouvrages.

1. LUNDEGÅRDH (H.). — Die quantitative Spectralanalyse der Elemente, I, 1929, et II, 1934. Éd. G. Fischer, Iéna.
2. MITCHELL (R. L.). — The spectrographic analysis of soils, plants and related materials. Éd. Herald, York, 1948. — Publ. Commonwealth Bureau of Soil Science, Harpenden, England.
3. HENRICI (H.), SCHEIBE (G.). — Chemische Spectralanalyse, 1939. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.
4. CANDLER (C.). — Practical Spectroscopy, 1949. Éd. Hilger et Watts, London.

## Articles.

1. HERSCHEL (J. F.). — *Light*, London, 1827.
- 1a. BREWSTER (D.). — *Edinburgh Roy. Soc. Proc.*, 6, 145,

2. KIRCHHOFF (G.), BUNSEN (R.). — *Pogg. Ann.*, **110**, 161-189 (1860). — *Phil. Mag.*, **20**, 89 (1860); **22**, 329 (1861). — *Ann. Chim.-Phys.*, **62**, 452 (1861).
3. LOCKYER (J. N.), ROBERT (W. C.). — *Proc. Roy. Soc.*, **21**, 507-508 (1873). — *Phil. Transaction*, **163**, 1, 261 (1873); **164**, 11, 479 et 865 (1874).
4. HARTLEY (W. N.). — *Proc. Roy. Soc.*, **36**, 421 (1884). — *Phil. Transact.*, **175**, 11, 49 et 325 (1884). — *Journ. Soc. of Arts* (1886). — *Proc. Roy. Soc.*, **69**, 283 (1902).
5. POLLOK (J. H.), LEONARD (A. G. G.). — *Roy. Dublin. Soc. Proc.*, **11**, 217, 229, 257 (1907).  
LEONARD (A. G. G.). — *Idem.*, **11**, 269 (1908).  
POLLOK (J. H.). — *Idem.*, **11**, 331 (1909); **11**, 184 (1907).  
LEONARD (A. G. G.), WHELAN (P.). — *Idem.*, **15**, 274 (1918).
6. GRAMONT (A. DE). — *C. R. Acad. Sci.*, **118**, 591 (1894); **118**, 746 (1894); **146**, 1260 (1908).
7. GRAMONT (A. DE). — *C. R. Acad. Sci.*, **144**, 1101 (1907).
- 7a. GRAMONT (A. DE). — *Idem.*, **147**, 307 (1908).
- 7b. GRAMONT (A. DE). — *Idem.*, **171**, 1106 (1920).
- 7c. GRAMONT (A. DE). — *Idem.*, **176**, 1104 (1923).
8. CHAMPION (P.), PELLET (H.), GRENIER (M.). — *C. R. Acad. Sci.*, **76**, 707-711 (1873).
9. JANSSEN (J.). — *C. R. Acad. Sci.*, **71**, 626 (1870).
10. GOUY (A.). — *C. R. Acad. Sci.*, **83**, 269-272 (1876).
11. GOUY (A.). — *Ann. Chim.-Phys.*, **18** (V<sup>e</sup> série), 5-101 (1879).
12. GOUY (A.). — *C. R. Acad. Sci.*, **85**, 439-442 (1877).
13. GOUY (A.). — *Idem.*, **85**, 70-72 (1877).
14. LUNDEGÅRDH (H.). — *Ark. Kemi. Min. Geol.*, **10 A**, n° 1 (1928). — *Lantbrukshögskolans Ann.*, **3**, 49 (1936). — *Zschr. f. Physik*, **66**, 109 (1930).
15. WAIHEL (F.). — *Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens Werken*, **14**, n° 2, 32-40 (1935).
16. HARTLEY (W. N.). — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **185 A**, 161-212 (1894).
17. HEMSALEGH (G. A.), WATTEVILLE (C. DE). — *C. R. Acad. Sci.*, **146**, 859 (1908); **146**, 962 (1908).

## CHAPITRE PREMIER

# LA FLAMME

### 1. GÉNÉRALITÉS

Considérons un mélange convenablement choisi d'un combustible, à l'état gazeux, et d'air, en repos à la température et à la pression environnantes et portons, en un point donné du mélange, la température à une valeur suffisamment élevée pour provoquer son inflammation. Le phénomène de combustion qui prend naissance se manifeste par une émission de chaleur et de lumière : c'est la *flamme*. Celle-ci se déplace au sein du mélange de proche en proche par conduction thermique. La quantité de chaleur dégagée dans la première tranche sert à porter progressivement la tranche voisine à la température d'inflammation et à compenser les pertes par conduction thermique. Dans ces conditions la vitesse de propagation de la flamme, qui est de quelques mètres par seconde, est uniforme et constante pendant toute la durée du phénomène, qui prend aussi le nom de *déflagration*. Dans certaines conditions de pression, la propagation de la flamme peut se faire par l'intermédiaire d'une onde de compression adiabatique ou onde d'explosion qui précède le front de la flamme ; c'est la *détonation* du mélange combustible. Ce phénomène qui a lieu quand on utilise comme comburant l'oxygène, se propage avec une vitesse comparable à celle du son dans les gaz chauds ou à celle des molécules ; la détonation est toujours accompagnée d'une augmentation de pression. La forme de la flamme, pour un mélange combustible donné, est déterminée par les conditions aérodynamiques d'écoulement des gaz. Si on enflamme un mélange combustible théorique, qui traverse un récipient tubulaire avec une vitesse supérieure à celle de la déflagration, la flamme prend une forme conique et coiffe l'extrémité du brûleur : c'est le cas général des brûleurs Bunsen. Un examen superficiel de cette flamme nous montre qu'elle est formée par la superposition de deux cônes, l'un à l'intérieur, brillant, de couleur bleu-vert, appelé *dard*, l'autre, enveloppant le dard, légèrement lumineux : c'est le *panache*. La température de combustion est une caractéristique des conditions de déflagration ou de détonation, et varie avec les différentes régions de la flamme. Dans les chapitres

qui suivent, nous examinerons avec quelques détails les conditions de formation de cette flamme et ses propriétés.

### 2. LIMITES D'INFLAMMABILITÉ

L'inflammation provoquée au milieu d'un mélange combustible ne peut se communiquer à toute la masse du gaz que si celui-ci contient des quantités de combustible données et comprises entre certaines limites inférieure et supérieure dénommées « limites d'inflammabilité ». Elles s'expriment en pourcentage, en volume, du gaz combustible par rapport au volume total du mélange gazeux. Les valeurs trouvées pour ces limites varient avec les conditions expérimentales et sont fonction, pour un mélange donné, des conditions initiales de pression, de température et d'état hygrométrique. Ces valeurs sont influencées par la forme et les dimensions du récipient, la nature des parois et le sens de propagation de la flamme. Pour définir avec précision les limites d'inflammabilité d'un mélange combustible gazeux, il est donc indispensable d'indiquer les conditions dans lesquelles ces mesures ont été faites.

Les valeurs numériques que nous donnons dans le tableau I-1 montrent la variation des limites d'inflammabilité en fonction de la teneur en oxygène du mélange combustible.

Le tableau I-2 montre l'influence des dimensions du récipient sur les limites d'inflammabilité du mélange acétylène-air, pris à la température de 20°C et à la pression atmosphérique.

L'élévation de la température initiale, à laquelle se trouve un mélange combustible, a pour conséquence un élargissement des limites d'inflammabilité. Le tableau I-3 présente les mesures de White (3) sur un mélange hydrogène-air et oxyde de carbone-air, placé dans un récipient tubulaire de 2,5 cm de diamètre, pour une combustion verticale descendante.

Une élévation de la pression initiale a généralement un effet semblable sur les limites d'inflammabilité qui s'écartent, en se rapprochant toutefois pour des pres-

TABLEAU I-1 (1)

| Volume d'oxygène<br>du mélange<br>oxygène-azote<br>utilisé (en o/o) | Limites d'inflammabilité |            |
|---------------------------------------------------------------------|--------------------------|------------|
|                                                                     | inférieure               | supérieure |
| <i>Hydrogène</i>                                                    |                          |            |
| 21                                                                  | 9,5                      | 65,2       |
| 40,1                                                                | —                        | 81,1       |
| 41,0                                                                | 9,3                      | —          |
| 56,2                                                                | —                        | 86,3       |
| 59,4                                                                | 9,3                      | —          |
| 96,0                                                                | 9,4                      | —          |
| 98,3                                                                | —                        | 91,6       |
| <i>Oxyde de carbone</i>                                             |                          |            |
| 21                                                                  | 15,65                    | 70,9       |
| 37,8                                                                | —                        | 83,4       |
| 40,9                                                                | 15,95                    | —          |
| 50,8                                                                | —                        | 87,6       |
| 59,2                                                                | 15,95                    | —          |
| 95,6                                                                | 16,73                    | —          |
| 98,3                                                                | —                        | 93,5       |
| <i>Méthane</i>                                                      |                          |            |
| 21                                                                  | 6,26                     | 11,91      |
| 45,23                                                               | 6,32                     | 29,5       |
| 62,22                                                               | 6,37                     | 38,3       |
| 86,25                                                               | 6,49                     | 47,6       |
| 98,3                                                                | 6,50                     | —          |
| 98,9                                                                | —                        | 51,9       |
| <i>Ethane</i>                                                       |                          |            |
| 21                                                                  | 4,2                      | 9,5        |
| 37,4                                                                | 4,2                      | 21,5       |
| 59,5                                                                | 4,2                      | 33,35      |
| 74,7                                                                | 4,2                      | 39,35      |
| 93,7                                                                | 4,1                      | 45,80      |
| <i>Ethylène</i>                                                     |                          |            |
| 21                                                                  | 4,0                      | 14,0       |
| 40,4                                                                | 4,2                      | 33,75      |
| 59,5                                                                | 4,1                      | 47,55      |
| 74,7                                                                | 4,2                      | 56,2       |
| 93,7                                                                | 4,1                      | 61,8       |
| <i>Acétylène</i>                                                    |                          |            |
| 21                                                                  | 3,5                      | 52,3       |
| 40,5                                                                | 3,5                      | 74,0       |
| 58,0                                                                | 3,6                      | 82,0       |
| 78,5                                                                | 3,6                      | 87,0       |
| 96,8                                                                | 3,5                      | 89,4       |
| <i>Gaz de ville</i>                                                 |                          |            |
| 21                                                                  | 9,8                      | 24,8       |
| 40,5                                                                | 10,0                     | 45,4       |
| 58,0                                                                | 10,0                     | 57,4       |
| 96,8                                                                | 10,0                     | 73,6       |
| <i>Propane (82)</i>                                                 |                          |            |
| 21                                                                  | 2,37                     | 9,5        |
| <i>Butane (82)</i>                                                  |                          |            |
| 21                                                                  | 1,86                     | 8,41       |

sions aux environs de 10 atm. Le graphique de la fig. I-1 donne les résultats obtenus par Berl et Werner (4), pour un mélange hydrogène-air. Aux faibles pressions, les limites d'inflammabilité se rapprochent, il existe une pression critique au-dessous de laquelle la combustion ne peut plus avoir lieu, quelle que soit la composition du mélange combustible. Le tableau I-4

TABLEAU I-2 (2)

| Diamètre<br>du récipient<br>en cm | Limites d'inflammabilité |            |
|-----------------------------------|--------------------------|------------|
|                                   | inférieure               | supérieure |
| 0,08                              | 7,7                      | 10,0       |
| 0,2                               | 5,0                      | 15,0       |
| 0,6                               | 4,0                      | 40,0       |
| 4,0                               | 2,9                      | 64,0       |

TABLEAU I-3

| Température                 | Limites d'inflammabilité |            |
|-----------------------------|--------------------------|------------|
|                             | inférieure               | supérieure |
| <i>Hydrogène-air</i>        |                          |            |
| 17° C                       | 9,4                      | 71,5       |
| 100°                        | 8,8                      | 73,5       |
| 200°                        | 7,9                      | 76,0       |
| 300°                        | 7,1                      | 79,0       |
| 400°                        | 6,3                      | 81,5       |
| <i>Oxyde de carbone air</i> |                          |            |
| 17° C                       | 16,3                     | 70,0       |
| 100°                        | 14,8                     | 71,5       |
| 200°                        | 13,5                     | 73,0       |
| 300°                        | 12,4                     | 75,0       |
| 400°                        | 11,4                     | 77,5       |

TABLEAU I-4

| Pression<br>en mm Hg | Limites d'inflammabilité |            |
|----------------------|--------------------------|------------|
|                      | inférieure               | supérieure |
| 760                  | 9                        | 53,5       |
| 600                  | 9                        | 52         |
| 400                  | 9,5                      | 45         |
| 300                  | 13                       | 33         |

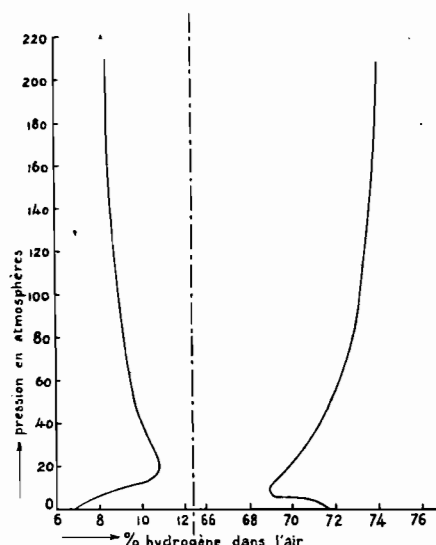


Fig. I-1. — Variation des limites d'inflammabilité d'un mélange hydrogène-air en fonction de la pression (d'après BERL et WERNER). Le trait vertical représente une coupure dans l'échelle des pourcentages.

donne les valeurs trouvées par Berl et Werner (4) pour un mélange hydrogène-air pris à la température de 20°C.

### 3. TEMPÉRATURES D'INFLAMMATION

La température d'inflammation ou point d'inflammation d'un mélange combustible gazeux est définie comme étant la plus basse température à laquelle la totalité du mélange peut être enflammée. Une fois la combustion amorcée, elle se propage d'elle-même, la

TABLEAU I-5

| Gaz                        | Température d'inflammation minima |         |
|----------------------------|-----------------------------------|---------|
|                            | air                               | oxygène |
| Hydrogène . . . . .        | 530° C                            | 450° C  |
| Oxyde de carbone . . . . . | 610                               | 590     |
| Méthane . . . . .          | 645                               | 645     |
| Éthane . . . . .           | 530                               | 500     |
| Propane . . . . .          | 510                               | 490     |
| Butane . . . . .           | 490                               | 460     |
| Éthylène . . . . .         | 540                               | 485     |
| Acétylène . . . . .        | 335                               | 350     |
| Gaz de ville . . . . .     | 560                               | 450     |

quantité de chaleur dégagée par la réaction étant suffisante pour compenser les pertes par conduction thermique (et rayonnement). Cette valeur est fonction de la nature du mélange combustible et de sa composition ; elle dépend aussi de la chaleur spécifique et

de la pression du mélange, de la capacité calorifique du récipient de combustion et de la nature des parois de ce récipient. Bien que cette valeur paraisse assez mal définie, les données expérimentales varient peu, pour un même mélange combustible, avec les conditions de travail.

Le tableau I-5 montre les températures d'inflammation minima de quelques gaz

Les graphiques de la fig. I-2 montrent, d'après Prettre et Laffitte (5), la variation du point d'inflammation pour un mélange hydrogène-air et oxyde de carbone-air.

Pour les différents mélanges d'acétylène avec l'air ou l'oxygène, Taffanel et Le Floch (6), Rimarski et Konschak (7), ont trouvé les résultats suivants :

TABLEAU I-6

| <i>o/o C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><br/>(en volume)<br/>dans l'air</i> | <i>t (°C)</i> | <i>Auteurs</i> | <i>o/o C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><br/>(en volume)<br/>dans O<sub>2</sub></i> | <i>t (°C)</i> | <i>Auteurs</i> |
|----------------------------------------------------------------------|---------------|----------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------|
| 10                                                                   | 500           | (6)            | 80                                                                           | 352           | (7)            |
| 20                                                                   | 400           | "              | 50                                                                           | 354           | "              |
| 45-55                                                                | 335           | "              | 30                                                                           | 386           | "              |
| 50                                                                   | 353           | (7)            |                                                                              |               |                |
| 30                                                                   | 374           | "              |                                                                              |               |                |
| 10                                                                   | 387           | "              |                                                                              |               |                |

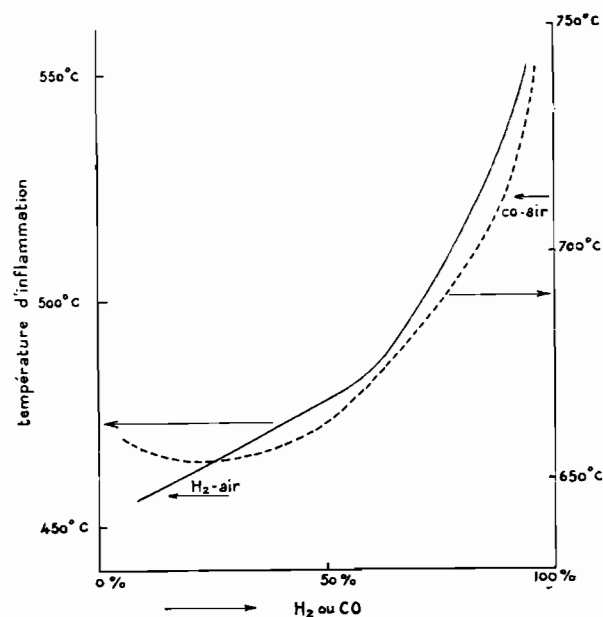


Fig. I-2. — Variation du point d'inflammation avec le pourcentage de combustible (d'après PRETTRE et LAFFITTE).

— : combustion de H<sub>2</sub> dans l'air (échelle de gauche).  
--- : combustion de CO dans l'air (échelle de droite).

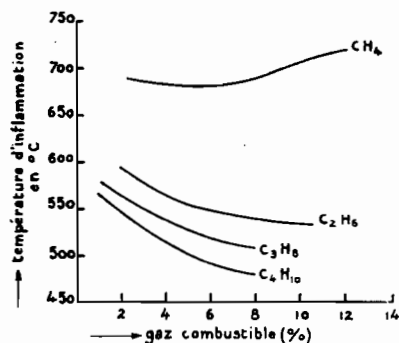


FIG. I-3. — Variation du point d'inflammation de quelques hydrocarbures, avec le pourcentage de gaz combustible (d'après MASON et WHEELER).

Les mesures de Mason et Wheeler (8), pour différents mélanges d'hydrocarbures et d'air sont résumées dans les courbes de la fig. I-3.

C'est en faisant des mesures de température d'inflammation par la méthode des tubes concentriques que Dixon et Coward (9) ont remarqué qu'un mélange combustible peut s'enflammer à une température plus basse que celle pour laquelle l'inflammation est instantanée. Dans ce cas l'inflammation a lieu avec un retard d'autant plus grand que la température est plus basse. Le tableau I-7 montre les résultats obtenus par Dixon (10), Dixon et Higgins (11), Dixon, Higgins et Harwood (12), pour les retards d'inflammation de l'hydrogène, brûlant dans l'air ou l'oxygène à la pression atmosphérique.

En réalité le phénomène de combustion commence à une température bien plus basse que celle à laquelle l'inflammation est instantanée. Les travaux de Bone et de ses collaborateurs (13), de Wheeler et Blair (14), Callender (15), Lewis (16), sur la combustion lente ou pré-combustion des hydrocarbures, ont montré que

TABLEAU I-7

| Retard d'inflammation en sec. | Température en °C |
|-------------------------------|-------------------|
| <b>Hydrogène-air</b>          |                   |
| 0,5                           | 630               |
| 1                             | 620               |
| 2                             | 606               |
| 3                             | 595               |
| 5                             | 588               |
| 10                            | 572               |
| <b>Hydrogène-oxygène</b>      |                   |
| 0,5                           | 625               |
| 1                             | 618               |
| 2                             | 606               |
| 3                             | 596               |
| 5                             | 588               |
| 10                            | 575               |

cette réaction commence à une température de 300°-350°C avec formation d'eau, d'oxyde de carbone, et d'aldéhyde. La combustion lente est accompagnée parfois d'émission lumineuse : ainsi, pendant la pré-combustion de l'oxyde de carbone dans l'air on voit apparaître une luminescence rouge violacée assez intense (Prettre et Laffitte (5)). Des phénomènes semblables ont été signalés dans la combustion du sulfure de carbone dans l'air. La luminescence des carbures saturés a été mise en évidence par Perkin (17) qui mettait en contact les mélanges combustibles avec une sphère de cuivre chauffée à une température assez basse. L'apparition de ce phénomène désigné quelquefois sous le nom de « flammes froides de Perkin » paraît être liée à la formation de composés instables d'oxydation. La présence de produits anti-oxydants arrête la luminescence.

#### 4. VITESSE DE PROPAGATION DE LA FLAMME

Lorsqu'on enflamme un mélange combustible, en portant un point quelconque du gaz à une température convenable, la réaction se propage d'une zone à l'autre par conduction thermique. La quantité de chaleur dégagée dans la première zone sert à porter la zone suivante à sa température d'inflammation et à compenser les pertes par conduction thermique. La flamme se propage d'une couche à l'autre avec une vitesse constante et uniforme, appelée *vitesse de propagation de la flamme* ou *vitesse de déflagration*, et qui s'exprime généralement en centimètres ou mètres par seconde. Cette vitesse dépend d'une série de facteurs, notamment : la composition du mélange combustible, les dimensions et la nature des parois du récipient de réaction, le sens de la propagation de la flamme, la température et la pression initiales du mélange gazeux, son état hygrométrique, etc... On ne peut donc parler de vitesse de propagation de la flamme que si l'on précise les conditions dans lesquelles cette mesure a été faite. Généralement cette vitesse ne dépasse pas quelques mètres par seconde pour le régime de déflagration.

La fig. I-4 montre, d'après Haward et Otawaga (18),

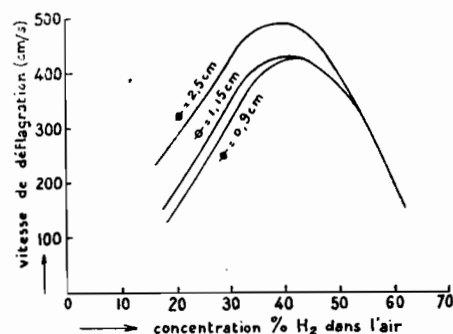


FIG. I-4. — Le chiffre porté sur chaque courbe représente le diamètre du brûleur.

les variations de la vitesse de déflagration pour des mélanges d'hydrogène et d'air, brûlés dans des récipients de diamètres différents, en position horizontale. L'inflammation est provoquée à l'extrémité ouverte du tube, l'autre extrémité étant fermée. Le mélange gazeux se trouve à la température et à la pression environnantes et est saturé en vapeur d'eau.

Le graphique de la fig. I-5, dû à Chapman (57), rassemble quelques valeurs de la vitesse de déflagration de différents gaz combustibles brûlant dans l'air ; les mesures sont faites dans des tubes d'un diamètre de 2,5 cm et d'une longueur de 150 cm. Généralement la valeur maxima de cette vitesse est obtenue pour des quantités de combustible se rapprochant du mélange théorique pour lequel la combustion est complète.

Le tableau I-8 donne les valeurs de cette vitesse maxima de déflagration pour différents gaz combustibles, avec l'air ou l'oxygène.

TABLEAU I-8

Vitesse de déflagration maxima.

| Combustible          | Diamètre du récipient de réaction (cm) | % en gaz combustible | Vitesse maximum de déflagration (cm/sec) | Auteurs  |
|----------------------|----------------------------------------|----------------------|------------------------------------------|----------|
| <i>Air</i>           |                                        |                      |                                          |          |
| Hydrogène . .        | 1                                      | 40                   | 440                                      | (19)     |
| Oxyde de carbone . . | 2,5                                    | 44,84                | 60,1                                     | (21)     |
| Méthane . .          | 2,65                                   | 10,0                 | 69,8                                     | (23)     |
| Ethane . .           | 2,5                                    | 6,53                 | 85,6                                     | (25)     |
| Propane . .          | 2,5                                    | 4,71                 | 82,1                                     | (25)     |
| Butane . .           | 2,5                                    | 3,66                 | 82,6                                     | (25)     |
| Acétylène . .        | 1,2                                    | 9,00                 | 266                                      | (26)     |
| Gaz de ville . .     | —                                      | 18                   | 55                                       | (32)     |
| <i>Oxygène</i>       |                                        |                      |                                          |          |
| Hydrogène . .        | 2,5                                    | 52,6                 | 3 680                                    | (20)     |
| Oxyde de carbone . . | 2,5                                    | 66,7                 | 250                                      | (22)     |
| Méthane . .          | 2,5                                    | 33,0                 | 5 502                                    | (24)     |
| Ethane . .           | —                                      | —                    | —                                        | —        |
| Propane . .          | —                                      | —                    | —                                        | —        |
| Butane . .           | —                                      | —                    | —                                        | —        |
| Acétylène . .        | 2,5                                    | 11,9                 | 2 480                                    | (20) (*) |
| Gaz de ville . .     | —                                      | 63,5                 | 2 070                                    | —        |

(\*) Pour l'acétylène, la propagation de la flamme a lieu avec une vitesse non uniforme.

La valeur de la vitesse de déflagration en fonction du diamètre du récipient de réaction a été étudiée par Mason et Wheeler (27), Coward et Hartwell (28),

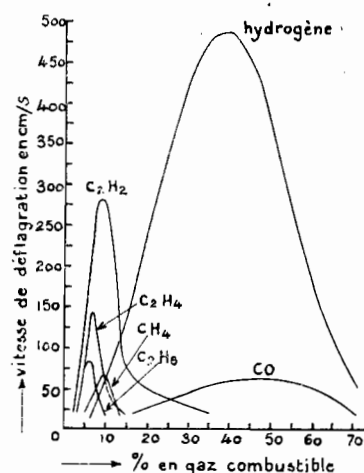


Fig. I-5.

pour un mélange méthane-air. Nous donnons dans la fig. I-6 les résultats obtenus.

Pour des diamètres inférieurs au centimètre, Payman et Wheeler (29) donnent les mesures résumées dans le tableau I-9.

L'examen de ces résultats conduit à admettre que la propagation de la flamme dans un phénomène de déflagration, n'a pas lieu seulement par conduction thermique, comme l'ont supposé Mallard et Le Chatelier, car dans ce cas, à partir d'un certain diamètre pour lequel l'action refroidissante des parois est négligeable, la vitesse de déflagration devrait être constante. Les résultats qui figurent dans le graphique précédent, montrent le contraire. C'est à la suite de ces mesures que Coward et Hartwell ont admis que la transmission

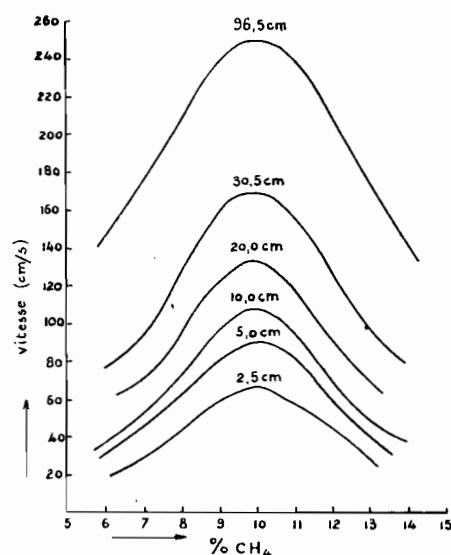


Fig. I-6. — Le chiffre porté sur chaque courbe représente le diamètre du récipient tubulaire.

TABLEAU I-9

Vitesse de déflagration, en cm/sec,  
dans un mélange méthane-air.

| Méthane<br>(o/o) | Diamètre du tube en mm |     |      |      |      |      |
|------------------|------------------------|-----|------|------|------|------|
|                  | 3,6                    | 4,5 | 5,6  | 7,2  | 8,1  | 9,0  |
| 7,6              | o                      | o   | ×    | ×    | ×    | ×    |
| 8,0              | o                      | o   | ×    | ×    | ×    | 32,6 |
| 8,25             | o                      | ×   | ×    | ×    | ×    | 34,8 |
| 8,4              | o                      | ×   | ×    | ×    | 36,5 | —    |
| 8,5              | o                      | ×   | 36,3 | 38,0 | 39,3 | 40,4 |
| 9,0              | o                      | ×   | 38,4 | 40,5 | 42,4 | 44,4 |
| 9,5              | o                      | ×   | 40,8 | 46,8 | 47,7 | 48,9 |
| 9,95             | o                      | ×   | 41,2 | 46,3 | 47,4 | 48,0 |
| 10,15            | o                      | o   | 40,8 | 44,5 | 46,7 | 47,9 |
| 10,5             | o                      | o   | 38,4 | 42,9 | 44,0 | 46,5 |
| 10,65            | o                      | o   | o    | ×    | 42,2 | 45,5 |
| 10,8             | o                      | o   | o    | ×    | 41,0 | —    |
| 11,0             | o                      | o   | o    | ×    | ×    | 42,5 |
| 11,5             | o                      | o   | o    | o    | ×    | 36,9 |
| 11,6             | o                      | o   | o    | o    | o    | 35,3 |
| 11,65            | o                      | o   | o    | o    | o    | ×    |
| 12,0             | o                      | o   | o    | o    | o    | ×    |

× L'inflammation se propage sur une faible distance et s'éteint.  
 o Pas d'inflammation.

de la flamme par conduction thermique, est accompagnée d'un mouvement de convection, d'autant plus important que le diamètre du récipient de combustion est plus grand. Ce courant de convection serait dû à la différence de densité entre les gaz brûlés et non brûlés. La propagation de la flamme par « le mouvement uniforme » de Mallard et Le Chatelier, n'a lieu que pour des diamètres compris entre certaines limites, l'une suffisamment grande pour que l'action refroidissante des parois soit négligeable, l'autre suffisamment faible pour que l'effet des courants de convection soit

pratiquement nul (30). La turbulence du milieu gazeux joue un rôle important sur la vitesse de propagation ; elle a été étudiée pour le mélange air-gaz de ville, par Kumagai et Kimura (128).

## 5. FORME ET STRUCTURE DE LA FLAMME

Lorsqu'on fait passer un gaz à travers un récipient cylindrique dans des conditions d'écoulement laminaire, la vitesse, considérée dans une section perpendiculaire à la direction de propagation, présente un maximum sur l'axe et une valeur nulle le long des parois du récipient ; sa variation peut être représentée suivant une loi parabolique. L'étude de la répartition des pressions dynamiques dans la masse gazeuse, à la sortie du récipient, donne les valeurs de ces vitesses, présentées graphiquement dans la fig. 1-7.

Ce sont ces conditions d'écoulement, valables uniquement pour des vitesses infra-soniques, qui déterminent la forme de la flamme. Celle-ci dépend aussi de la forme et des dimensions de l'ajutage, de la composition du mélange combustible gazeux ainsi que de sa vitesse d'écoulement. Le régime permanent et la stabilité de la flamme à l'extrémité du brûleur ne sont assurés que pour une vitesse d'écoulement supérieure à la vitesse de déflagration du mélange considéré. Cette vitesse, qualifiée par Delbourg (32), de « vitesse critique » est définie comme étant la vitesse minimum d'écoulement pour laquelle il n'y a pas de propagation de flamme à l'intérieur du brûleur, ce qui donne lieu à la « prise de feu à l'injecteur ». La vitesse critique, pour un mélange de gaz combustibles et d'air croît :

a) proportionnellement au diamètre du brûleur si l'écoulement est laminaire ;

b) proportionnellement à la puissance  $1/7$  du diamètre si l'écoulement est turbulent. Dans les deux cas le mélange gazeux, correspondant à la combustion totale, est supposé être à la température de 20°C.

La vitesse critique, dans le premier cas, est environ deux à trois fois plus grande que la vitesse de déflagra-

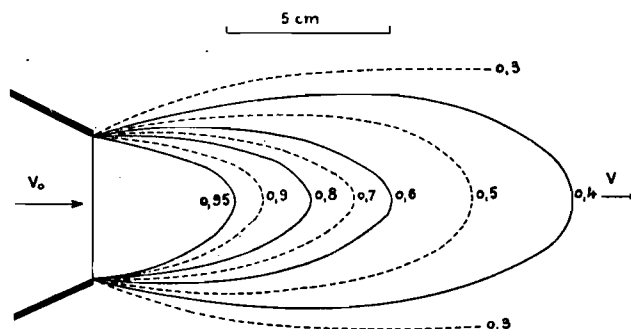


Fig. 1-7 (d'après LITTAYE (31)). — Lignes d'égale vitesse dans une section méridienne de la veine gazeuse. Les cotés portés sur la figure désignent les valeurs du rapport  $V/V_0$ . Diamètre de l'ajutage : 10 mm.

tion du même mélange combustible : si l'écoulement est turbulent, la vitesse critique, est suivant l'importance de la turbulence, de quatre à six fois supérieure à la vitesse de déflagration.

Les photographies suivantes, fig. 1-8, 9 et 10 montrent l'aspect des flammes pour les mélanges combustibles :

1-8, gaz de ville-air, en proportions théoriques :

1-9, acétylène-air, *a*) avec excès d'air, *b*) mélange en proportions théoriques, *c*) avec excès d'acétylène :

1-10, acétylène-oxygène, *a*) avec excès d'oxygène, *b*) mélange en proportions théoriques, *c*) avec excès d'acétylène.

Pour la flamme air-acétylène, le débit du mélange est environ 330 l/h (300 l/h air et 30 l/h acétylène) : pour la flamme oxygène-acétylène le débit est environ 600 l/h (300 l/h oxygène et 300 l/h acétylène).

La forme et la structure communes à ces trois flammes pour le cas de la combustion théorique, sont représentées schématiquement dans la fig. 1-11. En *a* le mélange gazeux traverse le brûleur en régime laminaire, et avec la vitesse critique correspondante : en *b* le mélange est chauffé à la température d'inflammation. La réaction primaire de combustion a lieu et donne naissance à la zone *c* de faible épaisseur, qui constitue le cône bleu ou dard de la flamme. Celui-ci coiffe le brûleur d'une membrane élastique ;

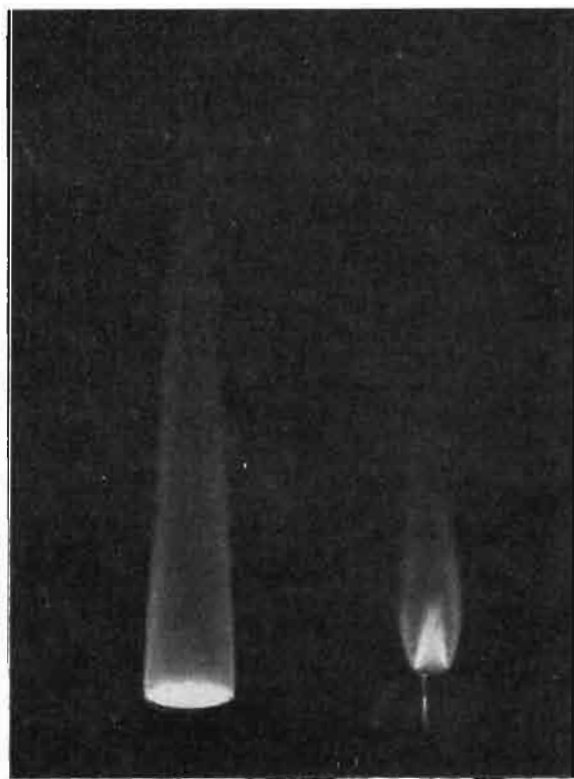


FIG. 1-8 (Échelle : 1/1,6).

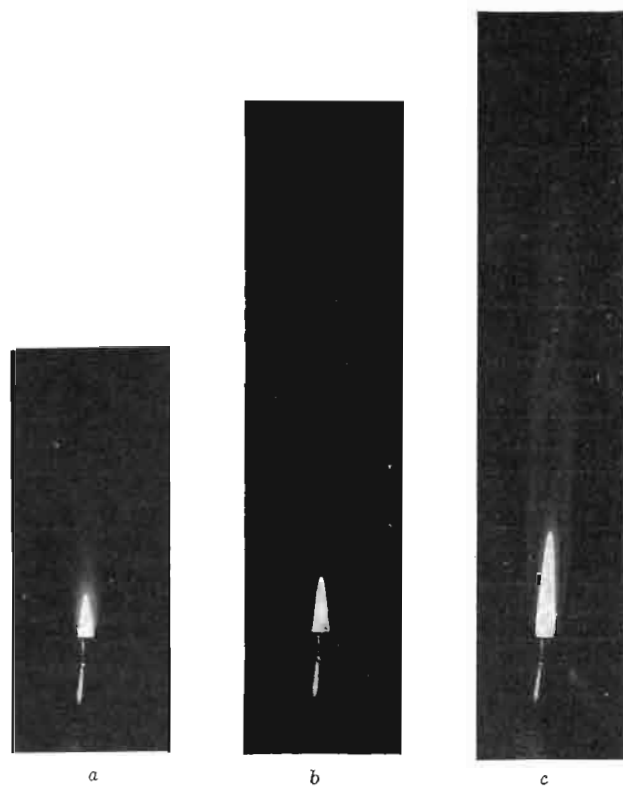


FIG. 1-9 (Échelle : 1/1,6).

ses conditions de formation, étudiées par Gouy (33), sont exprimées par la formule :

$$u = v \cos \alpha$$

dans laquelle :

$u$  = vitesse de déflagration en  $M$ ,

$v$  = vitesse d'écoulement en  $M$ ,

$\alpha$  = angle que fait la normale  $N$  au plan tangent en  $M$ , avec l'axe du brûleur.

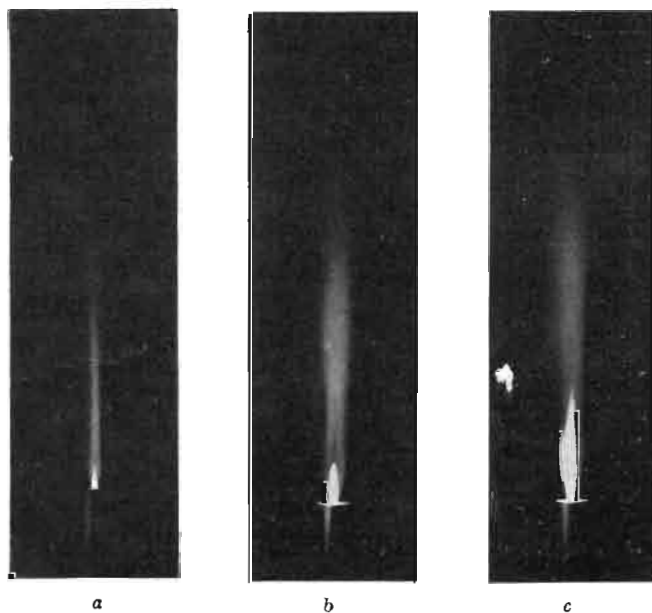


FIG. 1-10 (Échelle : 1/2).

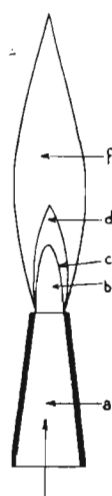


Fig. 1-11. — Schéma de la structure de la flamme pour des proportions combustible-comburant théoriques.

a, brûleur. — b, échauffement du mélange. — c, zone de réaction (dard). — d, région de température maximum. — f, panache.

A partir de cette formule on déduit la relation approchée :

$$h = r.v/u$$

où :

$h$  = hauteur du cône bleu,

$r$  = rayon de la buse du brûleur,

qui permet d'apprécier la hauteur du cône bleu et par suite la dimension de la flamme (34, 35) (fig. 1-12).

L'épaisseur du cône bleu, trouvée par Ribaud (36), à la suite de son travail sur la vitesse de propagation des flammes, est environ 0,3 mm pour la combustion de l'oxyde de carbone avec l'air et 0,16 mm pour la combustion de l'hydrogène avec l'air. La zone, précédant le cône bleu, où les gaz sont portés, par conduction thermique, à leur température d'inflammation, a une épaisseur comparable : elle est, d'après Ribaud, de 0,13 mm pour le mélange CO + air et de 0,05 mm pour le mélange H<sub>2</sub> + air. H. Klaukens et H. Wolfhard (37) donnent, pour l'épaisseur du cône bleu dans le cas de la combustion de l'acétylène avec l'air ou l'oxygène, une valeur d'environ 3/100 mm. Les travaux de Van der Poll et Westerdijk (38) ont montré que le cône bleu a une structure complexe. L'étude du dard, par la méthode des stries, a mis en évidence deux zones (fig. 1-13) : l'une, intérieure, qui est la zone de réaction, l'autre, extérieure, qui constitue la surface de luminescence, visible à l'œil.

Si l'on considère la flamme du mélange théorique acétylène-oxygène, la réaction primaire de combustion :



a lieu dans les deux zones du cône bleu pendant un intervalle de temps très court, de l'ordre de  $10^{-4}$  sec, suffisant pour porter les gaz à une température de 3 000°C. L'oxyde de carbone et l'hydrogène concentré autour du dard constituent la zone d, qui est celle de la plus haute température de la flamme. Elle enveloppe le cône bleu d'une couche de l'ordre de quelques millimètres d'épaisseur. La zone suivante f est constituée par la combustion secondaire du mélange d'oxyde

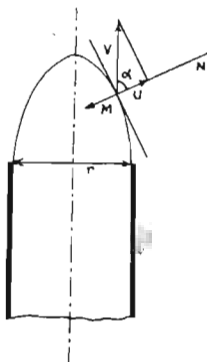


Fig. 1-12 (d'après BIRRO (34)).

ANALYSE SPECTRALE

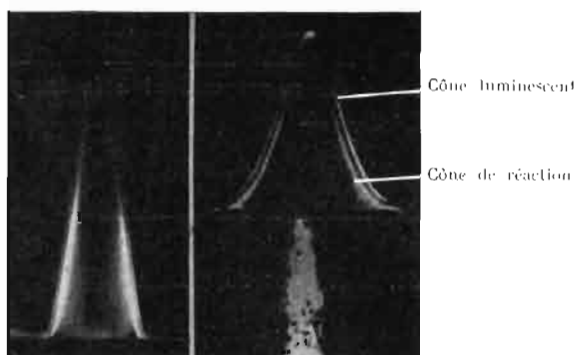
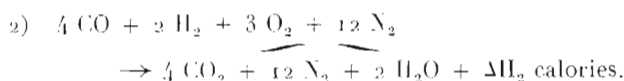


Fig. 1-13.

À gauche, d'après KLAUKENS et WOLFHARD (37) :

À droite, d'après WESTERDIJK (38).

de carbone et d'hydrogène avec l'air environnant suivant l'équation :



Cette région est appelée couramment le panache de la flamme. La structure de la flamme peut être analysée grâce à l'expérience de Teclu (40) et de Smithells et Ingles (41), qui permet de séparer le cône bleu du panache. L'appareil utilisé dans ce but est représenté dans la fig. 1-14. Il est constitué par un tube de verre N, long de 60 cm environ fixé à l'extrémité d'un brûleur M ; en S une sonde capillaire permet d'effectuer des prises de gaz. Au début de l'expérience on enflamme le mélange gazeux à l'extrémité supérieure du tube V et on obtient une flamme semblable à celle d'un brûleur Bunsen de grand diamètre. Par un réglage convenable du gaz combustible et de l'air on arrive à faire entrer le cône bleu à l'intérieur du tube V et à le fixer à l'extrémité du brûleur M. Le panache reste toujours fixé à l'extrémité du tube N. Cette séparation est possible grâce à la différence de vitesse de déflagration du mélange combustible correspondant à la réaction primaire de combustion dans le dard et du mélange correspondant à la réaction de combustion secondaire dans le panache. L'analyse des gaz, qui se trouvent entre le dard et le panache pendant la combustion, montre que, pour la flamme du gaz de ville avec l'air, cet espace est rempli d'un mélange de CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, vapeur d'eau, N<sub>2</sub>, qui brûlent à l'extrémité du tube N en contact avec l'air extérieur, et forment le panache. L'examen des prélèvements de gaz et les mesures des températures des flammes, pour la combustion du gaz de ville avec l'air, ont conduit Haber à conclure qu'il existe un équilibre chimique entre les

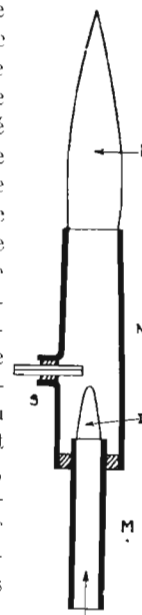


Fig. 1-14. Expérience de TECLU.

gaz et que leur rayonnement est purement thermique. D'après Haber (42) la combustion aboutit exactement à l'équilibre chimique correspondant à la température du mélange gazeux.

## 6. TEMPÉRATURE DES FLAMMES

### 61. Méthodes de mesure.

A la suite des réactions exothermiques de combustion, les gaz qui constituent la flamme sont portés à des températures variables suivant les conditions de combustion et la structure de la flamme. La mesure de ces températures a fait l'objet de nombreux travaux et méthodes, qui peuvent se diviser en deux groupes :

a) mesure directe de la température, par introduction d'un corps solide thermométrique dans les différentes zones de combustion de la flamme ;

b) pyrométrie optique, basée sur les propriétés du rayonnement des flammes.

Les mesures directes se font généralement par l'introduction d'un fil métallique ou d'un couple thermo-électrique dans la flamme. On mesure ensuite la variation de résistance ou la différence de potentiel de ces fils. Les valeurs obtenues par ces méthodes sont généralement trop faibles par suite des pertes par conduction et par rayonnement, qui sont d'autant plus importantes que le diamètre du fil est plus grand et que la température de la flamme est plus élevée. Pour compenser l'effet du diamètre, Smithells (43), Waggener (44), Nichols (45) et Passauer (46) mesurent successivement la température au même point d'une flamme avec des thermo-couples de diamètres décrois-

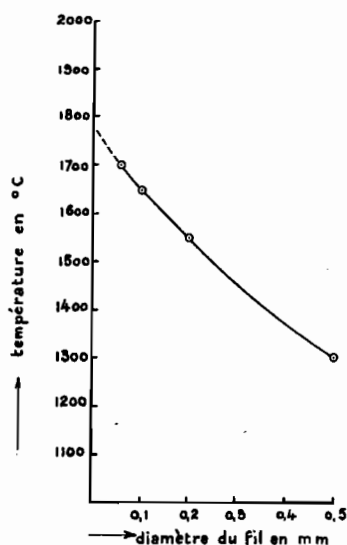


FIG. I-15. — Variation de la température mesurée avec le diamètre du fil thermométrique, pour une flamme à 1800°C (d'après WAGGENER).

sants. La température vraie doit s'obtenir par l'extrapolation, pour un diamètre nul, de la courbe des températures mesurées. Les résultats obtenus par Waggener, pour une flamme qui ne dépasse pas 1800°C sont indiqués dans le graphique de la fig. I-15. Cette méthode ne permet pas d'éliminer les pertes par radiation. Pour la compensation, au moins partielle, de ces pertes, on peut réaliser un équi-

bre thermodynamique entre la flamme et un fil métallique, en lui fournissant un supplément d'énergie, apporté par un courant électrique. La mesure de la température du fil doit donner, dans ces conditions, celle de la flamme. Cette méthode a été appliquée par F. Burkenbusch (47), H. Schmidt (48) et par le National Physical Laboratory (49), à la mesure des températures de flammes non éclairantes et ne dépassant pas 2000°C.

L'application des méthodes de pyrométrie optique aux flammes a permis d'étendre ces mesures aux températures les plus élevées. Ces méthodes supposent que la flamme est une source de rayonnement purement thermique. Cette affirmation, généralement admise, n'est valable que pour une zone bien définie de la flamme : le panache. Dans la zone de combustion primaire du dard, le rayonnement n'est pas en équilibre thermodynamique avec la flamme ; l'émission de lumière provient surtout des molécules et atomes activés : c'est la chimiluminescence.

Les premières mesures de températures par pyrométrie optique ont été appliquées par Kurlbaum aux flammes éclairantes des hydrocarbures. Pour ces flammes, les particules de carbone en suspension ont un diamètre de 6  $\mu$  (127) pour l'acétylène, et de 17,5  $\mu$  pour le gaz de ville ; étant donné ces faibles dimensions, on considère que leurs radiations sont en équilibre thermique avec la flamme : pour obtenir la température de celle-ci, il suffit donc de connaître celle de ces particules. Le rayonnement des flammes éclairantes peut être assimilé à celui d'un corps solide dont l'émission donne un spectre continu. Dans ces conditions ces flammes peuvent être considérées comme un corps noir qui obéit à la loi de Kirchhoff. La mesure des températures se réduit à comparer la flamme à un corps noir de température variable et connue. Cette comparaison a été réalisée par Kurlbaum (50) de la façon suivante :

L'image d'un corps noir est observée à l'aide d'un pyromètre optique muni d'un filtre monochromatique de transmission  $F(\lambda)$ . Si l'on interpose une flamme dont la température est inférieure à celle du corps noir, on observe une diminution de l'intensité lumineuse ; par contre, lorsque la flamme a une température supérieure à celle du corps noir, l'intensité lumineuse augmente. Quand la flamme et le corps noir sont à la même température, on n'observe aucun changement de l'intensité.

En effet, soient  $E(\lambda, T')$  la brillance spectrale énergétique \* du corps noir à la température  $T'$  pour la longueur d'onde  $\lambda$ , et  $e(\lambda, T)$  celle de la flamme à la température  $T$  pour la même longueur d'onde. Soient  $D(\lambda)$  et  $\alpha(\lambda)$  les facteurs de transmission et d'absorption de la flamme ; en négligeant son pouvoir réflec-

\* Pour la définition de cette quantité, voir par exemple G. Bruhat.

teur et son pouvoir diffusant,  $D(\lambda)$  et  $\alpha(\lambda)$  sont reliés par la relation :

$$D(\lambda) = 1 - \alpha(\lambda).$$

Dans le cas d'égale brillance de la flamme et du corps noir, on obtient les « conditions de Kurlbaum » en écrivant que la brillance du corps noir vu à travers le filtre  $\left(\int E(\lambda, T') F(\lambda) d\lambda\right)$  est égale à la somme de la brillance du corps noir vu à travers la flamme et le filtre  $\left(\int E(\lambda, T') D(\lambda) F(\lambda) d\lambda\right)$  et de la brillance de la flamme vue à travers le filtre  $\left(\int e(\lambda, T) F(\lambda) d\lambda\right)$  :

$$\int E(\lambda, T') F(\lambda) d\lambda = \int E(\lambda, T') D(\lambda) F(\lambda) d\lambda + \int e(\lambda, T) F(\lambda) d\lambda$$

les intégrales étant prises sur le domaine de transmission du filtre. En remplaçant  $D(\lambda)$  par  $1 - \alpha(\lambda)$  et en simplifiant, on obtient :

$$\int E(\lambda, T') \alpha(\lambda) F(\lambda) d\lambda = \int e(\lambda, T) F(\lambda) d\lambda.$$

D'après la loi de Kirchhoff, la brillance spectrale énergétique  $e(\lambda, T)$  d'un corps est égale au produit de celle du corps noir  $E(\lambda, T)$  à la même température et pour la même longueur d'onde, par le facteur d'absorption  $\alpha(\lambda)$  du corps :

$$e(\lambda, T) = E(\lambda, T) \cdot \alpha(\lambda).$$

Il en résulte :

$$\int E(\lambda, T') \alpha(\lambda) F(\lambda) d\lambda = \int E(\lambda, T) \alpha(\lambda) F(\lambda) d\lambda$$

soit :

$$E(\lambda, T') = E(\lambda, T).$$

Cette égalité n'est possible que si  $T = T'$ , c'est-à-dire si la température de la flamme est égale à celle du corps noir.

Si on tient compte du facteur de réflexion  $r$  de la flamme, qui est de l'ordre de 10/100 (50), on obtient une valeur trop faible ; pour compenser les pertes par réflexion, la flamme devra être à une température supérieure à celle du corps noir, au moment de l'égalité de brillance. Pour la lumière rouge ( $\lambda = 0,66 \mu$ ), en prenant  $\alpha = 0,064$  et  $r = 0,01$ , Höffmann et Tingwaldt ont calculé que la flamme acétylénique à 2100°K est à égalité de brillance avec le corps noir à 2070°K, soit un écart de 30°.

Le montage proposé par Kurlbaum et qui permet de réaliser cette égalisation est représenté dans le schéma de la fig. I-16, où  $N$  représente le corps noir constitué par un filament de tungstène alimenté par la batterie  $B$ , et dont la brillance peut être réglée à l'aide du rhéostat  $R$ . L'image de  $N$  est projetée par la lentille  $l$  dans la flamme  $E$  dont on veut mesurer la température. Les deux images sont ensuite repri-

ses par l'objectif  $Ob$  du pyromètre optique  $P$  qui les projette sur le filament  $f$  de la lampe tare alimentée par la batterie  $b$  à travers le rhéostat  $r$  et le galvanomètre  $G$ . On les observe par l'oculaire  $Oc$  à travers le filtre  $Fi$ . La manipulation consiste à régler la brillance du corps noir de manière que la présence de la flamme ne modifie pas son équilibre avec le filament  $f$ . Dans ces conditions la température indiquée par le pyromètre est celle de la flamme.

Cette méthode ne peut être utilisée que pour la mesure de la température des flammes éclairantes ; son adaptation à la pyrométrie des flammes non éclairantes est due à Féry (51) et à Kurlbaum et Schulze (52). Par introduction d'un sel de sodium ou de lithium, ces flammes se colorent et émettent la raie de résonance respective\*. De la comparaison de cette émission à celle du corps noir de référence on obtient, pour l'égalité de brillance des deux sources la température de la flamme. Étant donné le caractère discontinu de l'émission, l'examen de la source se fait à l'aide d'un spectroscope. Le dispositif de mesure est représenté par la fig. I-17. L'image du corps noir, constitué par le ruban de tungstène  $N$ , est projetée par la lentille  $L_1$  dans la flamme  $E$ , colorée par un sel de sodium  $Na$ . Les deux images sont ensuite reprises par la lentille  $L_2$  qui les projette sur la fente  $f$  du spectroscope  $Sp$ , réglé sur la raie de résonance du sodium. Lorsque la brillance de la raie de résonance du sodium dans la flamme est plus grande que celle du filament  $N$ , elle se détache en clair sur un fond sombre ; si la brillance est inférieure, elle apparaît en sombre sur le fond clair du filament. En réglant convenablement, à l'aide du rhéostat  $R$ , la brillance du filament  $N$ , on arrive à faire disparaître le contraste entre ces deux images. Dans ces conditions, la température  $T$  de la flamme est égale à la température  $S$  du filament et peut être lue sur le galvanomètre  $G$  préalablement étalonné par rapport à des corps noirs de température connue. Au moment d'égale brillance des deux sources on a, pour la longueur d'onde  $\lambda$  :

$$E(\lambda, S) \cdot D(\lambda) + e(\lambda, T) = E(\lambda, S).$$

\* Pour la définition de la notion de raie de résonance, voir II<sup>e</sup> Partie, Chap. XII, § 345, p. 123.

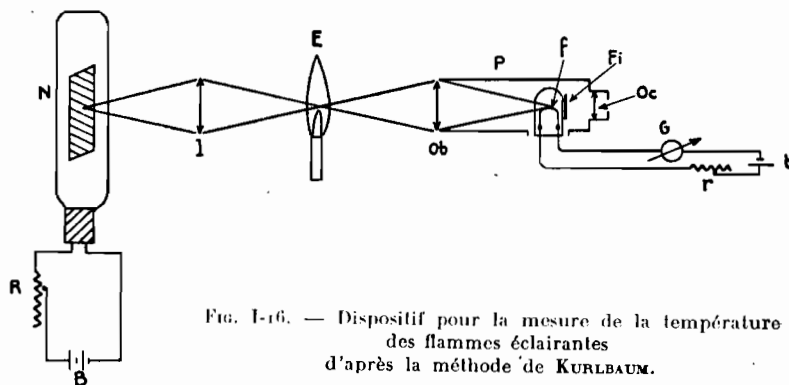


FIG. I-16. — Dispositif pour la mesure de la température des flammes éclairantes d'après la méthode de KURLBAUM.

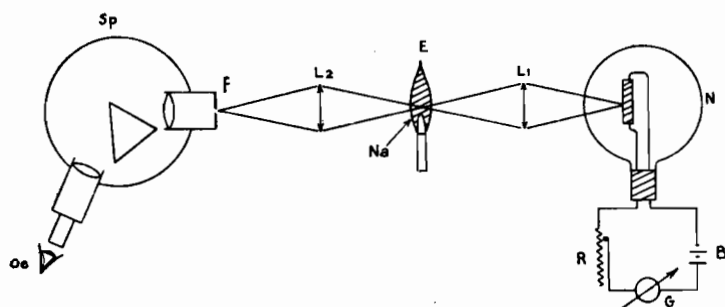


FIG. I-17. — Dispositif pour la mesure de la température des flammes non éclairantes. Méthode du renversement (d'après HENNING et TINGWALDT (53)).

En remplaçant  $D(\lambda)$  par  $1 - \alpha(\lambda)$ , on a finalement :

$$\frac{e(\lambda, T)}{\alpha(\lambda)} = E(\lambda, S).$$

Le premier membre de cette équation est, d'après la loi de Kirchhoff, égal à la brillance  $E(\lambda, T)$  du corps noir à la température  $T$  ; d'où  $T = S$ .

Ce procédé, connu sous le nom de *méthode de renversement*, a été employé dans de nombreux travaux sur la détermination des températures des flammes non éclairantes. Il implique, comme la méthode précédente, de considérer que le panache de la flamme est une source de rayonnement purement thermique et que l'émission de la raie de résonance du métal qui colore le panache se trouve en équilibre thermodynamique avec la flamme. La vérification de ces conditions a été faite, à la suite de mesures de températures, par différents procédés. Ainsi Schmidt (54), Kohn (55), Buchwal (56), Henning et Tingwaldt (53), Griffiths et Awbery (63), ont mesuré la température de la flamme du gaz de ville successivement par le procédé du fil chaud (47, 48), par la méthode de renversement dans la région visible et dans l'infra-rouge, et par des mesures d'émission et d'absorption pour la même région de la flamme. Ils ont trouvé le même résultat. Ils ont constaté, en même temps, que l'introduction du sel métallique à l'état solide ne modifie pas la température de la flamme. Par contre l'introduction du même sel sous forme de brouillard obtenu par pulvérisation d'une solution de ce sel, provoque un abaissement moyen de température de 15°C (58). Bien que l'hypothèse de l'origine thermique du rayonnement de la flamme soit vérifiée par les travaux que nous venons de citer, et généralement admise, il apparaît, dans certains cas, que l'émission peut être due en partie à d'autres processus (Cf. Chap. XV).

Un examen critique des méthodes de mesure des températures des flammes est donné dans les mémoires de Loomis et Perrott (60), Lewis et von Elbe (61), Laure et Gaudry (62), ainsi que dans les ouvrages cités à la fin de ce chapitre. Nous n'en parlerons pas ici.

Signalons encore que, si la mesure de la température d'une flamme est relativement facile, et aboutit, dans l'ensemble, à des résultats cohérents (du moins par les méthodes indiquées ci-dessus), la notion même de température d'une flamme est délicate à définir. Nous nous réservons de l'approfondir au Chapitre XV, après avoir donné des notions générales sur l'énergie thermique au Chapitre XI, § 23. Disons simplement que les méthodes précédentes mesurent la valeur moyenne de la température dans la région considérée de la flamme. On pourra aussi consulter à ce sujet l'ouvrage de A. G. Gaydon (pp. 168 et sq.).

## 62. Comparaison des températures fournies par diverses flammes.

A partir des valeurs des températures de flammes déterminées par les méthodes exposées ci-dessus, nous pouvons établir une comparaison entre les diverses sources qui s'offrent à nous.

On trouvera dans le tableau I-10 les températures maxima des flammes de divers gaz combustibles brûlant dans l'air ou dans l'oxygène. Les mesures ont été faites par la méthode du renversement dans le panache, à une hauteur de 2 à 3 mm au-dessus du cône bleu. Le tableau I-11 contient les valeurs des températures maxima des flammes fournies par l'éthylène, le propylène et le butylène brûlant dans l'air.

Les températures des tableaux I-10 et 11 nous permettent de choisir le mélange combustible donnant les flammes les plus chaudes, donc pouvant porter les atomes et les molécules aux niveaux d'excitation les plus élevés (Cf. Chap. XII). On voit que ce résultat est obtenu avec les mélanges acétylène-air et acétylène-oxygène : les températures obtenues sont respectivement 2 125°-2 325°C et 3 140°C environ. Ces valeurs élevées, comparables à celle fournie par la combustion théorique du carbone gazeux sont dues, d'une part, à la teneur élevée en carbone de l'acétylène (92,3 o/o en poids), et, d'autre part, à la nature endothermique de la formation de l'acétylène à partir de ses éléments (Cf. Chap. II, § 13).

## 63. Répartition de la température dans le panache de la flamme oxygène-acétylène et influence des variations de la composition du mélange combustible-comburant.

La fig. I-18 représente la répartition de la température dans les différentes régions du panache de la flamme  $C_2H_2 - O_2$  ; elle provient des mesures de Henning et Tingwaldt (53), faites sur la flamme d'un chalumeau recevant un mélange de 11,3 l/mn d'acétylène et 11,3 l/mn d'oxygène, avec une vitesse d'écoulement de 67 m/sec.

TABLEAU I-10

| Combustible             | Comburant | Réactions théoriques                                                                             | o/o de Combustible | Températures maxima en °C |                      |           |                                         |          |                    |
|-------------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------------|----------------------|-----------|-----------------------------------------|----------|--------------------|
|                         |           |                                                                                                  |                    | Expérimentales            |                      | Calculées | Calculées avec préchauffage des gaz à : |          |                    |
|                         |           |                                                                                                  |                    |                           |                      |           | 1 000° C                                | 2 000° C |                    |
| Carbone à l'état gazeux | Oxygène   | $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO - 26\,000 \text{ cal}$                                       | —                  | —                         | —                    | 3 050     | 3 730                                   | 3 980    | (64)               |
|                         | Air       | $C + \frac{1}{2} O_2 + 2N_2 \rightarrow CO + 2N_2 - 26\,000 \text{ cal}$                         | —                  | —                         | —                    | 1 970     | 2 330<br>2 690                          | —        | (64)<br>(65)       |
| Oxyde de carbone        | Oxygène   | $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 - 68\,000 \text{ cal}$                                    | —                  | 2 350                     | (67)                 | 2 160     | —                                       | —        | (66)               |
|                         | Air       | $CO + \frac{1}{2} O_2 + 2N_2 \rightarrow CO_2 + 2N_2 - 68\,000 \text{ cal}$                      | 36                 | 1 900                     | (71)                 | —         | —                                       | —        | —                  |
| Hydrogène               | Oxygène   | $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O - 58\,000 \text{ cal}$                                   | 78                 | 2 660<br>2 550            | (72)<br>(67)         | 2 690     | 2 740                                   | 2 960    | (64)               |
|                         | Air       | $H_2 + \frac{1}{2} O_2 + 2N_2 \rightarrow H_2O + 2N_2 - 58\,000 \text{ cal}$                     | 31,6               | 2 045<br>2 000            | (73)<br>(68)<br>(69) | 2 115     | —                                       | —        | (67)<br>(68)       |
| Méthane                 | Oxygène   | $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O - 191\,800 \text{ cal}$                                    | —                  | —                         | —                    | 2 720     | —                                       | —        | (66)<br>(69)       |
|                         | Air       | $CH_4 + 2O_2 + 8N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 8N_2 - 191\,800 \text{ cal}$                      | 10                 | 1 875                     | (73)<br>(71)<br>(74) | 1 955     | —                                       | —        | (66)               |
| Ethane                  | Oxygène   | $C_2H_6 + 3,5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O - 378\,810 \text{ cal}$                               | —                  | —                         | —                    | —         | —                                       | —        | —                  |
|                         | Air       | $C_2H_6 + 3,5O_2 + 14N_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 14N_2 - 378\,810 \text{ cal}$               | 5,8                | 1 895                     | (74)                 | —         | —                                       | —        | —                  |
| Propane                 | Oxygène   | $C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O - 530\,570 \text{ cal}$                                 | —                  | —                         | —                    | 2 850     | —                                       | —        | (75)               |
|                         | Air       | $C_3H_8 + 5O_2 + 20N_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + 20N_2 - 530\,570 \text{ cal}$                 | 4,15               | 1 925                     | (71)<br>(74)<br>(64) | 1 925     | —                                       | —        | (64)               |
| Butanée                 | Oxygène   | $C_4H_{10} + 6,5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O - 687\,940 \text{ cal}$                            | —                  | 2 900                     | (64)                 | 2 910     | 2 980                                   | 3 030    | (64)               |
|                         | Air       | $C_4H_{10} + 6,5O_2 + 26N_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O + 26N_2 - 687\,940 \text{ cal}$            | 3,2                | 1 895                     | (74)<br>(64)         | 1 930     | 2 360                                   | 2 630    |                    |
| Acétylène               | Oxygène   | $C_2H_2 + O_2 \rightarrow 2CO + H_2 - 106\,500 \text{ cal}$                                      | 44                 | 3 100<br>3 137            | (53)<br>(72)         | 3 110     | 3 180                                   | 3 240    | (64-66)<br>(69-70) |
|                         | Air       | $C_2H_2 + O_2 + 4N_2 \rightarrow 2CO + H_2 + 4N_2 - 106\,500 \text{ cal}$                        | 9                  | 2 325<br>2 125<br>2 397   | (73)<br>(68)<br>(81) | 2 050     | 2 410                                   | —        | (68)               |
| Gaz de ville            | Oxygène   | $\text{Gaz de ville} + 0,98O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O - 108\,790 \text{ cal}$                   | 65                 | 2 730                     | —                    | 2 800     | 2 860                                   | 2 930    | (64)               |
|                         | Air       | $\text{Gaz de ville} + 0,98O_2 + 3,9N_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + 3,9N_2 - 108\,790 \text{ cal}$ | 18                 | 1 707<br>1 840            | (53)<br>(64)         | 1 840     | 2 240                                   | 2 630    |                    |

Voir l'Avant-propos, p. 2, pour la convention de signe des chaleurs de réaction.  
Les chiffres entre parenthèses renvoient à la Bibliographie.

TABLEAU I-11

| Combustible   | Pourcentage du combustible dans le mélange gazeux | Température maximum | Références |
|---------------|---------------------------------------------------|---------------------|------------|
| Ethylène . .  | 7,0                                               | 1 975° C            | (68-74)    |
| Propylène . . | 4,5                                               | 1 935               | (74)       |
| Butylène . .  | 3,4                                               | 1 930               | (74)       |

D'après les mêmes auteurs, une variation de la proportion d'oxygène entraîne une légère diminution de la température : ainsi, pour un mélange à 1 partie d'acétylène et 3 parties d'oxygène, la température maximum diminue de 40°. Au contraire, une variation légère de la proportion d'acétylène produit une baisse sensible : pour un mélange à 1 partie d'oxygène et 1,07 d'acétylène, la température maximum diminue de 60°. La fig. I-19 indique, dans ce cas, les températures en trois points particuliers de la flamme. On observe en même temps un changement de la structure, visible sur la fig. I-10 (c) pour la flamme oxy-acétylénique, et sur la fig. I-9 (c) pour la flamme air-acétylène.

#### 64. Influence de la dissociation sur la température maximum de combustion.

L'examen du tableau I-10 nous montre qu'il est possible d'obtenir des flammes de température plus élevée, à condition de fournir un supplément d'énergie

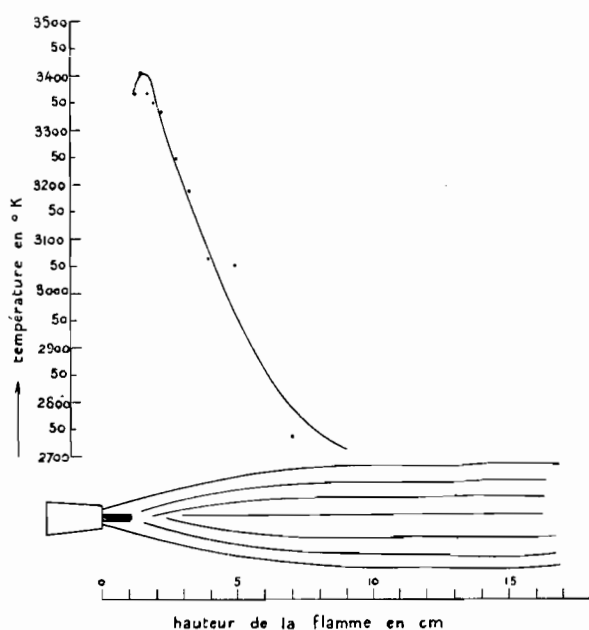
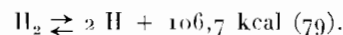


FIG. I-18. — Répartition de la température dans le panache de la flamme  $C_2H_2 - O_2$  (d'après HENNING et TINGWALDT (53)).

thermique par un préchauffage séparé des gaz combustibles. En effet, la combustion théorique du carbone gazeux dans l'oxygène à 20°C, en proportions stoechiométriques, donne une flamme dont la température calculée est de 3 500°C ; un pré-chauffage à 1 000°C fait monter cette valeur à 3 730°C, et un préchauffage à 2 000°C à 3 980°C.

Si on applique le même procédé à la combustion de l'acétylène dans l'oxygène, le résultat est pratiquement nul. Ce fait inattendu s'explique facilement par l'intervention de la dissociation des produits de combustion et des produits intermédiaires, notamment celle de l'hydrogène moléculaire conformément à la réaction :



Cette dissociation absorbe une partie des calories mises en liberté par la réaction de combustion et limite, de ce fait, l'élévation de la température. Le calcul de la température de la flamme oxy-acétylénique, sans tenir compte de cette dissociation, a conduit POLLITZER (78) à une valeur de 4 300°K, bien supérieure à celle mesurée par Henning et Tingwaldt ; au contraire, Ribaud (65), en en tenant compte, arrive à 3 000°C, ce qui est très proche de la réalité.

Il en est de même de la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène : si on ne tient pas compte de la dissociation de  $H_2$ , on trouve une température de 3 050°C, nettement supérieure à la valeur de 2 660°C, obtenue expérimentalement par Lurie et Sherman ; en tenant compte de cette dissociation, Ribaud arrive à une température de 2 850°C et Séférian (69) à 2 680°. Les mêmes

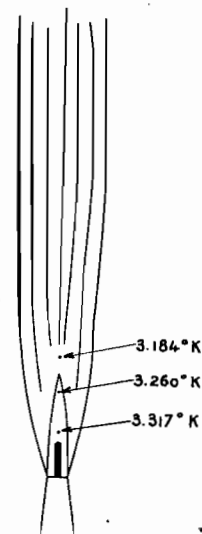


FIG. I-19.

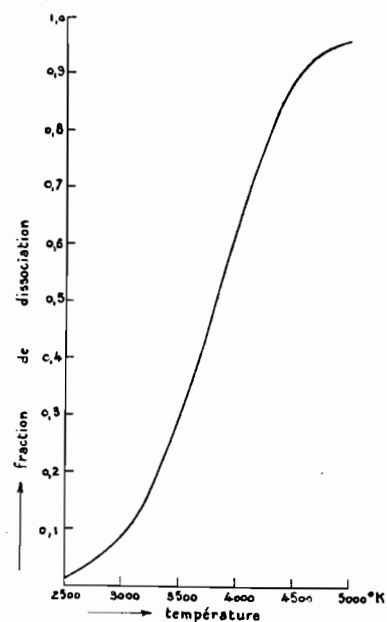
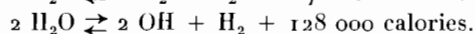
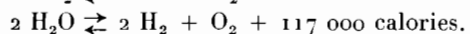
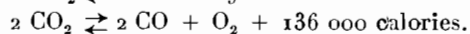
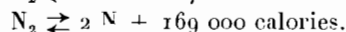


FIG. I-20. — Dissociation  $H_2 \rightleftharpoons 2 H$  à la pression atmosphérique en fonction de la température.

observations s'appliquent à la combustion du gaz de ville et à celle du butane.

L'effet de cette dissociation est d'autant plus marqué que la température de la flamme est plus élevée. La fig. I-20 donne la fraction de dissociation de  $H_2$  en fonction de la température, d'après Langmuir (80) ; on voit qu'à  $5\,000^\circ K$  la dissociation est pratiquement complète (94,7 o/o).

La fig. I-21, reproduite d'après Ribaud (voir aussi (116)) représente la dissociation des différentes molécules qui se trouvent dans la flamme, en fonction de la température (à la pression atmosphérique). Il s'agit des molécules  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$ , qui se dissocient suivant les réactions :



Toutes ces dissociations consomment une fraction importante de l'énergie thermique fournie par la combustion et limitent la température de la flamme. Pour augmenter cette valeur il serait donc nécessaire de faire rétrograder ces réactions. Théoriquement ceci est réalisable par une augmentation de pression ; en effet, les fractions de dissociation, notées dans les graphiques précédents, sont considérées à la pression atmosphérique. Un abaissement de pression a pour effet d'accroître cette dissociation ; par contre, une augmentation de pression la réduit. Toujours d'après Ribaud, et Ribaud et Sférian (116), nous donnons les valeurs de la dissociation de  $H_2$  en fonction de la température et pour différentes pressions (fig. I-22 a et b).

Le tableau I-13 montre l'effet de l'augmentation de la pression de combustion sur la température des flammes de quelques mélanges combustibles, pris à la pres-

TABLEAU I-13

| Mélanges combustibles  | Température en $^\circ C$ pour une pression |             |             |
|------------------------|---------------------------------------------|-------------|-------------|
|                        | atmosphérique (*)                           | 1 atm. (**) | 4 atm. (**) |
| $2CO + O_2$ . .        | 2 350                                       | 3 080       | —           |
| $CO + \text{air}$ . .  | 1 900                                       | 2 430       | 3 350       |
| $2H_2 + O_2$ . .       | 2 550                                       | 3 160       | —           |
| $H_2 + \text{air}$ . . | 2 045                                       | 2 435       | —           |

(\*) Voir tableau I-10.  
(\*\*) D'après Ribaud.

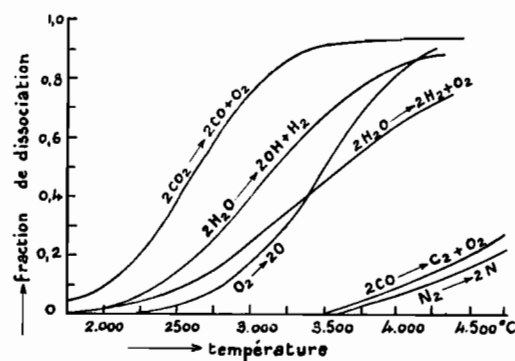


FIG. I-21. — Dissociation de  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  et  $CO$  à la pression atmosphérique, en fonction de la température.

sion atmosphérique et à une pression de une et quatre atmosphères (en plus de la pression atmosphérique).

A des pressions de plusieurs milliers d'atmosphères on peut considérer la dissociation comme nulle ; dans ce cas la combustion théorique du carbone dans l'oxygène donnerait une température d'environ  $6\,000^\circ C$ .

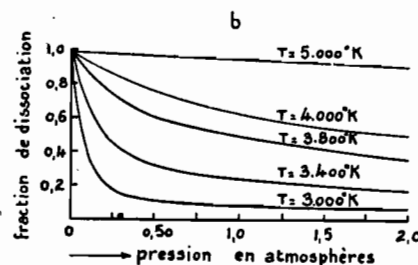
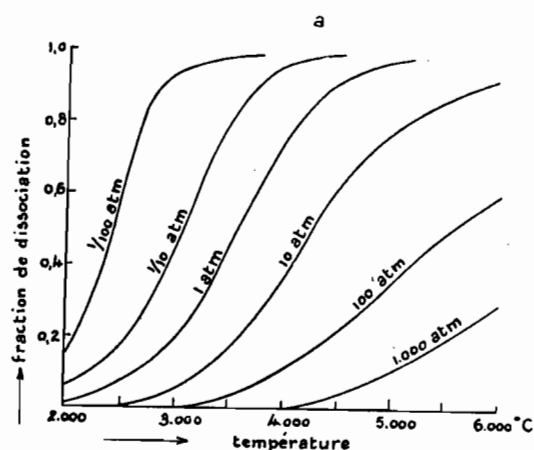


FIG. I-22. — Dissociation de  $H_2$ .

a, à diverses pressions, en fonction de la température ;  
b, à diverses températures, en fonction de la pression.

## 7. LA DÉTONATION

Nous avons étudié précédemment les conditions de transmission de la flamme par conduction thermique, et nous avons vu que, dans ce cas, sa vitesse de propagation ne dépassait pas quelques dizaines de mètres par seconde : c'était la déflagration.

En dehors de ce mode de propagation, Berthelot et Vieille, Mallard et Le Chatellier ont trouvé que dans certaines circonstances la vitesse de propagation de la flamme peut atteindre des valeurs de l'ordre de plusieurs milliers de mètres par seconde ; la transmission de la flamme a lieu dans ce cas par compression adiabatique. Une tranche du mélange combustible étant comprimée brusquement, sa température croît jusqu'à l'inflammation du mélange. La zone enflammée comprime la zone suivante qui s'enflamme à son tour et ainsi de suite. La transmission de la flamme a lieu par une onde explosive qui résulte de la superposition du phénomène de combustion et d'élévation de pression : c'est la *détonation* ou explosion du mélange combustible.

La propagation de la flamme par détonation ne peut prendre naissance que dans certains mélanges combustibles, ainsi les hydrocarbures et le gaz de ville ne peuvent donner une onde explosive qu'en présence d'oxygène.

Comme la déflagration, la détonation n'a lieu que pour une composition du mélange gazeux combustible comprise entre une limite inférieure et supérieure, appelées limites de détonation. Les valeurs de ces limites sont à l'intérieur des limites de déflagration du mélange considéré.

La naissance de l'onde explosive, pour un mélange combustible donné, est facilitée par une élévation de la pression initiale (83) ainsi que par la présence de vapeur d'eau (84). Des parois rugueuses accélèrent sa formation (85) ; le mode d'allumage joue aussi un rôle dans la production de la détonation : Laffitte a montré que l'emploi du fulminate de mercure l'amorce instantanément (86).

La détonation se propage dans le mélange combustible avec une vitesse constante dont la valeur dépend

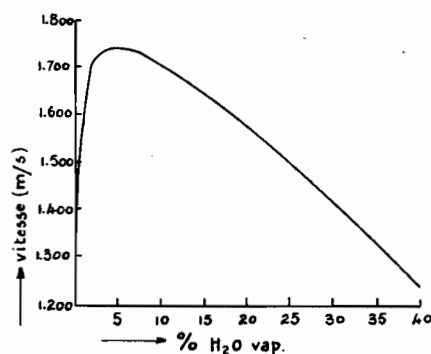


FIG. I-23. — Influence de la vapeur d'eau sur la vitesse de détonation du mélange  $\text{CO} + \text{O}_2$  (d'après Dixon (93)).

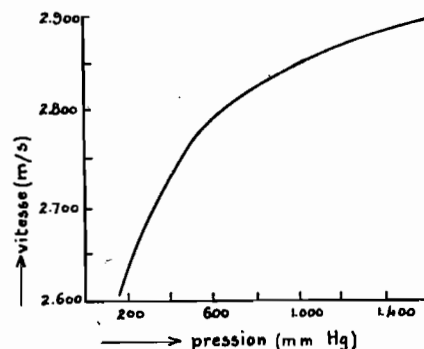


FIG. I-24. — Influence de la pression sur la vitesse de détonation du mélange  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2$  (d'après Dixon (93)).

de la nature et de la composition du mélange. Le tableau I-14 présente la vitesse de l'onde explosive pour différents mélanges, à la température ambiante et à la pression atmosphérique.

TABLEAU I-14

| Mélange combustible                               | Vitesse de détonation en m/s |
|---------------------------------------------------|------------------------------|
| $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . . . . .              | 2 821 (87)                   |
| $2\text{H}_2 + 4\text{O}_2$ . . . . .             | 1 927                        |
| $2\text{CO} + \text{O}_2$ . . . . .               | 1 089 (88)                   |
| $\text{CH}_4$ 50 o/o dans $\text{O}_2$ . . . . .  | 2 513 (89)                   |
| $\text{C}_2\text{H}_6 + 3,5 \text{O}_2$ . . . . . | 2 363 (88)                   |
| $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2$ . . . . .    | 2 581 (90)                   |
| $2\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . . . . .    | 2 160 (91)                   |
| $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . . . . .     | 2 920                        |

On remarque la faible variation de cette valeur pour les différents mélanges combustibles.

Étant donné le caractère endothermique de l'acétylène, celui-ci se décompose avec explosion lorsqu'il est soumis à une compression. Le tableau I-15 donne la vitesse de l'onde explosive pour différentes pressions initiales, d'après Berthelot et Le Chatellier (92).

TABLEAU I-15

Décomposition explosive de l'acétylène.

| Pression en $\text{kg/cm}^2$ . | 5     | 10    | 12    | 15    | 20    | 30    |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Vitesse en m/s . . .           | 1 050 | 1 100 | 1 280 | 1 320 | 1 500 | 1 600 |

L'influence de la vapeur d'eau sur la vitesse de détonation est donnée dans le graphique de la fig. I-23 d'après Dixon (93), pour un mélange  $\text{CO} + \text{O}_2$ .

Toujours d'après Dixon (93), nous donnons l'in-

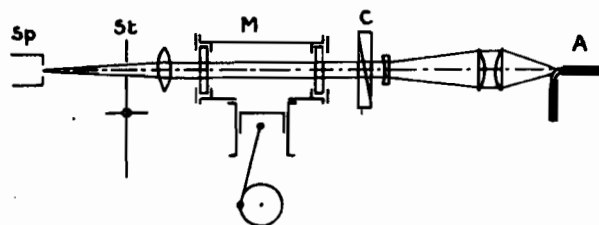


FIG. I-25. — Mesure de la température d'explosion d'un moteur à explosion (d'après GRIFFITH et AWBERY).

A, arc au charbon. — C, coin gris, d'épaisseur variable. — M, chambre d'explosion avec fenêtre en  $\text{SiO}_2$ . — Sp, spectrographe. — St, stroboscope commandé par le mouvement du piston.

fluence de la pression sur la vitesse de détonation d'un mélange  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  (fig. I-24). Il a montré aussi qu'une élévation de la température initiale abaisse légèrement cette vitesse.

La variation avec le diamètre du récipient dans lequel se propage la détonation a été examinée par Campbell (94), Laffitte (95) et Dumanois (96). Un élargissement du tube peut arrêter la propagation de la détonation.

Lorsqu'un mélange combustible gazeux est enflammé dans un récipient fermé, la pression croît jusqu'à une valeur maximum appelée pression d'explosion, qui s'établit généralement dans un intervalle de temps de l'ordre du millième de seconde. Comme on peut le voir d'après les données du tableau I-16, la pression d'explosion varie avec la nature du mélange gazeux.

TABLEAU I-16

| Mélange combustible                                 | Pression maximum (atm) |
|-----------------------------------------------------|------------------------|
| $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . . . . .                | 9,5 (97)               |
| $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 4\text{N}_2$ . . . . .  | 6,5 (98)               |
| $2\text{CO} + \text{O}_2$ . . . . .                 | 10,1 } (97)            |
| $2\text{CO} + \text{O}_2 + 4\text{N}_2$ . . . . .   | 7,3 }                  |
| $\text{CH}_4 + 1,84\text{O}_2$ . . . . .            | 14,35 (99)             |
| $\text{CH}_4$ 10,1 o/o dans l'air . . . . .         | 7,97 (100)             |
| $\text{C}_2\text{H}_6 + 3,5\text{O}_2$ . . . . .    | 15,30 (101, 102)       |
| $\text{C}_2\text{H}_6$ 5,6 o/o dans l'air . . . . . | 8,3 (103)              |
| $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2$ . . . . .      | 15,73 (102, 104)       |
| $\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2$ . . . . .    | 14,45 (101, 102, 105)  |

La pression initiale est la pression atmosphérique, la température est de  $15^\circ\text{C}$ .

A la pression maximum d'explosion correspond une température d'explosion qui est, pour le même mélange combustible, supérieure à la température de combustion. La mesure de cette valeur se fait toujours par la méthode de renversement de raie ; elle a été adaptée à ces mesures par Griffiths et Awbery (106), et ensuite par Hersley et Paton (107), Lloyd, Evans et

Watts (108). La fig. I-25 présente la réalisation de l'appareillage, pour le cas d'un moteur à explosion.

L'émission de la raie D du sodium, utilisée pour la mesure, est obtenue en ajoutant au combustible une solution d'éthylate de sodium dans l'alcool. Les mesures de température d'explosion, pour le cas d'un mélange essence-air, ont donné  $2460^\circ\text{K}$ .

Nous donnons, d'après Ribaud, les températures d'explosion pour divers combustibles avec l'air, mesurées dans un moteur à explosion :

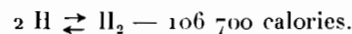
|                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| benzène . . . . .     | $2380^\circ\text{C}$ |
| Hexane . . . . .      | $1700^\circ\text{C}$ |
| Heptane . . . . .     | $1820^\circ\text{C}$ |
| Cyclohexane . . . . . | $2160^\circ\text{C}$ |

## 8. COMPLÉMENTS

Nous donnons dans ce paragraphe la description de deux sources de températures élevées, qui s'apparentent à la flamme uniquement par leur forme extérieure et leur nom ; mais elles ne proviennent pas d'une combustion. Ce sont : la flamme de l'hydrogène atomique ou flamme de Langmuir, et la décharge de haute fréquence ou torche de haute fréquence (fackelentladung).

### 81. La flamme de l'hydrogène atomique.

Dans cette source, la haute température résulte de l'énergie thermique libérée au moment de la recombinaison des atomes d'hydrogène, suivant la réaction exothermique :



Pour obtenir ces atomes, Langmuir (109) fait passer un courant d'hydrogène moléculaire à travers un arc électrique. Les molécules se dissocient en absorbant une quantité de chaleur, suivant la réaction prise de droite à gauche, et proportionnelle au nombre d'atomes libres formés. L'énergie thermique, absorbée par la dissociation des molécules d'hydrogène, est ensuite libérée sur le parcours du courant gazeux qui brûle au contact de l'air, en formant la flamme de Langmuir. Dans cette source de haute température, les atomes d'hydrogène jouent uniquement le rôle de transporteurs d'énergie, et permettent l'utilisation commode de l'énergie fournie par l'arc électrique. Dans sa réalisation industrielle, cette source est constituée par un arc qui jaillit entre deux électrodes de

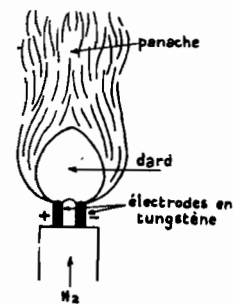


FIG. I-26. — Schéma de la flamme d'hydrogène atomique de LANGMUIR (d'après SÉRIAN (69)).

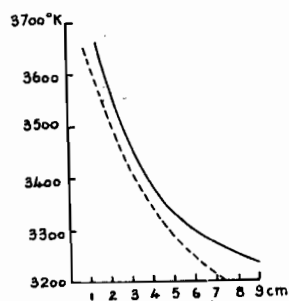


FIG. I-27. — Variation de la température de la flamme de LANGMUIR, suivant sa hauteur (d'après VAN DER BOLD).

--- : 8 A, 180 V.  
— : 10,5 A, 150 V.

molécules d'hydrogène sont dissociées en atomes et par un « panache » où ces atomes se recombinaient, en cédant leur énergie, et brûlent avec l'air extérieur. La région de la haute température se trouve immédiatement au-dessus du dard, elle est déterminée par la vitesse d'écoulement du gaz et la durée de vie des atomes d'hydrogène atomique. Celle-ci varie avec les conditions d'expérimentation (110), mais peut être considérée, d'après de Hemptinne (111), de l'ordre d'une demi-seconde, d'après Wood (112) et Senffleben (113) de l'ordre de  $1/5$  de seconde.

D'après les calculs de Ribaud et Séférian (116), de Séférian (69 et 114), la température de cette flamme, dans la région la plus chaude, est de  $3\ 960^{\circ}$  à  $4\ 100^{\circ}\text{K}$ ; dans ces conditions elle serait formée par :

H = 55 o/o en volume  
H<sub>2</sub> = 5 o/o »  
H<sub>2</sub>O = 25 o/o »  
O<sub>2</sub> = 15 o/o »

Les mesures de températures ont été faites par Van der Bold (115), par la méthode de renversement des raies pour un arc de 8 A et 180 V, et 10,5 A et 150 V, et une distance de 2 mm entre des électrodes

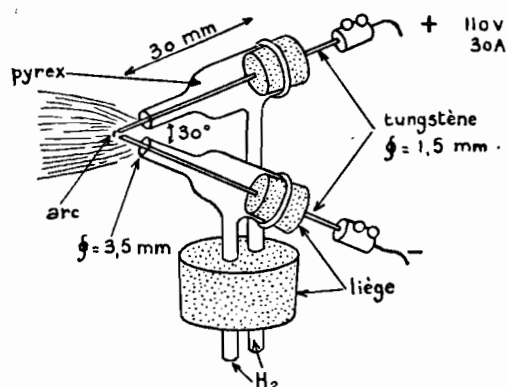


FIG. I-28. — Réalisation d'une flamme de LANGMUIR au laboratoire (d'après RIBAUD (119)).

tungstène au travers desquelles on fait passer un courant d'hydrogène. La fig. I-26 présente schématiquement l'appareillage et la forme de la flamme d'hydrogène atomique. L'arc est amorcé à l'extrémité des électrodes ayant un diamètre de 4 mm, sous une tension de 110 V et un courant en marche de 50-52 A. Dans ces conditions la perte en métal est de l'ordre de 0,05 g/mn. La flamme est constituée

par un « dard » de couleur rose dans lequel les

de tungstène ayant un diamètre de 3 mm. Le jet d'hydrogène projeté dans l'arc s'écoule avec une vitesse de 3 m/sec, par un orifice de 3 mm de diamètre. Les résultats obtenus pour différentes hauteurs de la flamme sont indiqués dans la fig. I-27.

L'examen de l'émission spectrale de la flamme de Langmuir a été faite par Ribaud et Séférian (116) et par Baldet et Chalonge (117). Ils ont trouvé, pour le dard, le spectre de Balmer, sans spectre moléculaire, avec les raies H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> et H<sub>γ</sub>, et un spectre continu (126). L'émission du tungstène apparaît rarement dans la flamme. Séférian (118) trouve cependant les raies ultimes :

4 008,76 Å  
λ 4 294,62 Å  
4 302,12 Å

dues aux traces de vapeurs du métal. Dans le panache, on trouve les raies de Balmer, mais moins intenses que dans le dard. Le spectre moléculaire est absent. Dans l'ultra-violet, le dard émet le spectre atomique de l'hydrogène, comparable à l'émission d'un tube à hydrogène à décharges condensées. Dans le panache on trouve les bandes de la molécule OH, avec les raies de Balmer affaiblies (voir aussi (69)).

La réalisation au laboratoire d'une flamme d'hydrogène atomique peut se faire d'après les indications données dans la fig. I-28, suivant Ribaud (119).

Pour l'introduction, dans cette source, des éléments à analyser, on peut envisager l'emploi des mêmes procédés que ceux utilisés pour les flammes de combustion et que nous examinerons dans un prochain chapitre.

## 82. La décharge de haute fréquence.

La décharge en torche de haute fréquence, est une des formes sous lesquelles se présentent les décharges

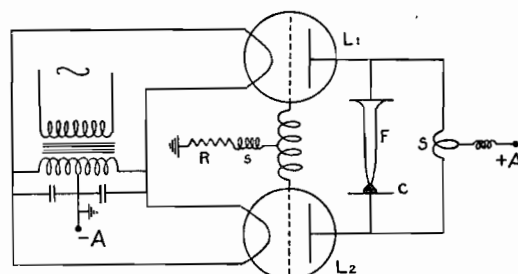


FIG. I-29. — Schéma d'un circuit oscillant pour flamme de haute fréquence (d'après CRISTESCO et GRIGOROVICI).

L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, lampes « Eimac » T II 100. — C, capacité constituée par deux plaques circulatoires en laiton,  $\Phi = 9$  à 15 cm, pouvant être écartées de 0 à 15 cm. — S, self de 70 mm de diamètre constituée par un tube en cuivre de 8 mm de diamètre : 1 spire pour une fréquence  $f = 8,45 \cdot 10^7$  Hertz et 3 spires pour une fréquence  $f = 6,25 \cdot 10^7$  Hertz. — s, 3 à 7 spires de 39 mm de diamètre en fil de cuivre de 2 mm. — R = 4 000  
— A { 2 500 à 2 750 V et 170 à 180 mA à vide et  
+ A { 2 060 à 2 450 V et 250 à 310 mA en charge.

Distance entre les armatures du condensateur : 9,5 cm. — Hauteur de la décharge F : 6 cm, fixée à l'extrémité d'un cylindre de 35 mm terminé par une pointe de platine.

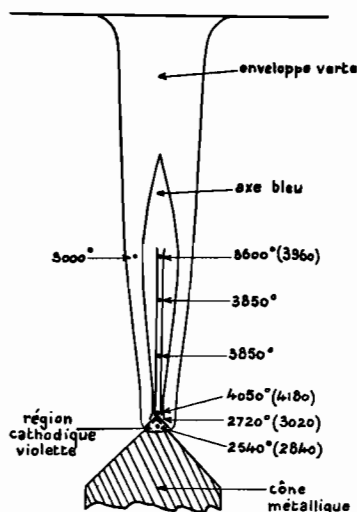


Fig. I-30. — Répartition de la température dans la décharge de haute fréquence (d'après CRISTESCO et GRIGOROVIC).

plateaux des capacités ou un autre point du circuit. La décharge, qui prend naissance après l'éloignement du conducteur, émet une lueur faiblement colorée en bleu-violet. Elle peut être fixée sur la pointe d'un cylindre métallique terminé en cône et posé sur le plateau horizontal de la capacité. Pour l'éteindre il suffit de souffler légèrement dessus.

Dans le schéma de la fig. I-22, nous donnons les caractéristiques du circuit oscillant convenant à sa formation (fig. I-29).

La forme et la structure de la décharge de haute fréquence, ainsi que les températures, suivant les différentes zones, sont résumées dans la fig. I-30.

Les valeurs sont exprimées en °K pour une fréquence de  $6,25 \cdot 10^7$  Hertz (et  $8,45 \cdot 10^7$  Hertz pour les chiffres entre parenthèses). Dans les deux cas, la puissance consommée est de 650 W. La mesure des températures a été faite en partant de la distribution d'intensité dans la structure de rotation des bandes moléculaires émises par la décharge, à savoir : la bande  $3\,371 \text{ Å}$  de  $N_2$  et la bande  $3\,064 \text{ Å}$  de OH, et par la méthode de renversement de la raie de résonance du sodium. Les deux procédés ont donné des résultats concordants. L'alimentation de cette décharge en solution à analyser n'est pas facile. Il serait possible d'envisager de la faire éclater à l'extrémité d'un cylindre en matière poreuse et réfractaire, qui renouvelle automatiquement par capillarité la solution évaporée dans la décharge. L'émission des raies du support n'apparaît pas dans la décharge.

#### BIBLIOGRAPHIE

##### Ouvrages et documents fondamentaux.

1. LAFFITTE (P.). — La combustion et la détonation des mélanges gazeux. *Traité de Chimie Minérale*. P. PASCAL. 4, 299-336, Masson, 1931.

électriques. Apparemment connue depuis longtemps (120, 121, 122, 123, 124) elle a été peu étudiée. Ce n'est qu'en 1941 que Cristesco et Grigorovici (125) ont soumis ce phénomène à un examen plus approfondi et ont mesuré sa température dans les différentes régions.

Cette décharge prend naissance dans un circuit oscillant de haute fréquence, environ  $10^7$  Hertz et quelques milliers de volts, lorsqu'on touche avec un conducteur isolé l'un des

2. ELLIS (Oliver C. de C.) and KIRKBY (William A.). — *Flame* 1936, Methuen and Co, London.
3. RIBAUD (G.). — *Les hautes températures*, 1939, Alcan, Paris.
4. RIBAUD (G.). — *Températures des flammes*, 1930, Hermann, Paris.
5. PRETTRE (M.). — *L'inflammation et la combustion explosive en milieu gazeux*, 1933, Hermann, Paris.
6. LEWIS (B.) and VON ELBE (G.). — *Combustion. Flames and Explosion of Gases*, 1938, Cambridge University Press.
7. BONE (W. A.) and TOWNEND (D. T. A.). — *Flame and Combustion in Gases*, 1927, Longmans Green, London.
8. JOST (W.). — *Mechanismus von explosionen und verbrennungen*, *Ztschr. Elektrochemie*, 41, n° 3, 183-194 et 232-255 (1935).
9. MALLARD (E.), LE CHATELIER (H.). — *Comptes rendus Acad. Sci.*, 91, 825 (1880); 93, 145 (1881). — *Bull. Soc. Chim. France* (II), 39, 2, 98, 268 et 369 (1883). — *Ann. Mines* (IV), 8, 274-618 (1883).
10. BERTHELOT (M.), VIEILLE (P.). — *Comptes rendus Acad. Sci.*, 93, 18 (1881); 94, 101 (1882); 95, 151 (1882). — *Ann. Chim.-Phys.* (V), 28, 289 (1883).
11. DIXON (M. B.). — *British Assoc. Reports*, 1880, 503; 1882, 486. — *Phil. Trans. Roy. Soc., A*, 175, 617 (1884).
12. RIBAUD (G.). — *Mesure des températures*, 1948, A. Colin, Paris.
13. RIBAUD (G.). — *Traité de Pyrométrie Optique*, 1931, *Revue d'Optique*, Paris.
14. HOFFMAN (F.), TINGWALDT (C.). — *Optische Pyrometrie*, 1938, Heft 115, Vieweg Braunschweig.
15. BRUNAT (G.). — *Cours d'Optique*, 3<sup>e</sup> éd., 1947, Masson, Paris.
16. GAYDON (A. G.). — *Spectroscopy and Combustion Theory* 2<sup>e</sup> éd., 1948, Chapman and Hall, Londres.

##### Articles.

1. TERRES, SCHNEIDER, KNICKENBERG, PEINERT, KRAGER. — *Journ. f. Gasbeleuchtung*, 63, n° 49, 785-792 (1920); 63, n° 50, 805-811; 63, n° 51, 820-825; 63, n° 52, 836-840.
2. LE CHATELIER (H.). — *Ann. Mines*, 19, 388 (1891).
3. WHITE (A. G.). — *Journ. Chem. Soc. London*, 121, 1244, 1688, 2561 (1922); 125, 2387 (1924); 127, 48, 672 (1925).
4. BERL (E.), WERNER (G.). — *Zschr. Angew. Chem.*, 40, 245 (1927).
5. PRETTRE, LAFFITTE. — *Comptes Rendus Ac. Sci.*, 187, 763 (1928); 188, 1403 (1929). — *Bull. Soc. Chim. France* (IV), 45, 785 (1929).
6. TAFFANEL, LE FLOCH. — *Comptes Rendus Ac. Sci.*, 156, 1544 (1913); 157, 469 (1913).
7. RIMARSKI, KONSCHAK. — *Autogen. Metallbearbeitung*, 21, 34 (1928).
8. MASON, WHEELER. — *Journ. Chem. Soc. London*, 121, 2079 (1922); 125, 1869 (1924).
9. DIXON, COWARD. — *Journ. Chem. Soc. London*, 95, 514 (1909).
10. DIXON. — *Rep. Brit. Assoc. Adv. Sc.*, 303 (1925); *Nature*, 120, 305 (1925).
11. DIXON, HIGGINS. — *Mem. Manchester Phil. Lit. Soc.*, 69, 19 (1925); 70, 29 (1926); 71, 1 (1927); 73, 21 (1929).
12. DIXON, HIGGINS, HARWOOD. — *Trans. Far. Soc.*, 22, 267 (1926).
13. BONE, WHEELER, STOCKING, ANDREW, SMITH, DRUGMAN. — *Journ. Chem. Soc. London*, 81, 535 (1902); 83, 1074 (1903); 85, 693 et 1637 (1904); 87, 910 et 1232 (1905); 89, 652, 660, 939, 1614 (1906).
14. WHEELER, BLAIR. — *Journ. Chem. Soc. Ind.*, 41, 303 (1922); 42, 81, 87, 415 (1923).
15. CALLENDER. — *Engineer*, 123, 147, 182, 210 (1927).
16. LEWIS. — *Journ. Chem. Soc. London*, 130, 1555 (1927); 132, 759 (1929); 133, 58, 2241 (1930).
17. PERKIN. — *Journ. Chem. Soc. London*, 41, 363 (1882).
18. HAWARD, OTAGAWA. — *Journ. Chem. Soc. London*, 109, 83 (1916).

19. MALLARD, LE CHATELIER. — *Comptes Rendus Ac. Sci.*, **93**, 145 (1881).
20. BONE, FRASER, WINTER. — *Proc. Roy. Soc.*, **114**, 402 (1924).
21. PAYMAN. — *Trans. Chem. Soc.*, **115**, 1446, 1454 (1919).
22. PAYMAN, WHEELER. — *Journ. Chem. Soc. London*, **135**, 1835 (1932).
23. PARKER, RHEAD. — *Trans. Chem. Soc.*, **105**, 2150 (1914).
24. PAYMAN. — *Trans. Chem. Soc.*, **117**, 48 (1920).
25. PAYMAN, WHEELER. — *Trans. Chem. Soc.*, **123**, 1251 (1923).
26. HAWARD, SASTRY. — *Trans. Chem. Soc.*, **111**, 841 (1917).
27. MASON, WHEELER. — *Journ. Chem. Soc. London*, **111**, 1044 (1917).
28. COWARD, HARTWELL. — *Journ. Chem. Soc.*, 1996 (1932).
29. PAYMAN, WHEELER. — *Trans. Chem. Soc.*, **113**, 656 (1918).
30. LAFFITTE (P.). — *Chaleur et Industrie*, **19**, n° 213, 33 (1938).
31. LITTAYE (G.). — Groupement Français pour le développement des recherches aéronautiques. *Note technique n° 19* (1945).
32. DELEOURE (P.). — *Thèse de Doctorat*, Paris, 1946. — Étude de la stabilité des flammes dans les courants gazeux. *Congrès de l'industrie du Gaz*, Paris, 1946; Pau, 1947.  
DELEOURE (P.). — Les caractéristiques d'utilisation des combustibles gazeux. *Rev. Gén. Mécanique*, **2**, 63-70 (1949).
33. GOUY (A.). — *Ann. Chim. Phys.*, **18**, 5 (1879).
34. BIARD (E.). — *Technique de l'utilisation du gaz*, p. 196, 1950, Sennac, Paris.
35. RIBAUD (G.). — *Chaleur et Industrie*, **19**, n° 213, 23 (1938).
36. RIBAUD (G.). — *Chaleur et Industrie*, **19**, n° 213, 28 (1938).
37. KLAUKENS (H.), WOLFFHARD (H.). — *Proc. Roy. Soc., A*, **193**, n° 1035, 512-524 (1948).
38. VAN DER POLL (A. N. T.) et WESTERDIJK (T.). — *Zschr. Techn. Phys.*, **22**, 29 (1941).
39. WESTERDIJK (T.). — *Rev. Inst. Français du Pétrole*, **6**, n° 3, 75-79 (1949).
40. TÉCLU. — *Journ. Prakt. Chemie*, **64**, 246 (1891).
41. SMITHELLS, INGLE. — *Journ. Chem. Soc.*, **61**, 204 (1892).
42. HABER, RICHARDT. — *Zschr. Anorg. Chem.*, **38**, 5 (1904).  
HABER, LE ROSSIGNOL. — *Zschr. Physik. Chemie*, **66**, 181 (1909).  
HABER, HODSMAN. — *Zschr. Physik. Chemie*, **67**, 343 (1909).
43. SMITHELLS. — *Trans. Inst. Gas Eng.*, **47** (1905).
44. WAGGENER (W. J.). — *Ann. der Phys.*, **58**, 579, (1896) (*Wied. Ann.*).
45. NICHOLS. — *Phys. Rev.*, **10**, 234 (1900); *Journ. Franklin Inst.*, **150**, 374 (1900).
46. PASSAUER. — *Gas und Wasserfach*, 1930.
47. BURKENBUSCH (F.). — *Wied. Ann.*, **67**, 649 (1899).
48. SCHMIDT (H.). — *Ver. d. Deut. Physik. Ges.*, **11**, 87 (1909).  
— *Ann. d. Phys.*, **29**, 971 (1909).
49. NATIONAL PHYS. LABO. REP. FOR 1926, 63.
50. KURLBAUM (F.). — *Phys. Zschr.*, **3**, 187, 332 (1902).  
RIBAUD (G.). — *C. R. Ac. Sci.*, **205**, 901 (1937).
51. FÉRY. — *C. R. Ac. Sci.*, **137**, 909 (1903).
52. KURLBAUM (F.), SCHULZE (G.). — *Verh. d. Deut. Phys. Ges.*, **8**, 239 (1906); **5**, 428 (1903).
53. HENNING (F.), TINGWALD (C.). — *Zschr. f. Phys.*, **48**, 805 (1928).
54. SCHMIDT. — *Ann. d. Phys.*, **29**, 1027 (1908). — *Ann. d. Phys.*, **42**, 415 (1913).
55. KOHN. — *Ann. d. Phys.*, **44**, 782 (1914).
56. BUCHWALD. — *Ann. d. Phys.*, **33**, 928 (1910).
57. CHAPMAN (W. R.). — *Journ. Chem. Soc.*, **119**, 1677 (1921).
58. JONES (G. W.), LEWIS (B.), FRIAUF (J. B.), PERROTT (G. St.). — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 869-883 (1931).
59. MAGEE (J. L.), RI (T. J.). — *Journ. Chem. Phys.*, **9**, 638 (1941).
60. LOOMIS (G. A.), PERROTT (G. St.). — *Ind. Eng. Chem.*, **20**, n° 10, 1004-1008 (1928).
61. LEWIS (B.) ELBE (G. von). — *Phil. Magazine*, **20** (7), 44-65 (1935).
62. LAURE (Y.), GAUDRY (H. M.). — *Chaleur et Industrie*, **19**, n° 213, 44-53 (1938).
63. GRIFFITHS (E.), AWBERY (J. H.). — *Proc. Roy. Soc., A*, **123**, 401 (1929).
64. ROCHAN-ZAER (A.). — *Thèse*, 1936. Rodestein, Paris.
65. RIBAUD (G.). — *C. R. Acad. Sci.*, **190**, 369 (1930).
66. MONTAGNE (P.). — *Thèse*, 1932. Gauthier-Villars, Paris.
67. BAUER. — *Thèse*, 1912, Paris.
68. PASSAUER. — *Gas u. Wasser*, **73**, 313-343 et 369-372 (1930).
69. SÉFÉRIAN (D.). — Étude des flammes de soudure. *Inst. de soudure autogène*, Paris, 1935.
70. RIBAUD (G.), SÉFÉRIAN (D.). — *Rev. Soudure Auto.*, **236**, 2879 (1933).
71. LOOMIS (A. G.), PERROTT (G. St.). — *Ind. Eng. Chem.*, **20**, n° 10, 1004-1008 (1928).
72. LURIE (H. H.), SHERMAN (G. W.). — *Ind. Eng. Chem.*, **25**, n° 4, 404-409 (1933).
73. JONES (G. W.), LEWIS (B.), SHERMAN (G. W.). — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 3992-4401 (1931).
74. JONES (G. W.), LEWIS (B.), FRIAUF (J. B.), PERROTT (G. St.). — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 869-883 (1931).
75. SÉFÉRIAN (D.). — *Sheet Metal Industries*, **26**, n° 263, 597-604 (1949).
76. POLLITZER. — *Ztschr. f. Angew. Chem.*, **35**, 683 (1922).
77. BODENSTEIN (M.), JUNG (G.). — *Zschr. Phys. Chem.*, **121**, 127 (1926).
78. LANGMUIR (I.). — *General electric Review*, **29**, 153 (1926).
79. HULDT (L.). — *Arkiv. mat. Astr. Fysik* (Suède), **A**, **33**, n° 5, 1-22 (1946).
80. COWARD, JONES, DUNKEE, HESS. — *Min. and Met. Investigation Bull.*, 30. Carnegie Inst. Techn. (1926).
81. DUMANOIS, LAFFITTE. — *C. R. Acad. Sci.*, **183**, 284 (1926).
82. BONE, WESTON, NEWITT. — *Proc. Roy. Soc. (A)*, **113**, 615 (1926).
83. LAFFITTE (P.). — *Bull. Soc. Chim. France*, **48**, 721 (1927).
84. LAFFITTE (P.). — *Ann. Phys. (10)*, **4**, 623 (1925).
85. CAMPBELL. — *Trans. Chem. Soc.*, **121**, 2483 (1922).
86. BERTHELOT, VIEILLE. — *C. R. Acad. Sci.*, **94**, 101 (1882); **95**, 151, 199 (1882). — *Ann. Chim. et Phys.*, **28**, 289 (1883). — *Bull. Soc. Chim. France*, **40**, 353 (1883).
87. PAYMAN, WALLS. — *Trans. Chem. Soc.*, **123**, 420 (1923).
88. DIXON. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **184**, 97 (1893).
89. LE CHATELIER. — *Ann. Chim. Phys.*, **20**, 15 (1900). — *C. R. Acad. Sci.*, **130**, 1755 (1900).
90. BERTHELOT, LE CHATELIER. — *C. R. Acad. Sci.*, **129**, 427 (1899).
91. DIXON. — *Phil. Trans. (A)*, **184**, 97 (1893).
92. CAMPBELL. — *Journ. Chem. Soc.*, **121**, 2483 (1922).
93. LAFFITTE (P.). — *C. R. Acad. Sci.*, **179**, 1394 (1924).
94. DUMANOIS. — *C. R. Acad. Sci.*, **182**, 1378 (1926).
95. BUNSEN. — *Poggendorff's Annalen*, **131**, 161 (1867). — *Phil. Mag.*, **34**, 489 (1867).
96. CLERK. — *Proc. Inst. Civil Engineers*, **69**, 220 (1882).
97. MALLARD, LE CHATELIER. — *Journ. de Phys.*, **4**, 59 (1885).
98. WHEELER. — *Trans. Chem. Soc.*, **113**, 840 (1918).
99. BERTHELOT, VIEILLE. — *C. R. Acad. Sci.*, **98**, 545 (1884).
100. BERTHELOT, VIEILLE. — *C. R. Acad. Sci.*, **98**, 646 (1884).
101. WHEELER. — *Trans. Chem. Soc.*, **115**, 81 (1919).
102. BERTHELOT. — *Ann. Chim. Phys.*, **4**, 13 (1885).
103. BERTHELOT, VIEILLE. — *Ann. Chim. Phys.*, **4**, 29, 39, 48, 59 (1885).
104. GRIFFITHS, AWBERY. — *Proc. Roy. Soc. London (A)*, **123**, 401 (1929).
105. HERSLEY, PATON. — *Engineering*, **137**, 623 (1934).
106. LLOYD, EVANS, WATTS. — *Proc. Phys. Soc.*, **46**, 444 (1934).
107. LANGMUIR (I.). — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **37**, 417 (1915).  
— *General electric Review*, **29**, 153 (1926). — *Ind. Eng. Chem.*, **19**, n° 6, 667-674 (1927).
108. BENNETT (J. G.), THOMPSON. — *Zschr. Electrochem.*, **22**, 233 (1916).
109. DE HEMPTINNE. — *Bull. Acad. Belge*, 842 (1911).
110. WOOD. — *Phil. Mag. (6)*, **44**, 538 (1922).

113. SENFTLEBEN. — *Zschr. Phys.*, **33**, 871 (1925).
114. SÉFÉRIAN (D.). — *Chaleur et Industrie*, **49**, n° 213, 76-84 (1938).
115. VAN DER BOLD (H. J.). — The flame of atomic hydrogen and its application to the determination of transition probabilities. *Thèse*, 1945. Ed. N. V. Noord-Hollandsche Uitgevers Maatschappij, Amsterdam.
116. RIBAUD (G.), SÉFÉRIAN (D.). — *Revue de la soudure automatique*, **236**, 2879 (1933). — *Chaleur et Industrie*, **167**, 130 (1934).
117. BALDET, CHALONGE. — *Conférence à la Société Française de Physique*, 15 juin 1931.
118. SÉFÉRIAN (D.). — *C. R. Acad. Sci.*, **198**, 358 (1934).
119. RIBAUD (G.). — La réalisation des hautes températures, dans *Techniques générales du laboratoire de Physique*. Vol. I, publié sous la direction de J. SURUGUE. Ed. 1947, C. N. R. S.
120. HEINRICH. — *E. T. Z.*, **50**, 1655 (1929).
121. ROHDE, SCHWARTZ. — *Zschr. f. Phys.*, **85**, 161 (1933).
122. MOTCHALOW. — *C. R. Moscou*, **18**, 329 (1938) ; **20**, 297 (1938). — *Journ. Phys. Chem. (Russe)*, **13**, 1224 (1939).
123. SSEREBRJAOKOW. — *Journ. Phys. Chem. (Russe)*, **14**, 175 (1940).
124. ASAMI, HORI. — *Nature*, **144**, 981 (1939).
125. CRISTESCO (D. G.), GRIGOROVICI (R.). — *Bull. Soc. Roumaine Phys.*, **42**, n° 78, 3-17 (1941).
126. CHALONGE (D.), NY-TSE-ZE. — *Journ. Phys. Radium*, VII, t. I, **42**, 416 (1930).  
CHALONGE (D.). — *Recherches sur les spectres continus de l'atome et de la molécule d'hydrogène. Thèse*, Paris, 1933.
127. NAESER (G.), PEPPERHOFF (W.). — *Archiv. f. d. Eisenhüttenwesen*, **22**, Heft 1/2, 9-14 (1951).
128. KUMAGAI (S.), KIMURA (I.). — *Journ. Phys. Soc. Japan*, **6**, n° 3, 197-199 (1951).

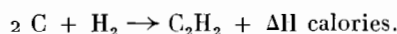
## CHAPITRE II

# QUELQUES PROPRIÉTÉS DE L'ACÉTYLÈNE ET DE L'OXYGÈNE

### I. ACÉTYLÈNE

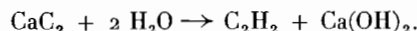
#### II. Préparation.

L'acétylène  $C_2H_2$  ou  $HC \equiv CH$  est un hydrocarbure de la série  $C_nH_{2n-2}$ , qui peut être obtenu à partir de ses éléments, mis en présence à haute température, conformément à la réaction :



Cette synthèse a été effectuée par Berthelot en faisant passer un courant d'hydrogène dans un arc électrique entre deux électrodes en charbon.

Industriellement l'acétylène s'obtient par action de l'eau sur les carbures des métaux alcalino-terreux et particulièrement sur le carbure de calcium :



La réaction qui a lieu avec un dégagement de chaleur important, de l'ordre de 500 kcal par kilogramme de carbure, peut porter celui-ci à l'incandescence et produire des composés de polymérisation de l'acétylène. Un excès d'eau arrête leur formation et limite la température. En pratique on ajoute 10 litres d'eau à 1 kg de carbure de calcium et on obtient environ 300 litres (théoriquement 348 litres) d'acétylène à la température de 15°C et à la pression de 760 mm de Hg. Dans ces conditions la température de la réaction se maintient autour de 60°C.

L'acétylène peut s'obtenir aussi par la décomposition des acétylures, par exemple l'acétylure de cuivre, avec l'acide chlorhydrique. Un acétylène chimiquement pur s'obtient par la décomposition de l'acétylure de cuivre par une solution de cyanure de potassium.

#### 12. Propriétés et constantes physiques.

À la température et à la pression ordinaires, l'acétylène est un gaz incolore, qui, à l'état pur, a une odeur aromatique agréable. Les impuretés qui l'accompa-

gnent et notamment l'hydrogène phosphoré lui communiquent l'odeur alliée bien connue.

Nous donnons plus bas quelques constantes de l'acétylène, extraites du recueil de Manson (1) :

masse moléculaire mesurée  $C_2H_2 = 26,024 \text{ g (2)}$   
 $= 26,02 \text{ » (3)}$   
 $= 26,21 \text{ » (4)}$   
masse moléculaire calculée  $C_2H_2 = 26,016 \text{ »}$

Distance entre les deux atomes de carbone  $C \equiv C = 1,22 \pm 0,08 \text{ Å (5)}$ ; moment d'inertie de la molécule :  $I = 23,52 \cdot 10^{-40} \text{ g/cm}^2 \text{ (6)}$ .

Le poids spécifique de l'acétylène à l'état gazeux, à 0°C, sous 760 mm de Hg, pour  $g = 980,62 \text{ cm/sec}^2$ , est de :

$0,0011708 \text{ g/cm}^3 \text{ (2)}$  ;  $0,0011791 \text{ g/cm}^3$   
et  $0,0011709 \text{ g/cm}^3 \text{ (7)}$ .

Sa densité par rapport à l'air, à 0°C et sous 760 mm de Hg, le poids du centimètre cube d'air étant  $0,0012932 \text{ g}$ , est de :

$$d_{\text{air}} = 0,9056 \text{ (8)}.$$

Sa densité par rapport à l'oxygène, à 0°C et sous 760 mm de Hg, le poids du centimètre cube d'oxygène étant de  $0,0014294 \text{ g}$ , est de :

$$d_{O_2} = 0,81935 \text{ (9)}$$

$$d_{O_2} = 0,81942 \text{ (7)}.$$

La compressibilité de l'acétylène est donnée dans le tableau II-1.

Le coefficient de dilatation, à pression constante est, entre 273° et 373°K :  $\alpha_m = 373,9 \cdot 10^{-5} \text{ (2)}$ .

Le coefficient d'augmentation de pression à volume constant est, entre 273° et 373°K :

$$\beta_m = 372,6 \cdot 10^{-5} \text{ (2)}.$$

La viscosité de l'acétylène à l'état gazeux et pour différentes températures est indiquée dans le tableau II-2 :

TABLEAU II-1 (10)

| p. (atm<br>abs) | 1       | 2       | 4       | 6       | 8       | 10      | 12      |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 0°C             | 1       | 0,983 1 | 0,970 8 | 0,953 0 | 0,936 0 | 0,919 4 | 0,902 6 |
| 25°C            | 1,093 7 | 1,084 1 | 1,068 4 | 1,053 1 | 1,038 5 | 1,025 5 | 1,013 9 |

TABLEAU II-2 (11)

| t°C                             | 00  | 20    | 40    | 50    | 60    | 80    | 100   | 120   |
|---------------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\eta \cdot 10^7$<br>(c. g. s.) | 943 | 1 020 | 1 079 | 1 113 | 1 131 | 1 198 | 1 258 | 1 318 |

La chaleur spécifique à pression constante est, d'après Heuse (13) :

$$C_p = 0,351 \text{ cal/g à } -71^\circ\text{C}$$

et :

$$C_p = 0,324 \text{ cal/g à } 18^\circ\text{C},$$

et à volume constant :

$$C_v = 0,268 \text{ cal/g à } -71^\circ\text{C}$$

et :

$$C_v = 0,324 \text{ cal/g à } 18^\circ\text{C}.$$

Le rapport  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  est, d'après le même auteur :

$$\gamma = 1,31 \text{ à } -71^\circ\text{C}$$

et :

$$\gamma = 1,24 \text{ à } 18^\circ\text{C}.$$

Les mesures de Heuse (13) et de Schweikert (20) ont donné, pour la vitesse du son dans l'acétylène, à 0°C, les valeurs suivantes :

$$328 \text{ m/s} \quad \text{et} \quad 327 \text{ m/s}.$$

L'indice absolu de réfraction pour l'acétylène à 0°C et sous 760 mm de Hg, en fonction de la longueur d'onde, est donné dans le tableau II-3.

Henry et Landau (24) ont étudié le spectre d'absorption de l'acétylène et ont trouvé des groupes de bandes situées dans l'ultra-violet, entre 2 236-2 327 Å, 2 495-2 960 Å et 2 877-3 157 Å.

Mahoney (25) a mesuré la mobilité des ions et a trouvé les valeurs suivantes, exprimées en cm/s dans un champ de 1 V/cm :

$$\text{Ions positifs : } v = 0,780$$

$$\text{Ions négatifs : } v = 0,835.$$

TABLEAU II-3

| $\lambda$ en Å | n           |           |             |
|----------------|-------------|-----------|-------------|
|                | (21)        | (22)      | (23)        |
| 4 360          | —           | 1,000 619 | 1,000 613 9 |
| 5 460          | 1,000 570   | 1,000 605 | 1,000 600 7 |
| 5 888          | —           | —         | 1,000 598 0 |
| 5 890          | 1,000 565   | —         | —           |
| 5 896          | 1,000 565 1 | —         | —           |
| 6 580          | —           | —         | 1,000 594 4 |
| 6 810          | 1,000 560   | —         | —           |

### 13. Combustion et stabilité.

La chaleur de formation de l'acétylène à partir de ses éléments est de 64 kcal d'après Berthelot (14) ; Thomsen (15) indique 53 kcal, et Mixter-Sill (16) 53,88 kcal (avec les nouvelles conventions de signe ; voir l'avant-propos).

La chaleur de combustion de l'acétylène dans l'oxygène, exprimée en kcal par molécule d'acétylène, est :

à pression constante : — 317,5 et — 321,0 (14),

— 307,6 (17),

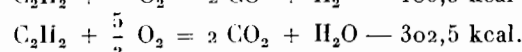
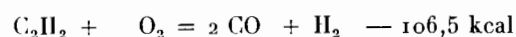
— 312,0 (16),

— 310 (15),

à volume constant : — 311,5 (15),

— 289 (18).

La chaleur de réaction est la suivante (19) :



Le pouvoir calorifique supérieur, exprimé en kcal/m<sup>3</sup> à 15°C sous une pression de 760 mm de Hg, est de :

$$14 \, 390 \quad (14),$$

$$13 \, 980 \quad (17),$$

$$13 \, 800 \quad \left. \vphantom{\begin{matrix} 13 \, 800 \\ 14 \, 100 \end{matrix}} \right\} (26).$$

$$14 \, 100$$

Le pouvoir calorifique inférieur est de :

$$11 \, 044 \text{ (J. H. Vogel).}$$

Bien qu'il soit le produit d'une réaction endothermique, l'acétylène ne se décompose pas lorsqu'on le chauffe à la pression ordinaire, à l'aide d'un fil incandescent ou d'une étincelle (27). Ce n'est qu'à partir d'une pression de 2 atm que la réaction se transmet à toute la masse du gaz. Si la décomposition a lieu en vase clos, l'augmentation de température a pour conséquence une augmentation considérable de pression qui conduit à l'explosion du gaz (26). L'augmentation de pression provoque un rapprochement des molé-

cules du gaz, ce qui facilite sa décomposition. Toute cause produisant un éloignement ou un refroidissement des molécules retarde ou empêche la décomposition explosive de l'acétylène. Ainsi un mélange d'acétylène avec un gaz ou un liquide inerte peut être comprimé sans danger d'explosion. Une solution d'acétylène dans l'acétone ne peut être décomposée, sous une pression de 10 atm, ni par une étincelle ni même par du fulminate de mercure. Par contre, à une pression supérieure à 20 atm, la décomposition se transmet à toute la masse du liquide qui explose (28, 29, 30). La décomposition de l'acétylène est facilitée par la présence de corps avec lesquels il peut réagir : par exemple, un mélange de chlore et d'acétylène, pris à la pression ordinaire explose par la simple action de la lumière solaire ou d'une flamme de manésium (31).

#### 14. Solubilité.

La solubilité  $S$  de l'acétylène dans différents solvants est donnée dans le tableau II-4 ; elle est exprimée en volume de gaz dissous dans un volume de solvant, sous une pression de 760 mm de Hg.

Une augmentation de température a pour effet un abaissement de la solubilité, comme on peut le voir dans le graphique suivant (fig. II-1), qui représente la solubilité de l'acétylène dans l'eau de 0° à 30°C (38).

Une augmentation de pression augmente la solubilité. Ainsi Claude et Hess (37)

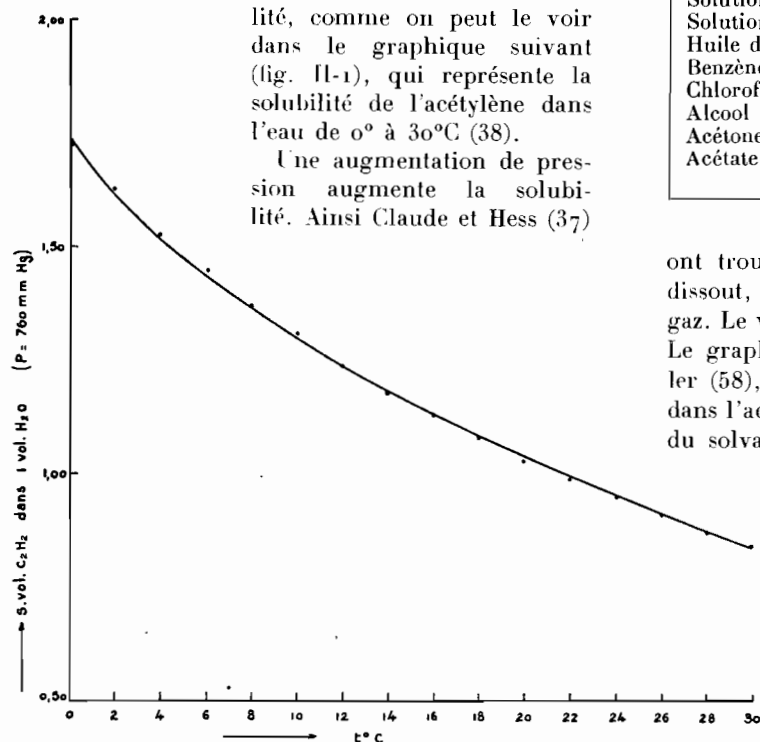


FIG. II-1. — Solubilité de l'acétylène dans l'eau entre 0 et 30°C, sous la pression atmosphérique (d'après (38)).

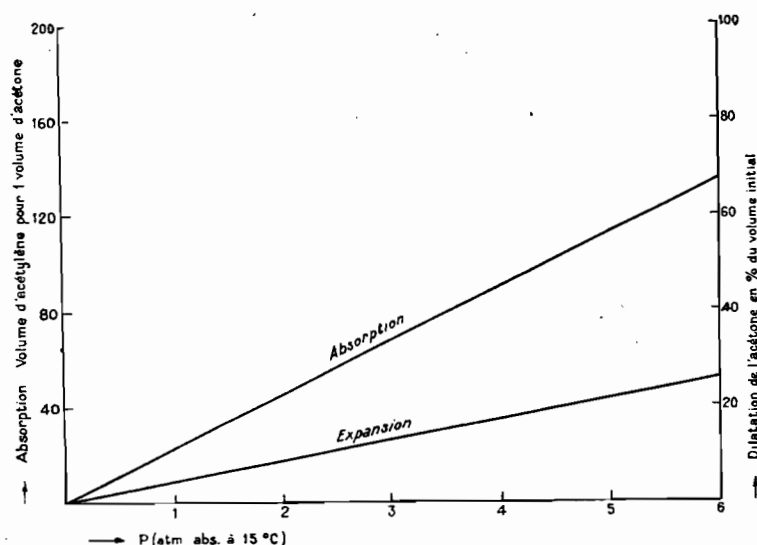


FIG. II-2. — Variation avec la pression de la solubilité de l'acétylène dans l'acétone et variation de volume du solvant à 15°C (d'après SILLER (58)).

TABLEAU II-4

| Solvant                    | Température (°C) | $S$        |
|----------------------------|------------------|------------|
| Eau . . . . .              | 15               | 1,10 (32)  |
| Solution saturée de soude. | 15               | 0,06       |
| Solution saturée de chaux. | 15               | 0,75       |
| Huile de paraffine . . .   | 18               | 1,5 (34)   |
| Benzène . . . . .          | 15               | 5,66 (35)  |
| Chloroforme . . . . .      | 18               | 4,00       |
| Alcool . . . . .           | 18               | 6,00       |
| Acétone . . . . .          | 15               | 25,00 (37) |
| Acétate de méthyle . .     | 20               | 23,82 (35) |

ont trouvé pour l'acétylène qu'un volume d'acétone dissout, sous une pression de 12 atm, 300 volumes de gaz. Le volume final de la solution s'accroît de 50 o/o. Le graphique suivant (fig. II-2) montre, d'après Siller (58), la relation entre la solubilité de l'acétylène dans l'acétone et la pression, et la variation de volume du solvant.

L'influence de la température sur la solubilité de l'acétylène et la variation de volume de l'acétone est représentée dans les courbes de la fig. II-3, toujours d'après Siller.

#### 15. Propriétés de l'acétylène liquide.

Sur une pression et à une température convenables l'acétylène peut être liquéfié et solidifié. Nous indiquons d'après Cail-

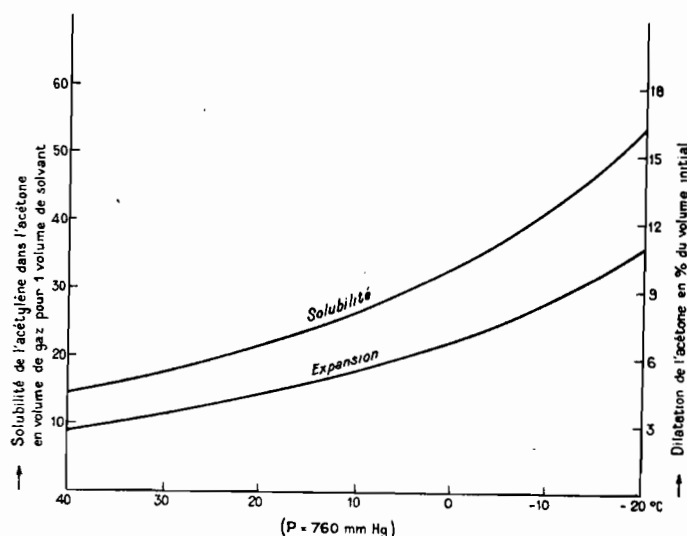


FIG. II-3. — Variation avec la température de la solubilité de l'acétylène dans l'acétone et variation de volume du solvant (d'après SILVER (58)).

letet (39) quelques valeurs pour la liquéfaction du gaz :

| $P$ (atm) | $t^{\circ}C$ |
|-----------|--------------|
| 48        | 1            |
| 50        | 2,5          |
| 63        | 10,0         |

C'est un liquide mobile, incolore, possédant un indice de réfraction élevé. Sa température critique est de  $+37^{\circ}C$  et sa pression critique de 67 atm (9). L'acétylène liquide bout à  $-82,4^{\circ}$  ;  $-83,8^{\circ}C$  (40) ou  $-83,6^{\circ}C$  (41), sous la pression atmosphérique. La tension de vapeur est de 760 mm de Hg à  $189^{\circ}K$  et de 1 mm de Hg à  $129,9^{\circ}K$  (42). Le poids spécifique, à la température d'ébullition et sous 760 mm de Hg, est de  $0,5650 \text{ g/cm}^3$  (42) et de  $0,451 \text{ g/cm}^3$  à  $0^{\circ}C$  et sous la pression critique.

L'acétylène liquide peut être décomposé par une étincelle, un fil de platine incandescent ou une charge de fulminate de mercure, qui provoquent son explosion (28). Cette réaction n'a pas lieu à basse température ( $-80^{\circ}C$ ).

Par évaporation de l'acétylène liquide ou par refroidissement dans l'air liquide (43), on obtient l'acétylène solide dont le point de fusion est  $-81,5^{\circ}C$ .

### 16. Propriétés physiologiques.

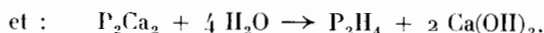
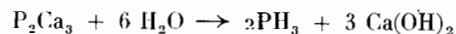
Les propriétés physiologiques de l'acétylène pur se réduisent à un effet anesthésique, non toxique pour l'organisme : d'après Fabre (59), l'inspiration d'un mélange de 40 o/o d'acétylène pur dans l'air produit la narcose. Par contre, le gaz impur peut être

dangereux lorsqu'il est respiré en doses massives. Le tableau II-5 donne, d'après Fabre, les limites de toxicité de l'acétylène pur et des impuretés qui accompagnent généralement ce gaz.

### 17. Impuretés et épuration de l'acétylène.

L'acétylène obtenu par l'action de l'eau sur le carbure de calcium industriel, contient toujours des impuretés provenant des matières premières, chaux et charbon, qui servent à la fabrication du carbure. Ces impuretés sont généralement : l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène silicié, l'ammoniaque, l'hydrogène, le méthane, des produits de polymérisation de l'acétylène ainsi que des particules de chaux et de la vapeur d'eau, entraînés mécaniquement par le gaz. Dans les conditions normales de préparation, c'est-à-dire à une température qui ne dépasse pas  $60^{\circ}C$  et en présence d'une quantité suffisante d'eau de réaction, la plus grande partie de ces substances est retenue par la chaux et l'eau. Les particules de chaux sont fixées par filtration et la vapeur d'eau est éliminée par condensation. Il ne reste que le méthane, l'hydrogène et l'hydrogène phosphoré qui ne soient pas retenus et on les retrouve dans l'acétylène. Le seul élément gênant est l'hydrogène phosphoré car il émet, dans la flamme chaude air-acétylène, et surtout oxygène-acétylène, un spectre continu dans la région visible (Cf. Chapitre XIII, § 14 et Planches III-2 et 3). L'émission peut couvrir celle de la flamme, dans la région considérée et interférer sur les mesures. D'autre part cette impureté, qui communique à l'acétylène l'odeur alliée, est dangereuse pour l'organisme. Il est donc indispensable de l'éliminer.

L'hydrogène phosphoré provient des phosphures de calcium, toujours présents dans le carbure industriel utilisé pour la préparation de l'acétylène (45). Sous l'action de l'eau ils se décomposent suivant la réaction :

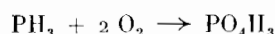


TABEAU II-5

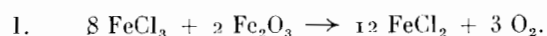
| Gaz      | Unités     | Mortel<br>par<br>respiration<br>de 5 à 10 mn | Dangereux<br>par<br>respiration<br>de 30 à 60 mn | Supportable<br>par<br>respiration<br>de 30 à 60 mn |
|----------|------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| $C_2H_2$ | $cm^3 m^3$ | 500 000                                      | 250 000                                          | 100 000                                            |
| pur      | mg/l       | 550                                          | 275                                              | 110                                                |
| $PH_3$   | $cm^3/m^3$ | 1 000                                        | 400                                              | 100                                                |
|          | mg/l       | 1,4                                          | 0,6                                              | 0,15                                               |
| $H_2S$   | $cm^3 m^3$ | 800                                          | 400                                              | 200                                                |
|          | mg/l       | 1,2                                          | 0,6                                              | 0,3                                                |
| $AsH_3$  | $cm^3 m^3$ | 300                                          | 60                                               | 20                                                 |
|          | mg/l       | 1                                            | 0,2                                              | 0,06                                               |

La quantité de  $\text{PH}_3$  ainsi libérée peut varier de 0,03 à 1,8 o/o en volume. La teneur maximum admise par les normes du carbure de calcium est fixée à 0,05 o/o en volume ; elle varie pratiquement de 0,02 à 0,06 o/o. L'acétylène industriel, livré dans les récipients de gaz dissous, est généralement épuré et dépourvu de  $\text{PH}_3$  ; cependant nous avons pu constater que cette épuraison n'est pas toujours parfaite et qu'il est souvent nécessaire de soumettre le gaz à une nouvelle épuraison.

L'élimination de l'hydrogène phosphoré se fait par oxydation suivant la réaction (46, 47) :



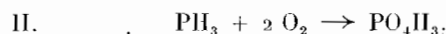
et fixation de l'acide phosphorique formé. L'oxydant généralement choisi est un mélange de chlorure et d'oxyde de fer — l'oxy-chlorure ferrique — qui, en présence d'un réducteur et de certains catalyseurs, libère de l'oxygène suivant la réaction :



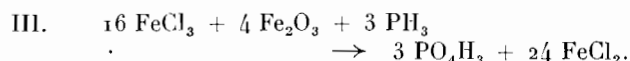
Il a été proposé par Granjon sous le nom de « catalysol » (48) et a la composition suivante :

|                               |                      |
|-------------------------------|----------------------|
| $\text{FeCl}_2$ à 40°Bé ..... | 640 parties en poids |
| $\text{HgCl}_2$ .....         | 8 » »                |
| $\text{MnO}_2$ précipité .... | 2 » »                |
| Terre d'infusoires ....       | 350 » »              |

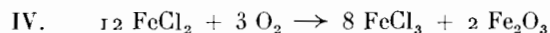
L'oxygène libéré par la réaction I réagit sur l'hydrogène phosphoré :



ou pour la réaction complète :



L'acide phosphorique formé est absorbé dans le support du mélange qui est la terre d'infusoires. La masse épurante peut être régénérée par simple exposition à l'air, où, sous l'action accélératrice des catalyseurs, le chlorure ferreux est oxydé suivant la réaction :



et donne le mélange initial de la réaction I.

Théoriquement cette régénération de la masse épurante est illimitée ; en fait elle se trouve réduite à 4 ou 5 opérations, par suite de l'action inhibitrice de l'acide phosphorique formé et retenu par le support adsorbant. Le pouvoir épurant du « catalysol » a été étudié par Granjon et Leroy (47) qui indiquent une consommation de 38 g de produit pour l'épuration de 1 000 litres d'acétylène à 0,04 o/o de  $\text{PH}_3$  et pour 3 à 4 régénérations de l'oxydant.

Le catalysol se présente sous forme d'une masse granuleuse jaune rougeâtre au moment de son premier emploi. Après épuisement la couleur passe au gris clair. La masse épurante est placée dans un récipient en fer galvanisé ayant la forme représentée dans la

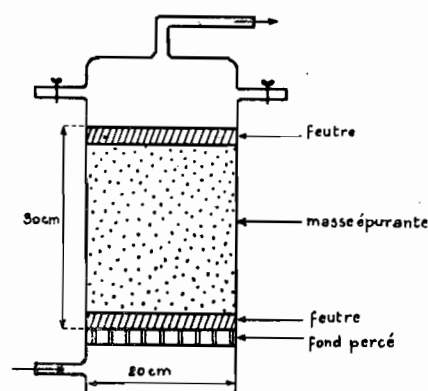


FIG. II-4. — Épurateur d'acétylène.

fig. II-4 et qui est intercalé entre le détendeur et l'instrument de contrôle du débit du gaz. Pour assurer un contact intime entre l'acétylène et le catalysol on tasse celui-ci à l'aide d'un pilon en bois.

### 18. Analyse de l'acétylène.

L'analyse de l'acétylène a surtout pour but la recherche et le dosage des impuretés citées au début de ce chapitre. Pour la mise en évidence de  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SiH}_4$ , on peut utiliser le procédé de Keppeler (49) qui consiste à exposer devant l'orifice de sortie de l'acétylène un papier-filtre noir imprégné d'une solution de  $\text{HgCl}_2$ . Au moment de l'emploi le papier est trempé dans une solution d'acide chlorhydrique à 10 o/o. Une tache blanche indique la présence des impuretés signalées. Par cette réaction on peut mettre en évidence des quantités minimales de soufre : 0,05 g dans 1 m<sup>3</sup> de gaz provoquent l'apparition du précipité. D'après Vogel (50), la présence de traces d'hydrogène phosphoré peut être mise en évidence à l'aide d'un papier-filtre imprégné d'une solution de nitrate d'argent à 5 o/o, acidifié par de l'acide nitrique dilué. L'apparition d'une tache brun-noir indique la présence de l'impureté. Cette réaction n'est pas spécifique car l'hydrogène phosphoré n'est pas le seul réducteur du nitrate d'argent.

Une indication sur la présence du  $\text{PH}_3$  est fournie par l'émission du panache de la flamme air-acétylène, qui, si le gaz est pur, est faiblement lumineux ; la présence de l'impureté lui donne une luminescence laiteuse.

Le dosage de l'hydrogène phosphoré et de l'hydrogène sulfuré peut se faire par la méthode de Lunge et Cedercreutz (51) ou par celle de Eitner et Keppeler (52). Les premiers font passer l'acétylène à travers des récipients remplis d'une solution d'hypochlorite de sodium où les impuretés sont retenues et oxydées. Les seconds font brûler le gaz avec l'oxygène, dans un appareil spécial, et reçoivent les produits de combustion dans des récipients d'absorption remplis successivement avec de l'eau et une solution d'hypobromite de sodium. Dans

les deux procédés l'acide phosphorique et l'acide sulfurique obtenus sont dosés par les méthodes habituelles.

Granjon (53) indique un procédé différent pour le dosage de  $\text{PH}_3$  dans l'acétylène : il consiste à faire passer un volume connu de gaz dans une solution titrée de chlorure mercurique. Lorsque cette solution est saturée en hydrogène phosphoré, on mesure le volume d'acétylène utilisé et on en déduit sa teneur en  $\text{PH}_3$ , la quantité nécessaire pour saturer la solution de  $\text{HgCl}_2$  étant connue. Un papier-filtre imprégné d'une solution de nitrate d'argent indique le moment où la solution ne retient plus l'impureté.

Un examen critique des méthodes de dosages exposées ici est donné dans les articles cités à la fin de ce chapitre (54) ainsi que dans les ouvrages de Vogel et Berl-Lunge.

### 19. L'acétylène dissous.

Pour obtenir l'acétylène nécessaire à la combustion on peut recourir soit aux générateurs de gaz, qui le fournissent à partir du carbure de calcium et d'eau, soit aux bouteilles métalliques, dans lesquelles il se trouve dissous et comprimé. Le premier procédé comporte de nombreux inconvénients, surtout pour le travail au laboratoire ; il impose la manipulation incommode du carbure et de grandes quantités d'eau dans des générateurs encombrants. L'acétylène ainsi obtenu doit être rigoureusement purifié et l'installation assurée contre les retours de flamme dangereux. D'autre part il est difficile d'assurer un débit constant de gaz. La seconde source, infiniment plus commode et plus simple à manipuler, met à la disposition de l'utilisateur un grand volume de gaz purifié sous un volume réduit et dans des conditions de sécurité parfaite. A partir des accumulateurs d'acétylène, il est possible d'obtenir des débits rigoureusement constants, ce qui est une condition indispensable pour la réalisation de flammes constantes et reproductibles. La purification du gaz contenu dans les bouteilles d'acétylène dissous n'est pas toujours indispensable et, lorsque l'opération est nécessaire, elle peut être réalisée facilement, étant donné que le gaz a déjà été soumis à une purification au moment du remplissage de la bouteille.

Ce sont les travaux de Claude (56) et Claude et Hess (37) sur la solubilisation de l'acétylène, ceux de Berthelot et Vieille (28) et de Janet (55) sur la décomposition explosive de ce gaz, qui ont rendu possible l'accumulation sous pression de l'acétylène dissous.

En règle générale le gaz est dissous à  $15^\circ\text{C}$  sous une pression de 15 atm dans de l'acétone pure qui imbibé une masse poreuse contenue dans des récipients métalliques. Ces récipients sont des cylindres en acier au carbone ayant la forme indiquée dans la fig. II-5. Les dimensions indiquées correspondent aux bouteilles d'emploi courant que nous utilisons dans notre laboratoire.

Ces récipients s'obtiennent à partir d'un rondin qui est embouti à chaud à l'aide de poinçons de dimensions

convenables. Lorsque la forme désirée est obtenue, on ferme le col par estampage. Un traitement thermique est souvent appliqué afin d'éliminer les tensions du métal. Il consiste à porter la bouteille à une température de  $850^\circ\text{C}$  et à la laisser refroidir lentement. Après fabrication, les récipients sont vérifiés par des essais de résistance à des pressions supérieures de 50 o/o à celle d'utilisation. Ce contrôle est répété périodiquement (57). La bouteille est ensuite complètement remplie d'une pâte qui sous

l'action du temps et de la chaleur se transforme en une masse poreuse. D'après Vogel l'une des plus répandues est constituée par un mélange de fragments de charbon de bois, de Kisselgur et d'amiante en suspension dans un ciment. La porosité de ces substances de remplissage peut être fixée approximativement à 75 o/o, ce qui revient à dire que dans un volume de  $1\,000\text{ cm}^3$  le volume libre des pores est  $750\text{ cm}^3$ . La masse est imbibée d'acétone pure et le récipient est soumis à la charge avec l'acétylène. A la fin de l'opération, à  $15^\circ\text{C}$  et pour une pression de 15 atm, d'après Vogel, le volume de la bouteille est occupé ainsi :

|       |     |                                                        |
|-------|-----|--------------------------------------------------------|
| 25    | o/o | par la matière poreuse,                                |
| 38,5  | o/o | par l'acétone,                                         |
| 28,9  | o/o | par l'acétone dilaté après saturation par l'acétylène, |
| 7,6   | o/o | par l'espace libre de sécurité.                        |
| 100,0 | o/o |                                                        |

La pression et la température normales de remplissage sont 15 atm et  $15^\circ\text{C}$ . Une augmentation de  $25^\circ\text{C}$  produit un accroissement de pression de 10 atm : ainsi, pour une température d'utilisation de  $40^\circ\text{C}$ , la pression à l'intérieur de la bouteille monte à 25 atm. Cette limite ne doit pas être dépassée, car le récipient peut s'ouvrir à la suite de la dilatation de son contenu. Le graphique suivant (fig. II-6) montre la relation entre la pression et la température, pour une bouteille contenant 38,5 o/o d'acétone et pour une masse poreuse ayant une porosité de 75 o/o.

Afin de vérifier si les conditions indiquées plus haut pour l'accumulation de l'acétylène, présentent une sécurité suffisante, des bouteilles de gaz dissous sous pression ont été soumises à des épreuves particulièrement sévères. Ainsi des récipients ont été soumis à des manipulations brutales, à des essais de tir avec des balles d'infanterie, à des essais de fusion des parois par des mélanges alumino-thermiques. Des essais de décomposition de l'acétylène par étincelle éclatant à

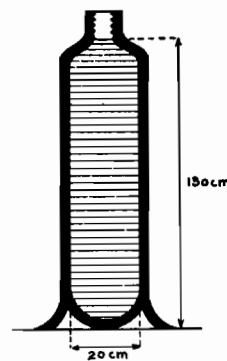


FIG. II-5. — Coupe d'une bouteille d'acétylène dissous.

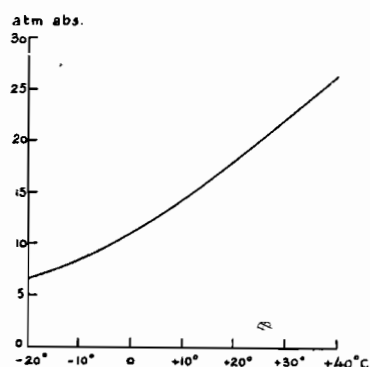


Fig. II-6. — Variation avec la température de la pression de l'acétylène dissous dans l'acétone (d'après VOGEL).

l'intérieur du récipient ont aussi été faits. Dans aucun des cas cités on n'a pu enregistrer une explosion du récipient, la réaction se limitant uniquement à l'inflammation du gaz pour les essais qui provoquaient la fusion des parois de la bouteille.

L'acétylène dégagé d'une bouteille de gaz dissous entraîne toujours une quantité plus ou moins grande d'acétone. Vogel indique, pour des récipients de 40 litres, une perte de 50 à 60 cm<sup>3</sup> de liquide pour 1 m<sup>3</sup> de gaz dégagé, entre des pressions de 15 à 2 atm. Au-dessous de cette pression l'entraînement est plus important : lorsqu'on vide le récipient entre 2 et 1 atm, on doit compter une perte de 100 g d'acétone ; entre 1 et 0 atm, la perte est de 200 g. Il est donc recommandé de ne pas utiliser les bouteilles d'acétylène dissous à une pression inférieure à 2 atm.

La quantité d'acétylène contenue dans une bouteille de gaz dissous, est donnée par le tableau II-6, calculée par Vogel pour des masses de porosité variable, chargées à 15°C et sous 15 atm, dans des récipients de 1 litre, 5 litres et 40 litres.

TABLEAU II-6

| Porosité<br>o/o | Acétone<br>volume<br>o/o | Volume<br>d'acétylène<br>pour<br>un récipient<br>de 1 litre | Volume<br>d'acétylène<br>pour<br>un récipient<br>de 5 litres | Volume<br>d'acétylène<br>pour<br>un récipient<br>de 40 litres |
|-----------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 60              | 30,8                     | 114,1 litres                                                | 570,5 litres                                                 | 4 563,5 litres                                                |
| 65              | 33,3                     | 123,4 »                                                     | 617,0 »                                                      | 4 935,6 »                                                     |
| 70              | 35,9                     | 132,9 »                                                     | 664,5 »                                                      | 5 315,6 »                                                     |
| 75              | 38,5                     | 142,4 »                                                     | 712,0 »                                                      | 5 695,6 »                                                     |
| 80              | 41,0                     | 151,9 »                                                     | 759,5 »                                                      | 6 075,6 »                                                     |
| 85              | 43,6                     | 161,4 »                                                     | 807,0 »                                                      | 6 455,6 »                                                     |

Pour des conditions différentes de pression, volume de bouteilles, porosité, température, le contenu d'un accumulateur d'acétylène peut être calculé d'après Silber (58), à l'aide de la formule suivante :

$$Q = 0,488 \cdot p \cdot \gamma \cdot V \cdot [1 + 1,045 (S - \beta p)]$$

où :

$Q$  = volume d'acétylène en mètre cube,  
 $p$  = pression absolue du gaz dans la bouteille (en atm),  
 $\gamma$  = porosité exprimée en fraction,  
 $V$  = volume de la bouteille en mètres cubes,  
 $S$  = nombre de volumes d'acétylène dissous à la température  $t^{\circ}\text{C}$  dans un volume d'acétone,  
 $\beta$  = coefficient d'expansion de l'acétone à la température  $t^{\circ}\text{C}$  en o/o.

Les valeurs  $S$  et  $\beta$  à la température  $t^{\circ}\text{C}$  sont données par le graphique de la fig. II-3. L'application de cette formule pour :

$p = 16$  atm,  
 $\gamma = 0,75$ ,  
 $V = 0,040$  m<sup>3</sup>,  
 $S = 23$  à la température de 15°C,  
 $\beta = 0,047$  à la température de 15°C,

donne :  $Q = 5,68$  m<sup>3</sup>.

## 2. OXYGÈNE

### 21. Propriétés physiques et chimiques.

A la température et à la pression ordinaires l'oxygène est un gaz incolore, inodore et sans goût. C'est l'élément le plus répandu dans la nature : l'air en contient 21 o/o en volume, l'eau 88,9 o/o en poids. On l'obtient industriellement par la distillation fractionnée de l'air liquide ou par électrolyse de l'eau, le premier procédé étant actuellement le plus répandu.

Les constantes physiques que nous donnons plus bas sont extraites des tables de constantes de N. Manson (1).

Le poids atomique de l'oxygène est 16 et le poids moléculaire 32. La masse moléculaire est d'après Bloch (60), de  $52,8 \cdot 10^{-24}$  g. A 0°C et sous 760 mm de Hg la vitesse moyenne d'agitation thermique est de 425 m/sec et le libre parcours moyen de  $6,25 \cdot 10^{-6}$  cm. Le rayon de la molécule d'oxygène est de 1,45 Å à 1,75 Å (61).

Le poids spécifique du gaz à 0°C et sous 760 mm de Hg et pour  $g = 980,62$  cm/sec<sup>2</sup> est de  $0,00142893 \pm 2 \cdot 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup> (62) et sa densité par rapport à l'air, à 0°C et sous 760 mm de Hg, le poids du centimètre cube d'air étant 0,0012932 g, est de 1,10523 à 1,10527 (8) ; le poids d'un litre de gaz, à 0°C et sous 760 mm de Hg, est donc de 1,4292 g.

La compressibilité de l'oxygène, d'après Hyndman et K. Onnes (63) et Amagat (64), est donnée dans le tableau II-7.

Le coefficient de dilatation à pression constante  $\alpha_m$  et à volume constant  $\beta_m$  est, d'après Leduc (2) :

entre 273°K et 373°K :

$$\alpha_m = 367,3 \cdot 10^{-5}$$

$$\beta_m = 367,2 \cdot 10^{-5}.$$

TABLEAU II-7

a

| <i>P</i> (atm abs.) | <i>P. V</i> à 0°C |
|---------------------|-------------------|
| 5                   | 0,995 8           |
| 10                  | 0,990 8           |
| 15                  | 0,985 8           |
| 20                  | 0,981 0           |
| 25                  | 0,976 6           |
| 30                  | 0,972 2           |
| 35                  | 0,968 0           |
| 40                  | 0,964 0           |
| 45                  | 0,960 4           |
| 50                  | 0,956 7           |
| 55                  | 0,953 4           |
| 60                  | 0,950 0           |
| 65                  | 0,946 8           |
| 70                  | 0,943 8           |
| 75                  | 0,940 8           |
| 80                  | 0,937 8           |
| 85                  | 0,934 8           |
| 90                  | 0,932 0           |
| 95                  | 0,929 2           |
| 100                 | 0,926 5           |

b

| <i>P</i> (atm abs.) | <i>P. V</i> à |         |
|---------------------|---------------|---------|
|                     | 0°C           | 15,65°C |
| 1                   | 1,000         | —       |
| 100                 | 0,926 5       | 1,004 5 |
| 200                 | 0,914 0       | 0,994 5 |
| 300                 | 0,902 5       | 1,042 0 |
| 400                 | 1,051 5       | 1,125 0 |
| 500                 | 1,156 0       | 1,227 0 |
| 800                 | 1,503 0       | 1,566 0 |
| 1 000               | 1,735 5       | 1,798 6 |

TABLEAU II-8

| <i>t</i> °C | <i>η</i> unités G. C. S. |
|-------------|--------------------------|
| 19,1        | 2 018.10 <sup>-7</sup>   |
| 127,7       | 2 568.10 <sup>-7</sup>   |
| 227,0       | 3 017.10 <sup>-7</sup>   |
| 277,0       | 3 222.10 <sup>-7</sup>   |
| 283         | 3 233.10 <sup>-7</sup>   |
| 402         | 3 693.10 <sup>-7</sup>   |
| 496         | 4 013.10 <sup>-7</sup>   |

ils dissolvent 3,4 volumes d'oxygène. Il est plus soluble dans l'alcool absolu : 100 volumes d'alcool absorbent 28,4 volumes d'oxygène (72). A partir d'un mélange d'oxygène et d'azote, l'oxygène est absorbé en quantité deux fois plus grande par le charbon de bois et par l'alcool. Il diffuse plus facilement que l'azote à travers une membrane de caoutchouc.

Sous une pression et à une température convenables l'oxygène peut être liquéfié et solidifié. La pression critique est de 49,7 atm et la température critique de — 118,82°C (73).

La température d'ébullition de l'oxygène liquide est de — 182,962 ± 0,001°C (74) et la température de fusion de l'oxygène solide est de — 218,92 ± 0,04°C (75).

TABLEAU II-9

| <i>t</i> °C | <i>V. m/sec</i> |
|-------------|-----------------|
| — 183       | 173,9           |
| — 137,5     | 210,1           |
| — 66,9      | 264,3           |
| — 28,4      | 282,4           |
| + 20        | 328,5           |
| 959         | 664,1           |
| 1 024       | 679,8           |
| 1 052       | 686,7           |
| 1 085       | 695,6           |
| 1 139       | 708,8           |
| 1 171       | 716,7           |

TABLEAU II-10

| <i>λ</i> en Å | <i>n</i>    |
|---------------|-------------|
| 3 890         | 1,000 279 6 |
| 5 020         | 1,000 274 0 |
| 6 680         | 1,000 270 8 |

Nous reproduisons, dans le tableau II-8, les résultats des mesures de viscosité de l'oxygène à l'état gazeux, faites par Trautz et Melster (65) et Trautz et Zink (66).

Le tableau II-9 donne les valeurs de la vitesse du son dans l'oxygène, à différentes températures, d'après les mesures de Cook (67), et de King et Partington (68) :

L'indice de réfraction de l'oxygène par rapport à l'air est de 0,9243, d'après Ramsay et Traves (69) ; pour différentes longueurs d'onde Howel (70) trouve, pour l'indice absolu (par rapport au vide), les valeurs indiquées dans le tableau II-10.

L'oxygène est un gaz peu soluble dans l'eau. D'après Winkler (71), 100 volumes d'eau dissolent, à 0°C et à la pression atmosphérique, 4 volumes de gaz ; à 15°C

Le poids spécifique à l'état liquide, sous la pression atmosphérique normale est, à  $-182,5^{\circ}\text{C}$  :

$$\omega = 1,1181 \text{ g/cm}^3 \text{ (76)}$$

et, à l'état solide, à  $-252,5^{\circ}\text{C}$  :

$$\omega = 1,4256 \text{ g/cm}^3 \text{ (77)}$$

un litre d'oxygène liquide donne 790 litres de gaz (78) mesurés dans les conditions normales ( $0^{\circ}\text{C}$  et 760 mm de Hg).

L'oxygène gazeux est un oxydant énergétique. Il se combine à tous les éléments, à l'exception du fluor et des gaz nobles. Le fer, porté à haute température, s'enflamme et brûle énergiquement dans l'oxygène. Les substances organiques telles que les huiles et les graisses s'oxydent facilement en présence d'oxygène et prennent feu. La réaction est facilitée par un apport initial de chaleur produit par exemple par une compression adiabatique.

Dans l'oxygène liquide qui est 800 fois plus concentré que le gaz, les réactions d'oxydation sont encore plus énergiques et une fois amorcées peuvent prendre l'aspect d'une explosion. En présence de vapeur d'eau, l'oxygène agit sur le fer en provoquant une corrosion marquée.

## 22. Impuretés de l'oxygène.

Les impuretés qui accompagnent généralement l'oxygène obtenu par la distillation de l'air liquide, sont : le gaz carbonique, l'azote et l'argon. L'hydrogène se trouve dans le gaz obtenu par électrolyse de l'eau. La limite maximum permise est de 4 o/o en volume ; à partir d'une teneur de 4,5 o/o en volume, la présence d'hydrogène peut provoquer l'explosion. Le dosage de l'hydrogène se fait par combustion en présence de platine, d'après Steuer (79). Le dosage de l'azote se fait par différence, l'oxygène étant absorbé par une solution alcaline de pyrogallol, de  $\text{CrCl}_2$  ou de  $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ .

Les impuretés contenues dans l'oxygène ne sont pas gênantes pour la combustion ; l'azote, lorsqu'il est en grande quantité, provoque un abaissement de la température de la flamme, d'autant plus important que la teneur en azote est plus grande. Ainsi nous avons vu que la température de la flamme acétylène-oxygène est de  $3\,137^{\circ}\text{C}$  ; pour la combustion de l'acétylène dans l'air, elle n'est que de  $2\,325^{\circ}\text{C}$ . L'action refroidissante de l'azote s'explique par le fait que ce gaz ne prenant pas part aux réactions de combustion absorbe une quantité importante de chaleur pour être porté de la température ambiante à la température de la flamme.

## 23. Composition et propriétés de l'air.

Pour les réactions de combustion examinées dans notre ouvrage, l'air peut être considéré comme de l'oxygène dilué par l'azote. Sa composition, à l'état sec et sans  $\text{CO}_2$  est donnée dans le tableau II-11.

TABLEAU II-11

|                 | Volume o/o | Poids o/o |
|-----------------|------------|-----------|
| Oxygène . . . . | 21,0       | 23,2      |
| Azote . . . . . | 78,06      | 75,5      |
| Argon . . . . . | 0,94       | 1,3       |

Nous donnons, dans le tableau II-12, d'après Erdmann, la composition d'un mètre cube et d'un kilogramme d'air sec :

TABLEAU II-12

|                 | 1 m <sup>3</sup> contient |          | 1 kg contient |          |
|-----------------|---------------------------|----------|---------------|----------|
|                 | litres                    | grammes  | litres        | grammes  |
| Oxygène . . . . | 209,9                     | 299,84   | 162,03        | 231,47   |
| Azote . . . . . | 780,3                     | 975,80   | 603,8         | 755,14   |
| Argon . . . . . | 9,4                       | 16,76    | 7,24          | 12,92    |
| Gaz carbonique. | 0,3                       | 0,59     | 0,23          | 0,46     |
| Hydrogène . . . | 0,1                       | 0,01     | 0,08          | 0,01     |
| Total . . . . . | 1 000,0                   | 1 293,00 | 773,39        | 1 000,00 |

D'après Leduc (81), la densité de l'air par rapport à l'hydrogène est de 14,394, et par rapport à l'eau à  $4^{\circ}\text{C}$  de 1/773. Sa viscosité est de 0,001824 poise à  $23^{\circ}\text{C}$  et sous 760 mm de Hg (82). La vitesse du son dans l'air à  $0^{\circ}\text{C}$  et sous 760 mm de Hg est de 331,45 m/sec.

L'air est soluble dans l'eau : le tableau II-13 indique, d'après Winkler (83), le volume d'air contenu dans 1 litre d'eau à  $t^{\circ}\text{C}$  et sous 760 mm de Hg.

TABLEAU II-13

| $t^{\circ}\text{C}$ | Volume d'air en cm <sup>3</sup> |
|---------------------|---------------------------------|
| 0                   | 29,18                           |
| 10                  | 22,84                           |
| 16                  | 20,14                           |
| 18                  | 9,381                           |
| 20                  | 8,631                           |
| 22                  | 8,011                           |
| 24                  | 7,381                           |
| 26                  | 6,791                           |
| 28                  | 6,211                           |
| 30                  | 5,641                           |

## 24. L'oxygène et l'air comprimés.

Pour obtenir l'oxygène ou l'air nécessaire à la combustion, on a recours aux récipients métalliques (dans lesquels ces gaz sont comprimés à une pression de 150 atm) de forme analogue à celle des bouteilles d'acétylène dissous mais vides à l'intérieur. Ces bouteilles ont des dimensions variables ; les récipients utilisés dans notre laboratoire ont une hauteur de 180 cm et un diamètre de 20 cm ; leur volume est de 50 litres. Les bouteilles

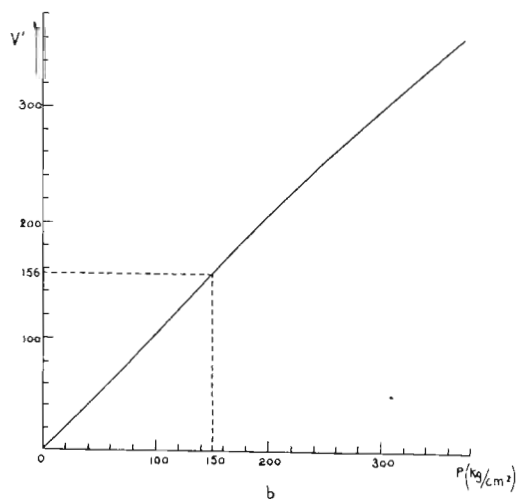
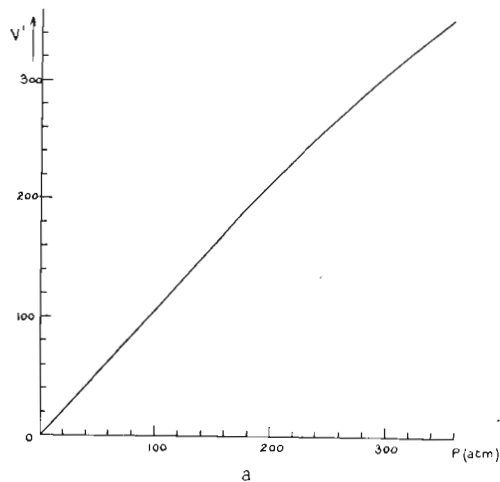


FIG. II-7 (d'après MULGRANGE).

(a)

$V'$  = nombre de mètres cubes d'oxygène à la pression atmosphérique contenus dans 1 m³ à la température de 15,65°C, en fonction de la pression exprimée en atmosphères.

(b)

$V'$  = nombre de mètres cubes d'oxygène à la pression atmosphérique contenus dans 1 m³ à la température de 15,65°C, en fonction de la pression exprimée en kg/cm².



FIG. II-8. — Groupe type 30 à compression bi-étagée complet sur réservoir horizontal.

d'oxygène ou d'air comprimé sont soumises à des essais de résistance à la pression hydraulique égale à une fois et demie la pression d'utilisation, ces épreuves étant répétées tous les trois ans.

Le contenu  $Q$  d'une bouteille d'oxygène comprimé, en volume de gaz sous la pression atmosphérique, s'obtient, dans la pratique, par l'application de la loi de Mariotte. Pour cela il suffit de multiplier le volume  $V$  du récipient par la pression  $P$  indiquée au manomètre :

$$Q = V \cdot P$$

Les valeurs obtenues ne sont pas tout à fait exactes, étant donné que les gaz réels ne suivent pas rigoureusement la loi de Mariotte, dont ils s'éloignent d'autant plus que la pression est plus élevée. En tenant compte de la compressibilité des gaz (tableau II-7) on calcule le contenu d'une bouteille d'oxygène, à la température  $t^\circ\text{C}$ , à l'aide de la relation :

$$Q = V \cdot \frac{P}{C} \cdot \frac{273}{T}$$

où  $Q$  est le contenu de la bouteille en mètres cubes à la pression atmosphérique,

$V$ , le volume de la bouteille en mètres cubes,

$T$ , la température du gaz en degrés absolus  $T = 273^\circ + t^\circ\text{C}$ .

$P$ , la pression absolue du gaz en atmosphères,

$C = P \cdot V$  du tableau II-7 sur la compressibilité de l'oxygène.

Exemple :

$$\begin{aligned} V &= 0,050 \text{ m}^3, \\ P &= 100 \text{ atm absolues,} \\ t^\circ &= 15,65^\circ\text{C}, T = 273^\circ + 15,65^\circ = 288,6^\circ\text{K}, \\ P.V &= 1,0045. \\ Q &= 4,71 \text{ m}^3. \end{aligned}$$

Les graphiques *a* et *b* (fig. II-7) d'après Malgrange (80) permettent de trouver la quantité d'oxygène contenue dans une bouteille, pour différentes pressions exprimées en atmosphères ou en  $\text{kg/cm}^2$  à  $15,65^\circ\text{C}$ .

Une bouteille de gaz comprimé, d'une capacité de 50 litres, chargée à  $150 \text{ kg/cm}^2$  contient donc  $7,8 \text{ m}^3$  à la pression atmosphérique et à  $15^\circ\text{C}$ . Un brûleur moyen qui consomme 300 litres/heure vide ce récipient en 25 heures. Si l'on envisage un travail de 3 à 4 heures par jour, les bouteilles doivent être rechargées chaque semaine. Pour éviter la manipulation de ces récipients et les temps d'arrêt il est recommandé d'utiliser, dans le cas de l'air, un générateur d'air comprimé. La fig. II-8 représente un tel générateur, qui est en fonctionnement dans nos laboratoires.

Il est constitué par un compresseur à 2 étages, débitant 70 litres/mn, sous une pression maximum de  $10 \text{ kg/cm}^2$ , entraîné par un moteur électrique, le tout monté sur un récipient de 200 litres. Un interrupteur automatique commande le moteur et permet de maintenir dans le récipient une pression qui varie, suivant son réglage, de 5 à  $8 \text{ kg/cm}^2$ . Un robinet de vidange invisible sur la figure assure l'évacuation de l'eau condensée à la suite de la détente.

## BIBLIOGRAPHIE

### Ouvrages (Chapitres II et III).

1. VOGEL (J. H.). — Das Acetylen, seine eigenschaften seine herstellung und andwendung. Ed. III, 1923. O. Springer, Leipzig.
2. SCHIMPKÉ (P.), HORN (H.). — Praktisches Handbuch des gesamten Schweisstechnik, 1928. Springer, Berlin.
3. KAUTNY (T.). — Handbuch der autogenen Metallbearbeitung, 1927. G. Marhold, Halle a. S.
4. GRANJON (R.), MESLIER (R.). — Manuel moderne de soudure autogène oxy-acétylénique, 1946. Ed. de la Soudure Autogène, Paris.
5. BERL-LUNGE. — Chemisch-technische Untersuchungs methoden. Springer, 1933 et 1939.

### Articles (Chapitre II).

1. MINSON (N.). — Tables de constantes de l'acétylène et de l'oxygène. Institut de Soudure Autogène, Paris.
2. LEDUC (A.). — Annales de Chimie et de Phys. (7), **15**, 5-114 (1898).
3. STAHRFOSS. — Arch. Sc. phys., **28**, 304 (1908).
4. MAASS, RUSSEL. — Journ. Amer. Chem. Soc., **40**, 1847-1852 (1918).
5. WIERL (R.). — Ann. der Physik (5), **13**, 453-481 (1932).
6. LEWIS, HOUSTON (W. V.). — Phys. Rev. (2), **44**, 903-910 (1933).

7. BRIETSCHGER. — Thèse, Zurich, 1911.
8. LEDUC (A.). — C. R. Acad. Sci., **126**, 1860 (1898); **127**, 659-662, 860-862 (1898).
9. LEDUC (A.). — C. R. Acad. Sci., **125**, 297 (1897).
10. SAMESHIMA (1926). — Voir Landolt Börnstein Tabellen.
11. TITANI (T.). — Bull. Chem. Soc. Jap., **2**, 95-105, 161-171, 196-201 (1927). — Bull. Chem. Soc. Jap., **4**, 68-75 (1929). — Bull. Inst. Phys. Chem. Res., **2**, 49-50 (1929).
12. VOGEL (H.). — Thèse, Berlin, 1914.
13. HEUSE. — Ann. der Physik (4), **59**, 86-94 (1919).
14. BERTHELOT. — Ann. de Chim. et de Phys. (5), **13**, 5-15 (1878). — C. R. Acad. Sci., **82**, 24-30 (1876).
15. THOMSEN. — Thermochem. Untersuchungen, 476.
16. MIXTER-SILL (W. G.). — Amer. Journ. Sci. (4), **22**, 13-18 (1906).
17. REDGOWE (H. S.). — Chem. News, **95**, 301-302 (1907); **98**, 25-27 (1908).
18. PIER (M.). — Zschr. f. Elektrochem., **16**, 897-903 (1910).
19. SÉFÉRIAN (D.). — Étude des flammes de soudure 1935. Institut de Soudure Autogène, Paris.
20. SCHWEIKERT (G.). — Ann. der Physik. (4), **48**, 593-607 (1915).
21. SAINT-LORIA (1909). — Recueil des constantes physiques (1913).
22. STUCKERT (L.). — Zschr. f. Elektrochem., **16**, 37-75 (1910).
23. TAUSZ (J.), HORNUNG (C.). — Zschr. f. Techn. Phys., **8**, 338-355 (1927).
24. HENRI (V.), LANDAU (M.). — C. R. Acad. Sci., **156**, 697-698 (1913).
25. MAHONEY (J. J.). — Phys. Rev. (2), **33**, 217-228 (1929).
26. CARO (N.). — Verhandl. Ver. zur Förderung der Gewerbefl. (1906).
27. BERTHELOT. — C. R. Acad. Sci., **82**, 905-908 (1866). — Ann. de Chim. et de Phys. (3), **51**, 48-84 (1857). THÉNARD. — C. R. Acad. Sci., **78**, 219 (1874). HABER. — Experimentaluntersuchungen über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, p. 72. Munich, (1896).
28. BERTHELOT, VIELLE. — C. R. Acad. Sci., **124**, 996, 988, 1000 (1897).
29. MISTELL. — Journ. f. Gasbel, **48**, 802 (1905).
30. CARO (N.), LUDWIG (A.), VOGEL (J. H.). — Handbuch für Acetylen in Technischer u. wissenschaftlicher Hinsicht. Braunschweig, 1904.
31. SCHLEGEL. — Liebigs Annalen, **226**, 153-156 (1884).
32. LEWES. — Voir LEEDS et BUTTERFIELD, Acetylen, London, 1910.
33. HAMMERSCHMIDT, SANDMAN. — Voir LEEDS et BUTTERFIELD, Acetylen, London, 1910.
34. MÜLLER (E.). — Idem.
35. HORIUTI (J.). — Sci. Papers Inst. phys. chem. Res. Tokyo, **17**, 125-126 (1931).
36. BERTHELOT. — Ann. de Chim. et de Phys. (4), **9**, 425 (1866).
37. CLAUDE, HESS. — C. R. Acad. Sci., **124**, 626 (1897).
38. VERSUCHE DER EIDGEN, PRÜFUNGS ANSTALT F. BRENNSTOFFE, Zürich. — Mitt. d. Schweiz Acetylenvereins, 1919, n° 2.
39. CAILLETET. — C. R. Acad. Sci., **85**, 851 (1877).
40. LADENBURG. — Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft, **1**, 33 (1868).
41. MAASS (O.), WRIGHT (C. H.). — Journ. Amer. Soc. Chem., **43**, 1098-1111 (1921).
42. MAASS (O.), WRIGHT (C. H.). — Journ. Amer. Chem. Soc., **36**, 737-742 (1914). — Chem. Ztg., **39**, n° 58-59, 189 (1915).
43. LADENBURG. — Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft, **1**, 33 (1868). VILLARD. — C. R. Acad. Sci., **120**, 1262 (1895).
44. MCINTOSH (D.). — Journ. of Phys. Chem., **11**, 306-317 (1907).
45. WILLGERODT (C.). — Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft, **28**, 2107 (1895).
46. HOLZHÄUSER. — Autogen metallbearbeitung, sept. 1930.
47. GRANJON (J.), LEROY (A.). — XI<sup>e</sup> Congrès Inter. de l'Acétylène, 1934, Rome, 1-11.

48. GRANJON (P. J.). — Deutsche Reichs Patent, 267-349 du 7 janvier 1912).
49. KEPPELER. — *Journ. f. Gasbeleuchtung*, **47**, 461 (1904).
50. VOGEL (J. H.). — *Zschr. f. Calciumcarbid u. Acetylen* (1904).
51. LUNGE, CEBERCREUTZ. — *Zschr. f. angew. Chem.*, **10**, 65 (1897).
52. EITNER, KEPPELER. — *Journ. f. Gasbeleuchtung*, **44**, 548 (1901).
53. GRANJON (J.). — *Journ. de l'Acétylène*, 572 (1927).
54. ASKENASY, PICKEL. — *Zschr. f. Calciumcarbid u. Acetylen* 346 (1907).
- FRAENKEL. — *Zschr. f. Calciumcarbid u. Acetylen*, 237 (1908).
- FRAENKEL. — *Autogen Metallbearbeitung*, **24**, 192-195 (1931).
- RIMARSKI (W.), STREB (F.). — *Autogen Metallbearbeitung*, **24**, 195-199 (1931).
- STAUERBREI (E.), SCHERUBN (W.). — *Autogen Metallbearbeitung*, **24**, 199-203 (1931).
55. JANET. — *Zschr. f. Calciumcarbid u. Acetylen*, 237 (1901).
56. CLAUDE (G.). — *C. R. Acad. Sci.*, **128**, 303 (1899).
57. PIGNOT (M. A.). — *Chaleur et Industrie*, **49**, n° 213, 85-91 (1938).
58. SILLER. — *Techn. Studien*, Heft 5 (1914).
59. FABRE (R.). — *Leçons de toxicologie*. Hermann, 1936.
60. BLOCH (E.). — *Théorie cinétique des gaz*. A. Colin, 1925.
61. HERZFELD (K. F.). — *Jahrbuch Radioakt. u. Elektronik*, **49**, 259-334 (1923).
62. MOLES. — *Zschr. f. Anorg. Chem.*, **167**, 41 (1927).
63. HYNDMAN, ONNES (K.) dans *Rec. de Const. Physiques* (1913).
64. AMAGAT (1893). — *Idem*.
65. TRAUTZ (M.), MELSTER (A.). — *Ann. der Physik* (5), **7**, 409-425 (1930).
66. TRAUTZ (M.), ZINK (R.). — *Ann. der Physik* (5), **7**, 427-452 (1930).
67. COOK (S. R.). — *Phys. Rev.*, **22**, 115-116 (1906); **23**, 212-237 (1906).
68. KING (F. E.), PARTINGTON (J. R.). — *Phil. Mag.* (7), **9**, 1020-1026 (1930).
69. RAMSAY, TRAVES. — *Proc. Roy. Soc.*, **62**, 225 (1898).
70. HOWELL (J. T.). — *Phys. Rev.*, **6**, 81-93 (1915).
71. WINKLER (L. W.). — *Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft*, **22**, 1764 (1889).
72. CARIUS (L.). — *Ann. der Chemie*, **94**, 134 (1885).
73. ONNES (K.), DORMANN, HOLST. — *Comm. Leiden* (1914).
74. HEUSE (W.), OTTO (J.). — *Ann. der Physik* (5), **9**, 486-504 (1931).
75. JUSTI (E.). — *Ann. der Physik* (5), **9**, 570-578 (1931).
76. DEWAR (J.). — *Proc. Roy. Soc.*, **73**, 251-261 (1904).
77. DEWAR (J.). — *Proc. Roy. Soc., série A*, **85**, 589-597 (1911).
78. HANSEN. — *Chem. News*, **92**, 172-173 (1905).
79. STELLER. — *Chem. Ztg.*, **49**, 713 (1925).
80. MALGRANGE (M. J.). — *Revue de soudure autogène*, **49**, n° 161, 1386-1389 (1927).
81. LEDUC (A.). — *C. R. Acad. Sci.*, **113**, 186 (1891).
82. MILLIKAN. — *Phil. Mag.* (6), **21**, 217 (1923).
83. WINKLER. — *Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft*, **21**, 2483 (1888); **22**, 1773 (1889); **34**, 1408 (1901). — *Zschr. Anal. Chem.*, **40**, 523 (1901). — *Zschr. Physik. Chem.*, **55**, 344 (1906).

## CHAPITRE III

# RÉGULATION ET MESURE DES DÉBITS ET DES PRESSIONS

### 1. RÉGULATION

#### 11. Description et fonctionnement des détendeurs.

L'orifice des bouteilles de gaz comprimé ou dissous est fermé par des valves dont la forme varie suivant la nature du contenu. Ces valves sont protégées par des chapeaux cylindriques en acier, qui se vissent sur le sommet des bouteilles. On doit éviter toute manipulation brutale, qui pourrait endommager l'ouverture de ces valves et par suite compromettre l'étanchéité entre les bouteilles et les appareils de réglage de la pression, qui s'adaptent à ces orifices. La stabilité des bouteilles doit être assurée, car une chute pourrait entraîner le sectionnement des valves et donner lieu à de graves accidents.

Pour utiliser les gaz comprimés à haute pression il est indispensable d'employer des dispositifs capables de ramener cette pression à des valeurs convenables et d'assurer en même temps, pour une pression d'utilisation constante, un débit régulier du gaz, indépendant de la variation de pression dans les récipients. Les appareils qui répondent à ces conditions sont les détendeurs ou mano-détendeurs.

Ils sont constitués, d'après Baillon et Jurion (1) par un clapet ou pastille (fig. III-1, A et D), 3 qui repose sur un siège 5 et ferme, grâce au ressort 4, l'arrivée du gaz. Celle-ci se fait en 2 par la tige d'entrée ou queue du détendeur. La tige 6 ou le levier 6' relie le clapet à une membrane élastique en caoutchouc entoilé 7 qui est commandée par le ressort de réglage 8 dont la tension est réglée par la vis 9. Le gaz sort par l'ajutage 10. Le corps 1 du détendeur porte en outre deux manomètres, dont l'un branché en 2, indique la pression du gaz dans le récipient, tandis que le second, fixé sur la canalisation de sortie 10, indique la pression du gaz détendu.

Suivant la position du clapet, on classe les détendeurs en :

- 1° détendeurs à clapet en haute pression (A),
- 2° détendeurs à clapet en basse pression (C).

La commande du clapet peut se faire directement (A et C) ou par l'intermédiaire de leviers simples ou multiples (B et D). Le fonctionnement des détendeurs est simple et se réduit à réaliser un équilibre stable du clapet sous l'action des pressions du gaz et des ressorts antagonistes 4 et 8. En position d'arrêt le clapet est rappelé par le ressort 4 sur son siège 5 et ferme le passage du gaz ; le ressort 8 est détendu, la vis de réglage étant desserrée. Pour ouvrir le passage du gaz il suffit de visser la tige 9 qui serre le ressort 8 ; la tension ainsi obtenue se transmet par l'intermédiaire de la membrane élastique 7 au ressort 4 et le com-

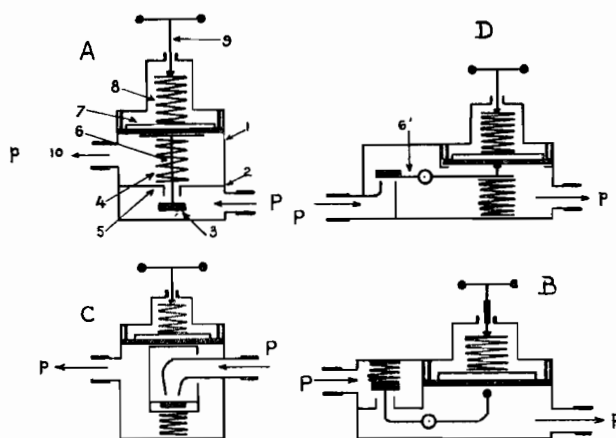


FIG. III-1. — Coupe de détendeurs.

- A, détendeur à clapet en haute pression, à commande directe ;  
B, détendeur à clapet en haute pression, à levier ;  
C, détendeur à clapet en basse pression, à commande directe ;  
D, détendeur à clapet en basse pression, à levier.

- 1, corps du détendeur. — 2, arrivée du gaz. — 3, clapet. — 4, ressort du clapet. — 5, siège. — 6, tige du clapet. — 7, membrane élastique en caoutchouc entoilé. — 8, ressort de réglage. — 9, vis de réglage. — 10, sortie du gaz.

prime. Sous l'effet de la pression de ce ressort, qui est supérieur à celle du gaz, le clapet s'ouvre et prend une position d'équilibre stable ; le détendeur débite. Si la pression du gaz dans le récipient baisse, la pression sur la membrane 7 diminue et le ressort de réglage 8 pousse le clapet. Celui-ci s'ouvre et laisse passer une quantité plus grande de gaz qui ramène la pression à sa valeur initiale. La constance de la pression de détente et du débit sont surtout fonction de la surface active de la membrane élastique (2). La sensibilité du réglage est déterminée par le pas de la vis de réglage.

### 12. Détendeurs doubles.

Pour assurer à la flamme air-acétylène une stabilité et une reproductibilité convenables il faut que les variations de pression de l'air ne dépassent pas  $\pm 1$  o/o ; la pression de l'acétylène doit être maintenue à une valeur réglée à  $\pm 0,2$  o/o (3). Étant donnée l'importance de la chute de pression de 150 atm à 2 ou 3 atm pour l'air et de 15 atm à 20-40 cm d'eau pour l'acétylène, les détendeurs simples utilisés couramment dans la manipulation des gaz sous pression répondent rarement à ces conditions. Le maintien des conditions indiquées plus haut impose des réglages fréquents de ces mano-détendeurs. Pour éviter ces manipulations qui peuvent donner lieu à des erreurs, il est indispensable de recourir à des instruments plus précis qui sont les mano-détendeurs doubles, constitués, comme le nom l'indique, par deux détendeurs simples branchés en série. Cet arrangement per-

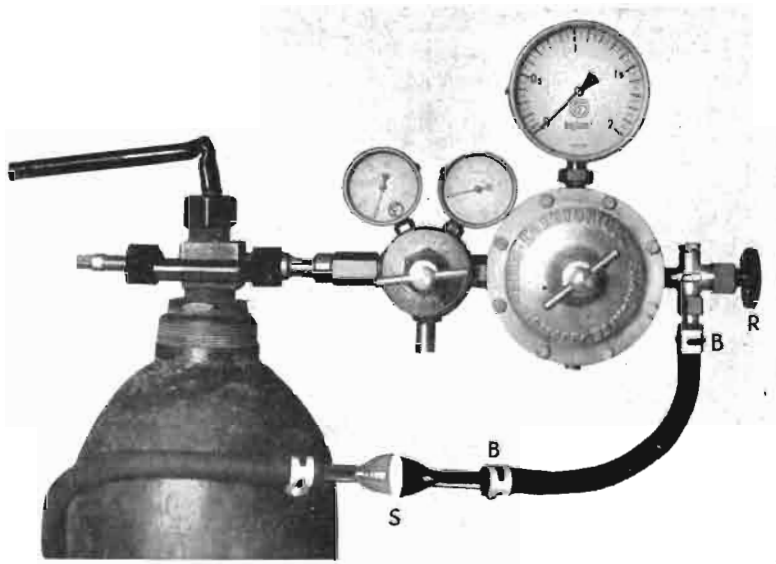


FIG. III-3. — Détendeur double à grande membrane pour acétylène, monté sur une bouteille.

B, bague de serrage. — R, robinet à pointeau. — S, sécurité antiretours, en verre treillé de porosité grossière.

met de réaliser des détenteurs successives du gaz comprimé à haute pression. Le premier détendeur réduit la pression de 150 à 10 atm par exemple pour l'air. Le gaz passe ensuite dans le second détendeur qui réduit cette pression à une valeur légèrement plus grande que celle d'utilisation. Le réglage final s'obtient par un robinet à pointeau. Pour le cas de l'acétylène les valeurs successives des pressions sont, par exemple, de 15 à 1 atm dans le premier détendeur, de 1 à 0,1 atm dans le second. En manœuvrant la vis à pointeau on ajuste la pression à la valeur d'utilisation de 30 cm d'eau. De cette façon il est possible d'obtenir un écoulement constant et une pression dont les variations ne dépassent pas les limites imposées.

Si au lieu d'utiliser une bouteille d'air comprimé à 150 atm, on dispose d'un compresseur dont la pression est environ 10 atm, le double détendeur n'est plus indispensable car la chute de pression dans ce cas est faible. Un détendeur simple à grande membrane, suivi d'un robinet à pointeau suffit largement à assurer l'écoulement du gaz sous une pression constante à  $\pm 1$  o/o.

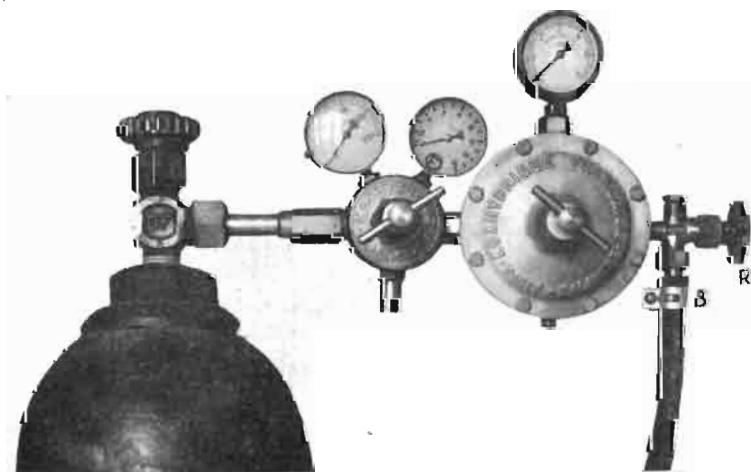


FIG. III-2. — Détendeur double à grande membrane pour air comprimé, monté sur une bouteille.

B, bague de serrage. — R, robinet à pointeau.

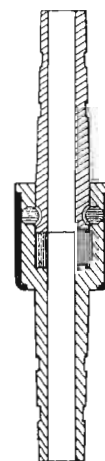


FIG. III-4. Raccord pour tuyaux à gaz comprimé.

La fig. III-2 présente un double détendeur à grande membrane pour air comprimé et la fig. III-3, le même appareil pour l'acétylène, montés sur les bouteilles correspondantes. Le montage des instruments sur la bouteille d'acétylène est assuré par un étrier de serrage. L'étanchéité est assurée dans le premier cas par un joint en cuir, dans le second par un joint en fibre ou en plomb.

Les détendeurs pour l'oxygène sont identiques à ceux utilisés pour l'acétylène ou l'air. La seule différence réside dans le système de fixation sur la bouteille, qui est réalisé par un écrou à oreilles, vissé sur la queue de l'appareil. L'étanchéité est assurée dans ce cas par un contact métal sur métal.

À la sortie des détendeurs, le gaz passe dans des tubes en caoutchouc avec insertion de toile (3 couches) qui résistent à des pressions de plusieurs atmosphères. L'étanchéité de ces tubes sur les têtes des appareils est assurée par des bagues de serrage. Pour brancher les différents instruments sur le parcours du gaz on peut se servir avec avantage de raccords semblables à celui qui est représenté dans la fig. III-4.

### 13. Normes pour la manipulation des bouteilles de gaz comprimé et des manodétendeurs.

Pour manipuler en toute sécurité les bouteilles de gaz dissous ou comprimé à haute pression il est indispensable de respecter une série de conditions que nous énumérons ci-dessous. Elles sont tirées de l'ouvrage de Vogel et de celui de Granjon et Meslier cités à la fin du Chapitre II, ainsi que de notre propre expérience.

1° Les bouteilles de gaz comprimé doivent être placées à l'abri du soleil ou des installations de chauffage ; il est indispensable d'assurer leur stabilité.

2° Avant de monter les détendeurs il est recommandé de purger de toutes poussières l'orifice de sortie du gaz en ouvrant légèrement la valve pour un court moment.

3° Le montage du détendeur se fait avec précaution, en évitant de déformer, par un mouvement brusque ou par un faux serrage, l'ouverture de la valve.

4° Une fois le détendeur en place, ouvrir *lentement* le robinet de la bouteille. Pour contrôler les fuites, se servir uniquement d'eau de savon.

5° Manœuvrer lentement les tiges de commande des détendeurs.

6° *Ne jamais huiler ou graisser les valves des bouteilles ou les détendeurs.* Si la vis de réglage des détendeurs grippe, mettre sur le filet quelques gouttes d'eau de savon.

7° Pour le transport des bouteilles utiliser de préférence les petits chariots construits dans ce but.

## 2. MESURE DES DÉBITS ET DES PRESSIONS

### 21. Manomètres.

Le contrôle de la constance de l'écoulement des gaz à la sortie des détendeurs se réduit en général à une mesure de pression. Suivant la valeur de cette pression on emploie des manomètres métalliques ou des manomètres à colonne de liquide. Ainsi pour l'air et l'oxygène, utilisés sous des pressions de 1 à 6 atm, on se sert des manomètres métalliques de Bourdon. Le principe de cet appareil étant très connu, nous n'en donnerons pas la description. Le manomètre utilisé dans notre installation possède un cadran d'un diamètre de 50 mm divisé en 1/10 atm ce qui permet une lec-

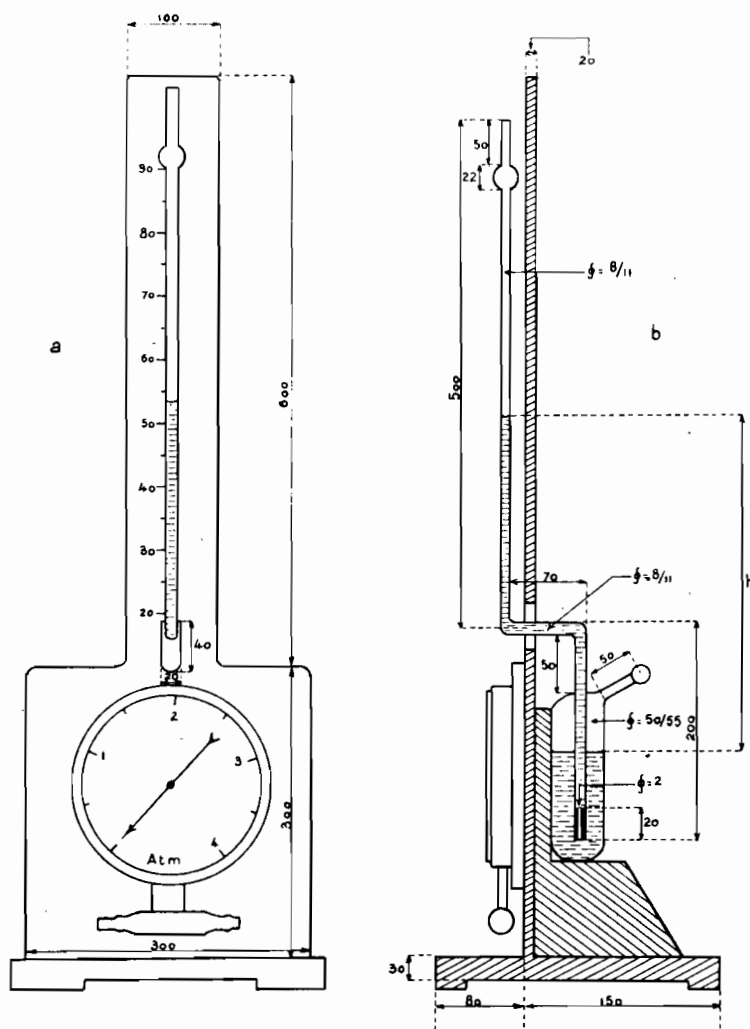


FIG. III-5. — Manomètres (Bourdon et à liquide) sur support. (Toutes les cotes sont exprimées en mm).

ture à  $\pm 1$  o/o pour les pressions de 2 à 3 atm. Pour l'acétylène, qui est utilisé sous une pression de 200 à 400 mm d'eau, le manomètre utilisé est en verre à colonne d'eau. La dénivellation  $h$  du liquide de poids spécifique  $\pi$  équilibre la différence de pression  $\Delta p$  qui s'établit entre les deux extrémités du manomètre :

$$\Delta p = h\pi,$$

(si  $h$  est exprimé en centimètres et  $\pi$  en  $\text{g/cm}^3$ ,  $\Delta p$  est exprimé en  $\text{g/cm}^2$ ).

Les dessins de la fig. III-5 donnent la forme et les dimensions de ce manomètre, qui est monté sur un support en bois sur lequel est fixé en même temps le manomètre de Bourdon. Des raccords en  $T$  permettent de brancher ces instruments sur la canalisation d'air ou d'oxygène ou sur celle d'acétylène. Le manomètre en verre est pourvu d'un étranglement dans sa partie inférieure en vue d'éviter les « coups de bélier » ; l'eau est colorée par la fluorescéine.

## 22. Débitmètres.

A la place de ces manomètres de contrôle, on peut utiliser, dans le même but, des appareils indicateurs de débit : débitmètres à venturi ou rotamètres. Les premiers sont constitués par un ajutage convergent-divergent, qui produit sur le passage du gaz une chute de pression proportionnelle au débit. Un manomètre différentiel à liquide indique la valeur de cette pression (fig. III-6).

Les rotamètres sont constitués par un tube de verre dont le diamètre interne s'élargit progressivement dans le sens de l'écoulement du gaz. Un flotteur muni

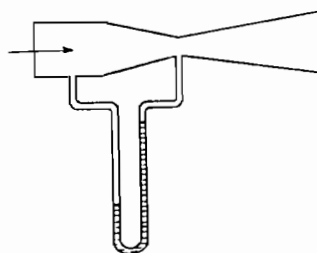


FIG. III-6. — Schéma d'un débitmètre à Venturi.

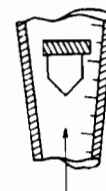


FIG. III-7. Schéma d'un rotamètre.

de rainures spiroïdes est placé à l'intérieur de ce tube et se déplace librement à des hauteurs variables, suivant le débit du gaz ; celui-ci lui imprime en même temps un mouvement rapide de rotation. La position du flotteur est repérée sur la graduation du tube (fig. III-7).

Il est probable que les débitmètres conviennent mieux que les manomètres au contrôle des conditions d'écoulement, car, en plus des variations de débit, ils signalent l'obstruction partielle ou totale des canalisations.

## BIBLIOGRAPHIE

### Articles

1. BAILLON (A.), JURION (R.). — *Bull. Soc. Ing. Soudeurs*, **6**, n° 33, 1645-1674 (1935).
2. PIGNIOT (M. A.). — *Chaleur et Industrie*, **49**, n° 213, 102-107 (1938).
3. GRIGOROVICI (R.), MAVRODINEANU (R.). — *Bull. Soc. Phys. Roumanie*, **45**, n° 82, 31-56 (1944).

## CHAPITRE IV

# LES BRÛLEURS

### I. GÉNÉRALITÉS

Les brûleurs sont des instruments qui ont pour but de mettre en présence les gaz comburants et combustibles nécessaires à la production de la flamme. On peut les diviser en deux groupes :

I. Brûleurs à mélange préalable des deux fluides avant la combustion.

II. Brûleurs avec admission séparée des gaz, qui se mélangent au moment de la combustion.

Les brûleurs du premier groupe sont les plus répandus dans les travaux de spectrographie analytique. Ils se divisent eux aussi en :

1° brûleurs avec admission conditionnée des deux gaz,

2° brûleurs à induction, un des fluides entraînant l'autre par l'intermédiaire d'un venturi.

Ces appareils doivent répondre aux conditions suivantes :

1° alimenter la flamme en proportion convenable de combustible et comburant intimement mélangés ;

2° produire, à l'orifice du brûleur, une flamme stable, ayant une structure bien définie ;

3° assurer un écoulement laminaire du mélange gazeux ;

4° empêcher les « retours de flamme » et assurer l'arrêt de la propagation de la flamme à l'intérieur des canalisations, dans le cas accidentel d'un « retour de flamme » ;

5° éliminer les condensations, à l'intérieur du brûleur, du brouillard qui alimente la flamme (voir Chapitre suivant) ;

6° résister à la corrosion.

Avant d'entrer dans les détails de construction des brûleurs répondant à ces conditions, il est nécessaire d'établir les dimensions optima de la flamme utilisée en spectrographie analytique. Celles-ci correspondent, pour la source air-acétylène, à une flamme de 300 l/h d'air et 30 l/h d'acétylène. Pour une telle flamme les dimensions sont :

longueur du dard :  
10-12 mm,

longueur du panache : 110-120 mm,

diamètre du panache : 10 mm.

Les dimensions optimales pour la flamme oxy-acétylénique correspondent à une flamme de 300 l/h d'oxygène et 300 l/h d'acétylène. Les dimensions d'une telle flamme sont :

longueur du dard :  
10 mm,

longueur du panache : 80 mm,

diamètre du panache : 8 mm.

Les flammes ayant ces dimensions permettent, d'une part, de couvrir convenablement l'angle solide des spectrographes utilisés en analyse spectrale et, d'autre part, possèdent un volume assez réduit pour assurer une concentration suffisante des éléments introduits dans une telle source ; en même temps la consommation en gaz combustible et comburant est raisonnable.

Les éléments qui composent les brûleurs appartenant au groupe I sont représentés dans le schéma de la fig. IV-1. Leurs dimensions varient suivant la composition du mélange combustible et le type de brûleur. Nous indiquerons plus bas les valeurs pour les appareils avec admission conditionnée utilisant le mélange air-acétylène et oxygène-acétylène, et pour ceux à induction pour l'air et l'acétylène.

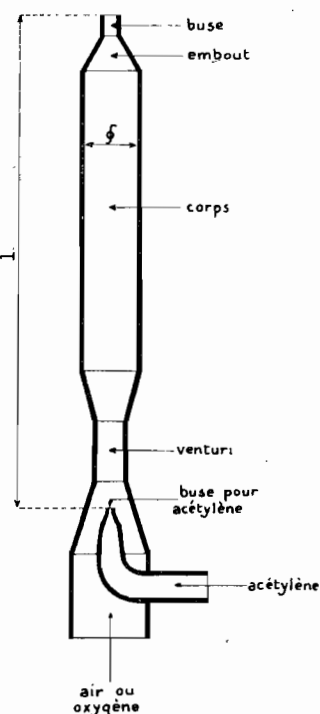


FIG. IV-1.  
Schéma d'un brûleur  
à mélange préalable.

## 2. BRULEURS AVEC ADMISSION CONDITIONNÉE

## 2.1. Pour mélange air-acétylène.

Dans ce type de brûleurs, le volume d'air nécessaire à la combustion est réglé d'avance. L'apport d'acétylène s'effectue par la buse correspondante qui doit fournir, dans le cas de la flamme de 330 l/h, environ 30 l/h. Le diamètre de cette buse est fixé à 0,5 mm ; pour obtenir le débit indiqué, il est nécessaire que l'écoulement ait lieu sous une pression d'environ 300 mm d'eau. Les gaz pénètrent dans le corps de l'instrument et le mélange a lieu. Pour que celui-ci soit complet il faut que cet élément corresponde à la condition :

$$\frac{l}{\Phi} \sim 20$$

$\Phi$  est généralement compris entre 8 et 12 mm ; la dimension  $l$  varie donc de 160 à 240 mm. Ces dimensions assurent en même temps un écoulement laminaire du mélange gazeux. Cet écoulement est facilité en outre par des angles de faible incidence et par des parois lisses.

Pour réaliser une flamme stable, ayant une structure bien définie et empêcher les « retours », il est nécessaire que la vitesse d'écoulement du mélange gazeux à travers la buse du brûleur soit au moins égale à trois fois la vitesse de déflagration. Dans le cas du mélange considéré, elle doit être 7 à 8 m/sec. Une buse de 4 à 5 mm de diamètre assure cet écoulement qui entraîne une légère augmentation de pression dans le brûleur. Si, à la suite d'une baisse accidentelle de pression, la flamme est rappelée à l'intérieur du brûleur, sa propagation est arrêtée au niveau du venturi où elle est « soufflée » et s'éteint. D'ailleurs si de tels retours de flamme se produisent, ils ne sont pas dangereux.

En même temps le venturi assure un appel d'air suffisant pour empêcher la flamme de « charbonner » quand le brûleur est alimenté par un pulvérisateur interne (Cf. Chap. V, § 23, p. 57). Comme on le verra plus loin, tout changement de solution impose un débranchement du pulvérisateur et un changement de récipient. Pendant ce temps la flamme ne reçoit plus d'air du pulvérisateur, et c'est le venturi qui lui fournit une partie du comburant nécessaire à la combustion.

Le dépôt de brouillard qui alimente la flamme, à l'intérieur du brûleur est dû en grande partie à la condensation. Pour l'éviter, il suffit de porter ses parois à une température de 50°C, à l'aide d'une résistance électrique. En même temps il est recommandé de réduire au minimum les changements brusques de direction de la veine gazeuse chargée de gouttelettes, ainsi que les aspérités dans les récipients traversés par le brouillard, aspérités qui favorisent le dépôt par choc.

## 2.2. Pour mélange oxygène-acétylène.

Comme pour le cas précédent, l'apport d'oxygène nécessaire à la combustion de l'acétylène est réglé avant de pénétrer dans le brûleur. Le volume correspondant de combustible entre dans le brûleur par une série de 12 orifices de 0,5 mm de diamètre, qui assurent le débit. Pour obtenir un mélange complet des deux gaz il est indispensable de respecter la condition :

$$\frac{l}{\Phi} \sim 20.$$

Dans ce cas on choisit  $\Phi = 6$  mm, ce qui détermine pour  $l$  la valeur 120 mm. La vitesse de propagation de la flamme pour le mélange considéré est en moyenne de 22 m/sec, la vitesse d'écoulement qui assure une flamme stable est donc environ 66 m/sec. Elle est obtenue en faisant débiter les 600 l/h du mélange gazeux sous une pression de 100 g/cm<sup>2</sup>, à travers une buse de 1,4 mm de diamètre. Les variations de cette pression permettent de contrôler le fonctionnement du brûleur. En effet, pour 50 g/cm<sup>2</sup>, la flamme entre à l'intérieur du brûleur ; pour 450 g/cm<sup>2</sup> elle « décolle ». Un manomètre à mercure constitué par un tube de verre en forme d'U et branché à l'entrée du brûleur permet de suivre ces variations. Le rappel de flamme, qui peut être provoqué par une manipulation incorrecte ou par une fuite, est accompagné d'un bruit considérable, et, suivant des conditions difficiles à délimiter, la flamme peut s'éteindre, se fixer à l'intérieur du brûleur sur les orifices de sortie de l'acétylène, ou bien pénétrer dans les récipients de l'installation. Dans le premier cas le danger est minime, par contre la combustion dans le brûleur entraîne la fusion du matériel qui le constitue. Enfin la dernière possibilité est la plus dangereuse car elle peut provoquer l'éclatement des récipients à la suite de la pression développée. Il est donc indispensable de prendre des mesures de sécurité pour parer surtout à cette dernière éventualité. Le venturi placé à l'entrée du brûleur est destiné à souffler la flamme et le diamètre réduit des buses d'acétylène l'empêche de pénétrer à l'intérieur de la canalisation correspondante. Enfin une soupape d'éclatement, placée sur le parcours de l'oxygène, limite la pression dans les récipients à 1 kg/cm<sup>2</sup>. Nous reviendrons d'ailleurs sur ce sujet dans le chapitre qui suit. Toutefois il est à noter ici que dans le cas d'un « retour de flamme » on doit fermer dans le plus court délai possible successivement le robinet d'acétylène et celui de l'oxygène. Les mesures recommandées pour les brûleurs air-acétylène, afin d'éviter la condensation du brouillard, s'appliquent aussi au brûleur oxy-acétylénique.

## 3. BRULEURS A INDUCTION

Le type de brûleur utilisé est à mélange air-acétylène pour un débit de 330 l/h. Il fonctionne suivant le principe connu des becs Bunsen :

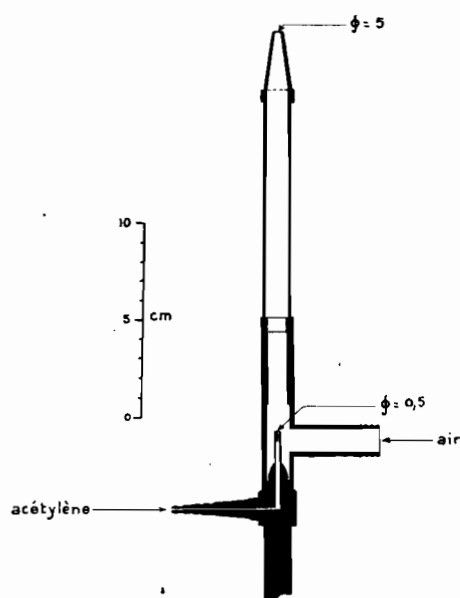


FIG. IV-2. — Prototype de brûleur à mélange préalable avec admission conditionnée des deux gaz (d'après GRIGOROVICI et MAVRODINEANU (1)). Matière : laiton. Cotes en mm.

L'acétylène s'écoule par sa buse de sortie, à grande vitesse, et crée dans le venturi une dépression qui entraîne la quantité d'air nécessaire à la combustion.

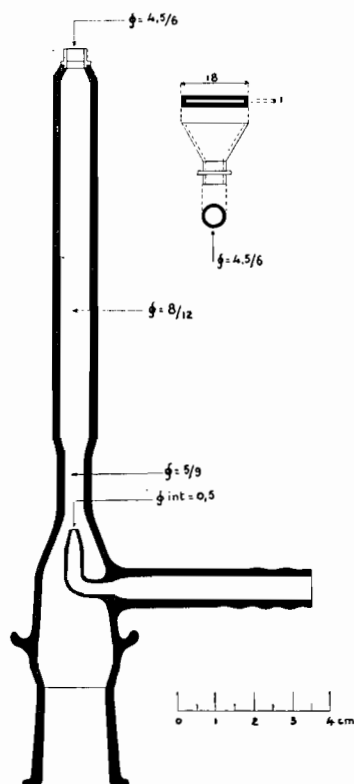


FIG. IV-3. — Brûleur pour mélange air-acétylène du type I<sub>1</sub>. Buse en platine. Corps en verre Pyrex (Cotes en mm). En haut, à droite : bec papillon adaptable sur le brûleur.

Les dimensions de ces éléments sont donc critiques. Nous avons obtenu de bons résultats pour une buse d'acétylène de 0,3 mm de diamètre et pour un écoulement sous une pression de 200 g/cm<sup>2</sup> (150 mm de Hg). L'écoulement est contrôlé à l'aide d'un manomètre à mercure. Le venturi a un diamètre de 3 mm et une longueur de 20 mm ; la buse du brûleur a un diamètre de 4 mm.

#### 4. RÉALISATIONS

Les considérations exposées plus haut nous ont conduit à la réalisation des brûleurs figurés ici. La fig. IV-2 présente un brûleur pour mélange air-acétylène du type I<sub>1</sub>, qui a servi de prototype. C'est à la suite de l'expérience faite avec ce prototype que nous avons été conduit à réaliser les brûleurs des fig. IV-3, 4 et 5. On trouvera par ailleurs, dans l'excellent ouvrage de Biard les manipulations mathématiques qui permettent de calculer les différents éléments. La question des matériaux convenant à la construction de ces brûleurs,

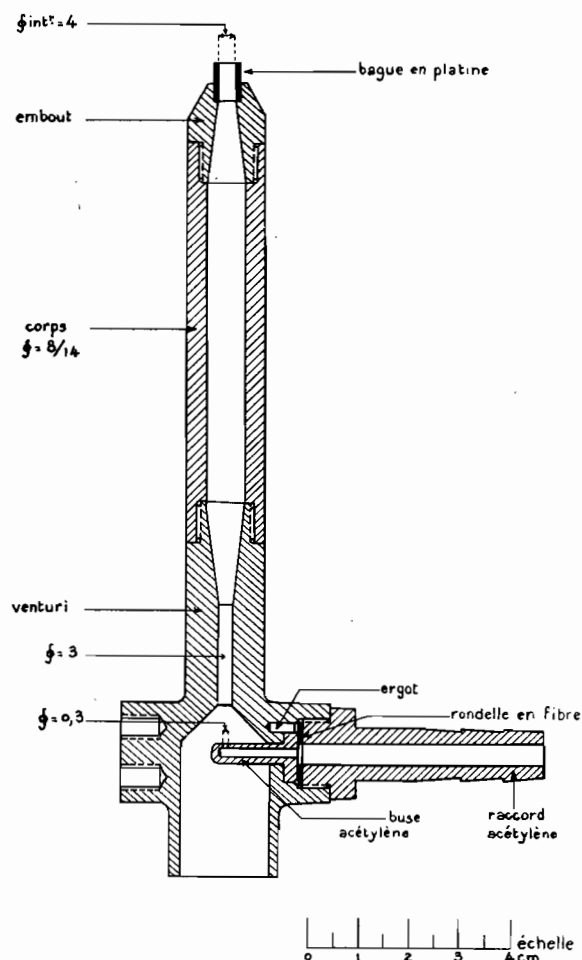


FIG. IV-4. — Brûleur pour mélange air-acétylène (4) du type I<sub>2</sub>. Buse en platine. Corps en laiton (Cotes en mm.).

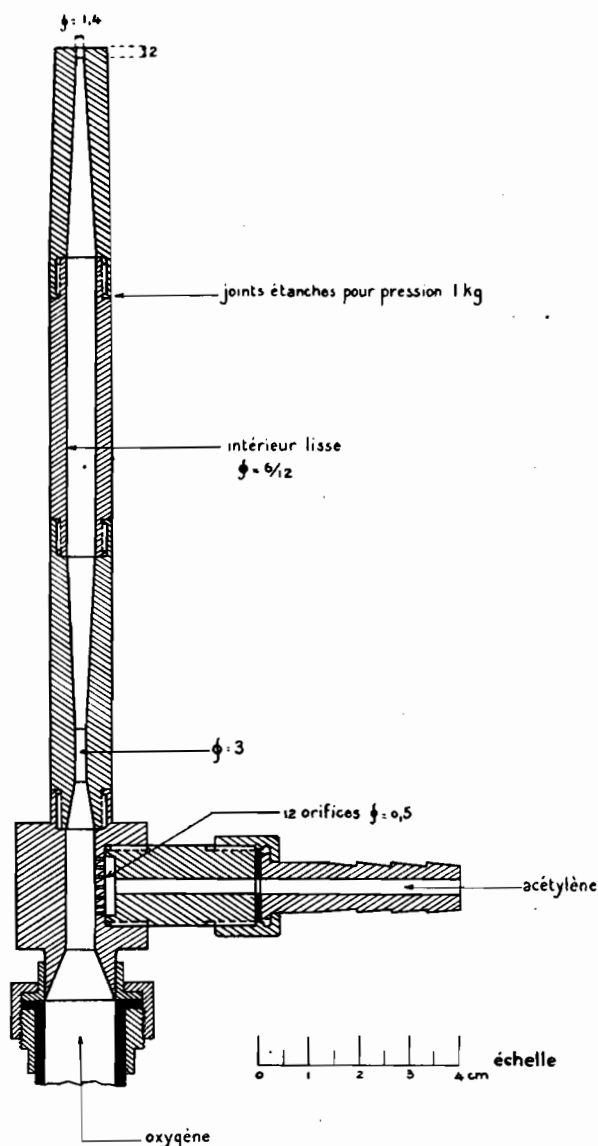


FIG. VI-5. — Brûleur pour mélange oxygène-acétylène. Matière : laiton (à titre d'expérience). Cotes en mm.

sera traitée dans un complément au Chapitre V (p. 68). Le chauffage des parois du brûleur (fig. IV-3 et 5) est réalisé à l'aide d'une résistance électrique constituée par un fil de nickel-chrome, bobinée autour du corps de l'instrument. Dans ce but le brûleur est recouvert d'une mince couche d'amiante, le fil est enroulé et recouvert d'une seconde couche et le tout est fixé à l'aide d'un vernis à l'araldite (résine synthétique fabriquée en Suisse par les Établissements Ciba et fournie en France par les Établissements Saint-Gobain). Une longueur de fil de 0,8 m ( $\Phi = 0,3$  mm) est suffisante pour couvrir le brûleur. La température d'environ 50°C s'obtient pour une différence de potentiel de 8 V et avec une consommation de courant de 0,7 A. Ces résistances ne sont pas indiquées sur les

ANALYSE SPECTRALE

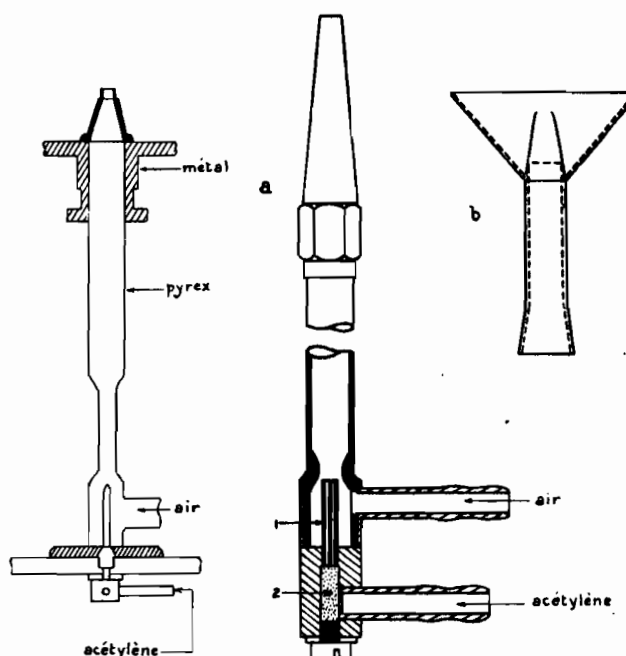


FIG. IV-6.

FIG. IV-7.

FIG. IV-6.

Brûleur pour mélange air-acétylène (d'après LUNDEGÅRDH).

FIG. IV-7.

Brûleur pour mélange air-acétylène du type I, en laiton d'après WAIBEL (3)).

1. Buse pour acétylène en porcelaine poreuse.
2. Laine métallique anti-retours.
- a. Buse cylindrique.
- b. Buse papillon.

figures. Les buses en platine sont fixées sur les embouts des brûleurs avec la même résine. Pour assurer un fonctionnement convenable des brûleurs décrits dans ce chapitre, il est indispensable de calibrer exactement les buses d'arrivée du gaz combustible et celles de sortie du mélange combustible. La buse d'acétylène du

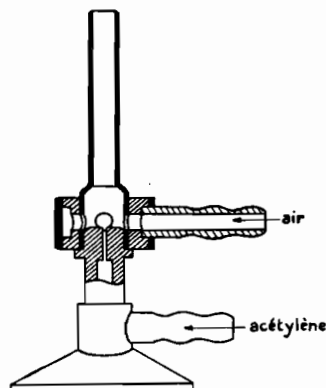


FIG. IV-8.

Bec Bunsen transformé en brûleur air-acétylène du type I, (d'après WAIBEL (3)).

brûleur de verre (fig. IV-3) est réalisée avec un tube de faible diamètre (3/5 mm), étiré et fermé au bout. Pour obtenir l'orifice de 0,5 mm de diamètre, on ouvre ce tube en l'usant progressivement sur un papier émeri fin à l'eau, ou mieux sur une meule à grains fins toujours sous courant d'eau. L'opération est vérifiée au microscope (grossissement 100 environ) muni d'un micromètre oculaire étalonné. Elle est arrêtée au moment où l'orifice arrive à la largeur désirée. Ces buses, ainsi que celle de sortie du brûleur oxy-acétylénique, doivent être entretenues dans un état de propreté rigoureuse, car une trace de poussière peut boucher partiellement leur ouverture et modifier considérablement le débit de gaz ; la flamme obtenue de cette manière ne possède pas la constance et la reproductibilité nécessaires pour les travaux d'analyse spectrale.

Les buses doivent être alignées avec l'axe du brûleur.

#### BIBLIOGRAPHIE

##### Ouvrages.

1. BIARD (E.). — Technique de l'utilisation du gaz, 750 p. 11<sup>e</sup> édition. Ed. J. et R. Sennac, Paris, 1950.

##### Articles.

1. GRIGOROVICI (R.), MAVRODINEANU (R.). — *Bull. Soc. Roumaine de Phys.*, **45**, n° 82, 33-56 (1944).
2. LUNDEGÅRDH (H.). — *Die quantitative Spektralanalyse der Elemente*, pp. 40-41. Ed. Fischer, Iena, 1934.
3. WAIBEL (F.). — *Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens Werken*, **14**, 2, 32-40 (1935).
4. MONVOISIN (J.), MAVRODINEANU (R.). — *Spectrochimia Acta*, **4**, 396-399 (1951).

## CHAPITRE V

# ALIMENTATION DE LA FLAMME

### 1. HISTORIQUE ET PRINCIPES

Les éléments dont on désire examiner l'émission se trouvent généralement en solution ou à l'état solide. Pour les introduire dans la flamme il est nécessaire, dans les deux cas, de les diviser en fragments aussi fins que possible et de les entraîner dans le brûleur sous forme de suspension avec l'air ou l'oxygène.

Pour alimenter leurs brûleurs, Kirchhoff et Bunsen ont utilisé une perle, formée à l'extrémité d'un fil de platine avec le sel à examiner, et introduite dans la flamme (1). Un procédé différent, utilisé par les mêmes auteurs, est présenté dans la fig. V-1. L'élément à examiner, dissous dans une solution d'acide chlorhydrique dilué, est introduit dans le brûleur Bunsen sous forme de gouttelettes obtenues par la réaction d'une lame de zinc, immergée dans l'acide. Un procédé analogue a été utilisé par Beckmann (8), la production de gouttelettes étant obtenue par l'électrolyse de la solution à analyser (fig. V-2). Le même principe a été utilisé d'une manière différente par Klemperer (2).

Mitscherlich (3) alimentait la flamme à l'aide d'un faisceau de fils de platine, fixé à l'extrémité d'un tube de verre (fig. V-3) ; la solution évaporée est renouvelée par capillarité. Un procédé similaire, utilisé par Eder et Valenta (4), est représenté par la fig. V-4.

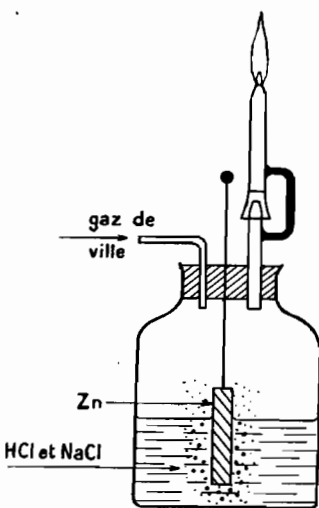


FIG. V-1. — Alimentation de la flamme (d'après KIRCHHOFF et BUNSEN).

On conçoit facilement que ces procédés ne permettent pas d'obtenir une alimentation constante et reproductible de la flamme ; ils ne sont donc pas utilisables pour l'analyse quantitative. Pour satisfaire à ces conditions, Morton (5) proposa le

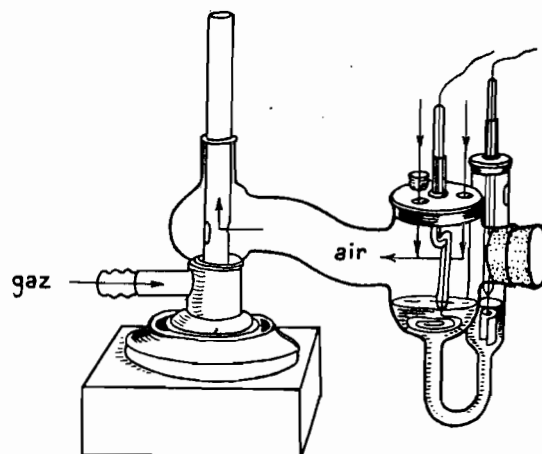


FIG. V-2. — Alimentation de la flamme par électrolyse. (d'après BECKMANN).

premier, l'alimentation de la flamme par un brouillard obtenu par la pulvérisation, à l'aide d'un jet d'air, de la solution qui contenait les éléments à exciter. L'appareil très simple, réalisé dans ce but, se réduit à un brûleur Bunsen, dont la partie inférieure, qui porte l'entrée d'air, est enfermée dans une boîte ouverte à une extrémité. Devant cette ouverture est placé un pulvérisateur à air comprimé, qui envoie le brouillard à l'intérieur du brûleur. Morton a utilisé ce procédé, dont il souligne la constance et la stabilité, pour des démonstrations de cours. Il fut repris plus tard par Gouy (6) qui lui donna la forme que l'on retrouve aujourd'hui. Étudiée et perfectionnée par Lundegårdh, l'alimentation par pulvérisation pneumatique est à la base de l'analyse spectrale de flamme (7).

La résolution d'un liquide en gouttes de fai-

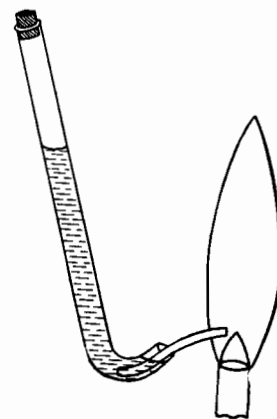


FIG. V-3. — Alimentation de la flamme par capillarité (d'après MITSCHERLICH).

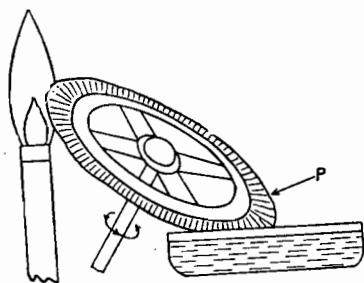


FIG. V-4. — Alimentation de la flamme par transport mécanique (d'après EDER et VALENTA).  
P, toile en platine.

ble diamètre, peut s'effectuer de plusieurs façons :

1° En exposant la surface du liquide, au repos ou en faible mouvement, à l'action d'un jet gazeux animé d'une grande vitesse. C'est la *pulvérisation pneumatique*.

2° En projetant le liquide animé d'une grande vitesse au milieu d'un gaz au repos. C'est l'*injection « solide »*.

3° En faisant agir une décharge électrique sur la surface du liquide. C'est l'*électro-pulvérisation* que nous n'aborderons pas ici.

4° Pour la pulvérisation d'un corps solide on peut utiliser le broyage mécanique au mortier ou au moulin à billes. Dans le cas d'un corps conducteur on peut se servir de la décharge électrique.

## 2. LA PULVÉRISATION PNEUMATIQUE

### 21. Principe.

L'instrument le plus simple qui permette de réduire, par ce procédé, un liquide en gouttes de faible diamètre, est représenté par la fig. V-5. C'est un pulvérisateur réduit à ses éléments : une canalisation pour le jet gazeux et une autre pour le liquide, disposées

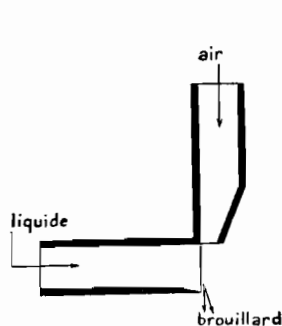


FIG. V-5. — Schéma de principe d'un pulvérisateur pneumatique (d'après EDLING (11)).

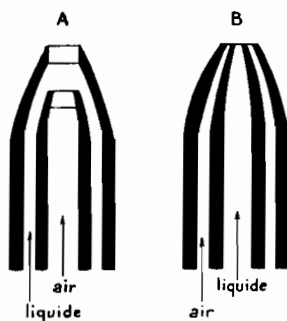


FIG. V-6. — Pulvérisateurs concentriques.  
A, avec jet d'air central.  
B, avec jet de liquide central.

à 90°. Afin d'augmenter la surface de contact du liquide et par suite le rendement de l'appareil, il est possible de disposer autour de l'arrivée d'air une arrivée circulaire pour le liquide. On obtient alors le pulvérisateur concentrique de la fig. V-6 avec jet central d'air (A) ou jet central de liquide (B). Dans les deux cas le fonctionnement est le même : le jet d'air sort de l'ajutage à grande vitesse et arrache, à la surface du liquide qui arrive par la canalisation correspondante, des fragments qui sont réduits en gouttes fines dans la veine de gaz.

### 22. Évolution d'une goutte dans un jet d'air.

221. **Travaux de Lane.** — L'évolution d'une goutte de liquide a été étudiée par Lane (12), à l'aide de l'enregistrement photographique rapide, pour différentes vitesses d'écoulement du gaz. La fig. V-7, dessinée d'après ces enregistrements, montre la forme que prend une goutte d'eau, qui tombe dans un tunnel vertical traversé, dans le sens de la chute, par un courant d'air. Suivant la vitesse de ce courant, la goutte s'aplatit progressivement et prend la forme d'un disque qui se creuse pour former un sac, dont les bords, plus épais, contiennent environ 70 o/o du liquide. Cette forme résulte de la distribution des pressions qui s'exercent sur la goutte. Des mesures faites par Lane sur une sphère métallique soumise à l'action

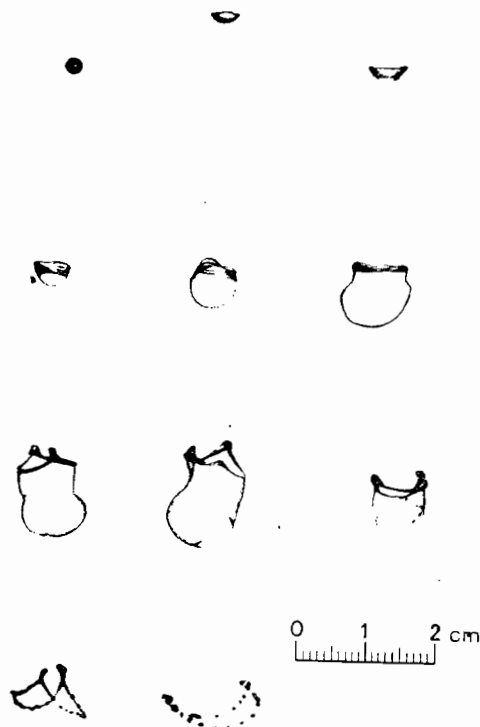


FIG. V-7. — Évolution d'une goutte d'eau tombant dans un courant d'air d'après LANE (12).

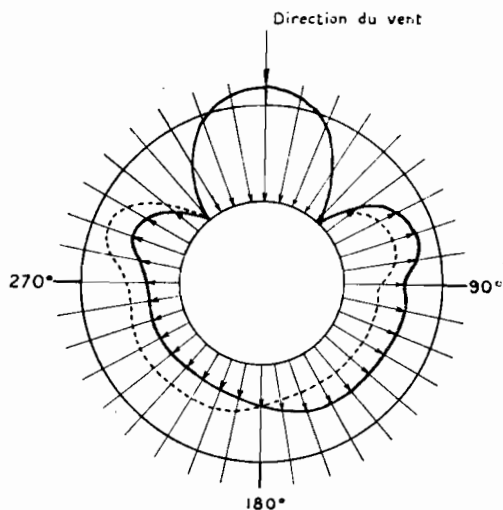


FIG. V-8. — Répartition des pressions sur une sphère dans un courant d'air (d'après LANE (12)).

d'un courant d'air, ont donné les résultats présentés dans la fig. V-8, qui permettent d'expliquer cette évolution. Ces pressions sont équilibrées par les forces de tension superficielle, qui tendent à maintenir la forme sphérique. Au moment où ces forces sont dépassées par celles dues aux pressions dans la veine d'air, la goutte éclate. La vitesse critique  $U$  (m/sec) du courant d'air au moment de l'éclatement a été mesurée par Lane pour des gouttes dont le diamètre initial varie entre 5 et 0,5 mm. Le résultat est exprimé par l'équation :

$$(U - V)^2 \cdot d = 612$$

où  $V$  (m/sec) représente la vitesse de la goutte en chute libre au moment de l'éclatement et  $d$  (mm) son diamètre. La formation de gouttelettes, par ce procédé, a lieu pour de faibles valeurs de  $U$ .

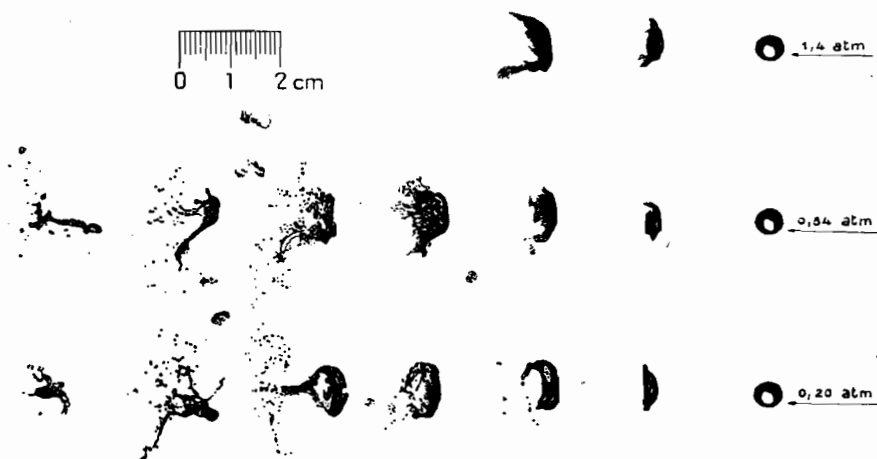


FIG. V-9. — Evolution d'une goutte d'eau dans un jet d'air animé d'une vitesse de 100 m/sec (d'après LANE (12)).

Pour des vitesses de l'ordre de 100 m/sec, le phénomène est différent. Nous présentons, toujours d'après Lane, l'évolution d'un goutte d'eau dans un jet d'air animé d'une telle vitesse (fig. V-9). Il a utilisé le dispositif de la fig. V-10, dans lequel la goutte d'eau suspendue à un fil est pulvérisée par le jet d'air qui sort de la chambre de compression, à la suite de l'éclatement de la membrane métallique qui l'obstrue. Dans ce cas le phénomène paraît renversé : la goutte prend la forme d'une soncoupe, dont la convexité est dirigée contre le sens du jet d'air et dont le contenu s'effiloche et se trans-

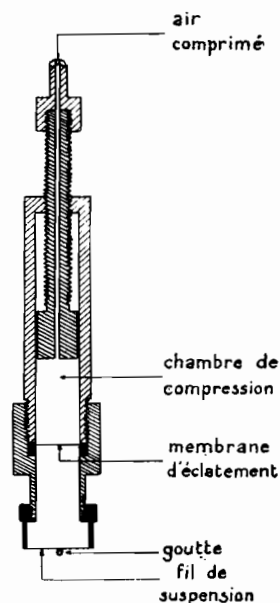


FIG. V-10. — Dispositif de LANE pour la pulvérisation de gouttes.

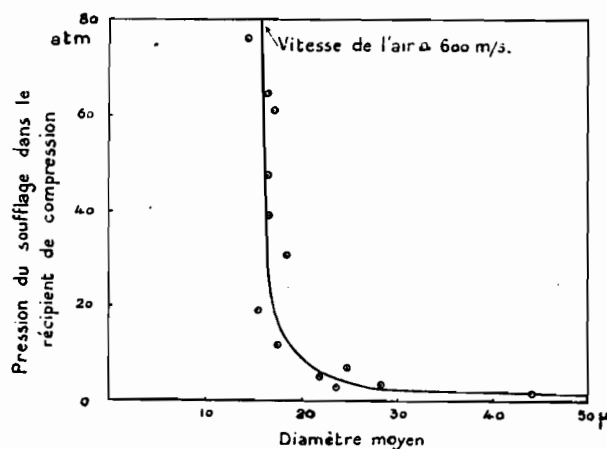


FIG. V-11. — Diamètre moyen des gouttelettes en fonction de la pression dans la chambre de compression.

forme en fines gouttelettes. Des mesures de la distribution de ces gouttelettes, obtenues à l'aide de jets d'air dont la vitesse dépasse celle du son et atteint 600 m/sec, ont donné les résultats inscrits dans le graphique de la fig. V-11, où l'ordonnée porte les valeurs des pressions dans la chambre de compression (et non dans le jet d'air). A partir d'une pression pour laquelle la vitesse dans la veine d'air est de l'ordre de celle

du son, le diamètre moyen des gouttelettes obtenues ne varie pratiquement pas.

222. **Travaux de Littaye.** — Littaye a étudié (13) à l'aide d'un pulvérisateur du type indiqué dans la fig. V-6 B, le comportement d'un jet liquide issu d'un orifice de diamètre  $d_0$ , ayant un débit  $q$  et une vitesse  $v$ , dans un jet d'air de vitesse  $V$ . Pour de faibles valeurs de  $V$ , le jet liquide est résolu en gouttes dont le diamètre correspond sensiblement à la valeur moyenne  $1,89 d_0$  : c'est le régime de *guttation*. A mesure que la vitesse du jet d'air augmente, ces gouttes éclatent et donnent naissance à de nouvelles gouttes d'un diamètre inférieur à celui du jet liquide : c'est le régime de *pulvérisation*. Pour une nouvelle augmentation de  $V$  on obtient le régime d'*atomisation* dans lequel le jet est résolu en un brouillard formé de gouttes microscopiques. Des mesures du diamètre des gouttelettes et des vitesses du jet d'air ont permis à Littaye de définir les seuils de *guttation*, *pulvérisation* et *atomisation* de l'eau. L'examen du tableau V-1, qui présente les résultats de ces mesures, montre que

TABLEAU V-1 (d'après Littaye).

|                           | I     | II    | III   | IV   | V    |                    |
|---------------------------|-------|-------|-------|------|------|--------------------|
| $d_0$ mm .                | 0,277 | 0,59  | 1,06  | 1,66 | 2,75 |                    |
| $q$ cm <sup>3</sup> /s. } | 0,207 | 0,397 | 0,767 | 1,00 | 2,43 |                    |
| $v$ m/s . }               | 0,393 |       |       |      |      |                    |
|                           | 3,44  | 1,45  | 0,87  | 0,46 | 0,41 |                    |
|                           | 6,53  |       |       |      |      |                    |
| V m/s .                   | 0     | 0     | 0     | 0    | 0    | Gutta-<br>tion     |
|                           | 10    | 10    | 10    | 10   | 10   |                    |
|                           | 13    | 13    | 13    | 13   | 13   |                    |
|                           |       |       |       |      | 15   |                    |
|                           |       |       |       |      |      |                    |
|                           | 18    | 18    | 18    | 18   | 18   | Pulvéri-<br>sation |
|                           |       | 21,3  | 21,3  | 21,3 | 21,3 |                    |
|                           | 25,4  | 25,4  | 25,4  | 25,4 | 25,4 |                    |
|                           |       | 30    | 30    |      |      |                    |
|                           | 36    | 36    | 36    | 36   | 36   |                    |
|                           | 42,6  |       |       |      |      | Atomi-<br>sation   |
|                           | 50,8  | 50,8  | 50,8  | 50,8 | 50,8 |                    |
|                           | 71,3  | 71,3  | 71,3  | 71,3 | 71,3 |                    |
|                           |       |       |       | 87,5 | 87,5 |                    |
|                           | 103   | 103   | 103   | 103  | 103  |                    |
|                           | 121   | 121   | 121   | 121  | 121  |                    |
|                           | 143   | 143   | 143   | 143  | 143  |                    |
|                           | 166   | 166   | 166   | 166  | 166  |                    |
|                           | 195   | 195   | 195   | 195  | 195  |                    |
|                           | 249   | 249   | 249   | 249  | 249  |                    |

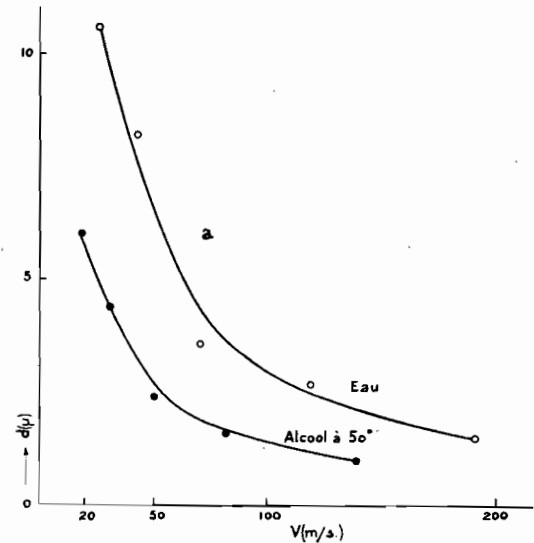


FIG. V-12. — Diamètre minimum des gouttes d'eau et d'alcool à 50° en fonction de la vitesse du jet d'air (d'après LITTAYE).

le seuil d'atomisation, qui s'établit pour une vitesse du jet d'air supérieure à 121 m/sec, est indépendant du diamètre de l'orifice pour le liquide.

Le diamètre minimum des gouttes d'eau, obtenues pour différentes valeurs de  $V$ , varie suivant le graphique de la fig. V-12 qui présente en même temps, l'influence de la tension superficielle.

223. **Travaux de Nukiyama et Tanasawa.** — Dans une série de travaux sur le mécanisme de la pulvérisation pneumatique, Nukiyama et Tanasawa étudient les différentes conditions qui déterminent la formation des gouttelettes. A l'aide du pulvérisateur métallique schématisé dans la fig. V-13, ils déterminent, pour l'eau, l'influence du rapport des débits  $\frac{Q_{\text{air}}}{Q_{\text{eau}}}$ , ainsi que l'effet de la vitesse de l'air, sur le diamètre moyen  $d_0$  des gouttelettes obtenues (14). Les résultats sont consignés dans les graphiques suivants (fig. V-14 et V-15), qui montrent qu'à partir d'un rapport  $\frac{Q_{\text{air}}}{Q_{\text{eau}}} > 5000$  le diamètre  $d_0$  ne varie pratiquement pas. Pour ce rapport, l'influence de la vitesse de l'air sur la formation des gouttelettes peut être exprimée, uniquement pour l'eau, par la relation empirique :

$$d_0 = \frac{5300}{V}$$

$d_0$  étant exprimé en microns et  $V$  en m/sec.

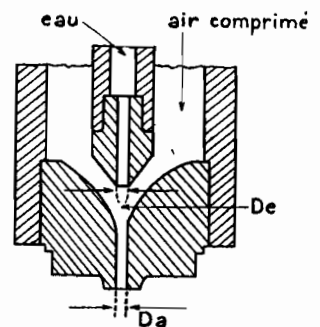


FIG. V-13. — Schéma de pulvérisateur de NUKIYAMA et TANASAWA.

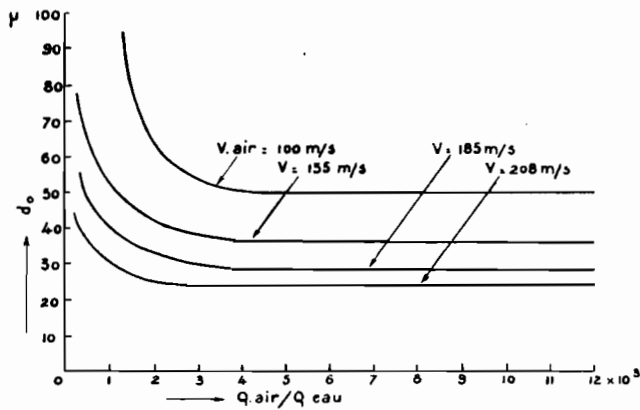


FIG. V-14. — Variation du diamètre moyen des gouttelettes en fonction du rapport des débits d'air et d'eau, pour diverses vitesses du jet d'air, avec le pulvérisateur de la fig. V-13.

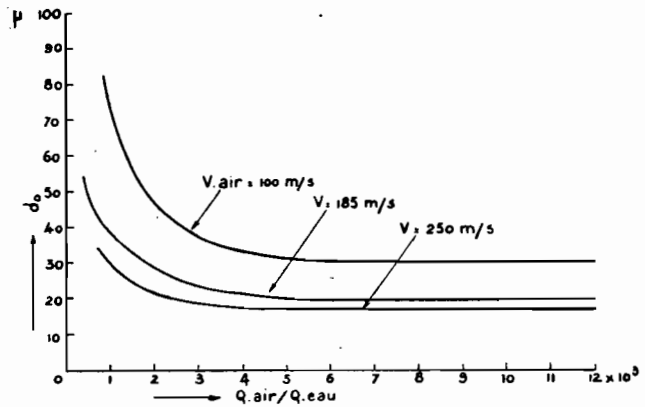


FIG. V-17. — Variation du diamètre moyen des gouttelettes en fonction du rapport des débits d'air et d'eau, pour diverses vitesses du jet d'air, avec le pulvérisateur de la fig. V-16.

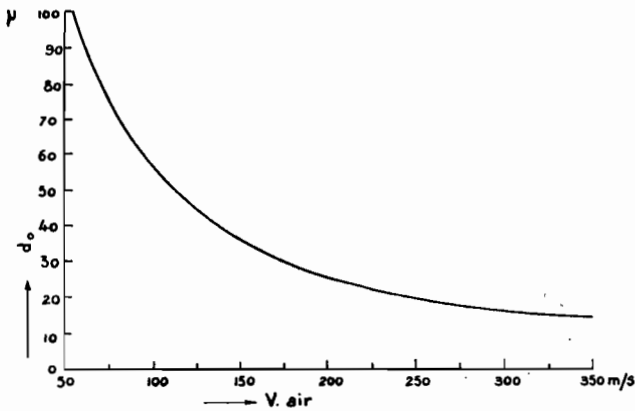


FIG. V-15. — Variation du diamètre moyen des gouttelettes en fonction de la vitesse du jet d'air, avec le pulvérisateur de la fig. V-13.

Le même examen a été fait (15) sur un pulvérisateur du type indiqué dans la fig. V-16 a et b, les résultats étant résumés dans les graphiques des fig. V-17 et V-18. Dans ce cas on observe que l'efficacité de ces pulvérisateurs est supérieure à celle du modèle précédent ; le diamètre moyen des gouttelet-

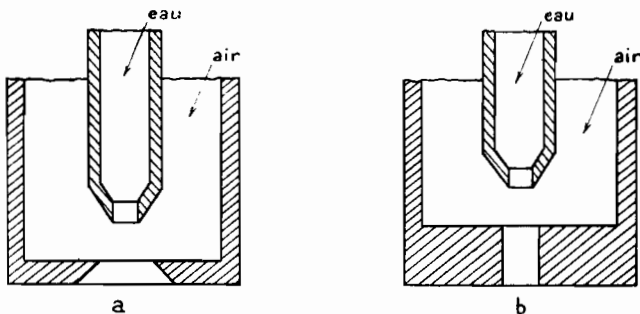


FIG. V-16. — Schéma de pulvérisateur de NUKIYAMA et TANASAWA.

tes obtenues,  $d_0$ , est représenté par la relation empirique :

$$d_0 = \frac{3400}{V}$$

avec les mêmes unités que ci-dessus.

Dans un troisième rapport (16), Nukiyama et Tanasawa étudient l'effet de la tension superficielle  $\sigma$  et de la viscosité  $\mu$ , sur la formation du brouillard. Le tableau V-2 présente le résultat de ce travail.

Ces résultats ont conduit à une relation empirique entre le diamètre moyen  $d_0$  des gouttelettes, exprimé en microns, et la vitesse de l'air  $V$  (m/sec), la tension superficielle  $\sigma$  (dyne/cm), la viscosité  $\mu$  (dyne/cm<sup>2</sup>), la densité  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) et le rapport  $\frac{Q_{\text{air}} (\text{cm}^3/\text{sec})}{Q_{\text{liquide}} (\text{cm}^3/\text{sec})}$ .

$$d_0 = 585 \frac{\sqrt{\sigma}}{V\sqrt{\rho}} + 597 \left( \frac{\mu}{\sqrt{\sigma\rho}} \right)^{0,45} \cdot \left( 1000 \frac{Q_l}{Q_a} \right)^{1,5}$$

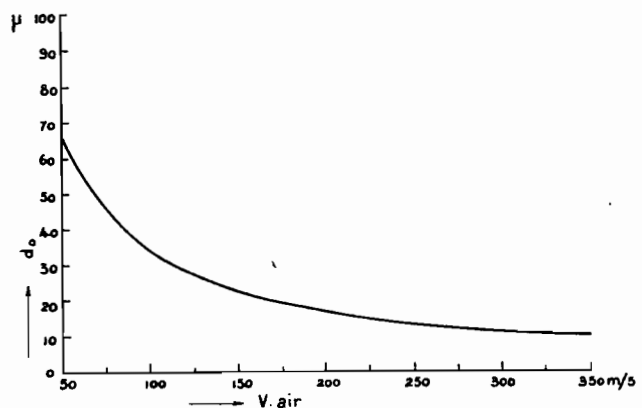


FIG. V-18. — Variation du diamètre moyen des gouttelettes en fonction de la vitesse du jet d'air, avec le pulvérisateur de la fig. V-16.

TABLEAU V-2

| Solution                                                                                                | Diamètre moyen des gouttelettes $d_0$ (microns) | Tension superficielle $\sigma$ (dyne/cm) | Viscosité $\mu$ (dyne/cm <sup>2</sup> ) | Densité $\rho$ g/cm <sup>3</sup> | $\frac{Q_{\text{air}}}{Q_{\text{liquide}}}$ (cm <sup>3</sup> /sec) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| <i>Influence de la tension superficielle</i>                                                            |                                                 |                                          |                                         |                                  |                                                                    |
| Eau . . . . .                                                                                           | 26,5                                            | 73                                       | 0,01                                    | 1                                | 6 400                                                              |
| Alcool méthyl-<br>lique 10 o/o.                                                                         | 24,9                                            | 59                                       | 0,012                                   | 0,988                            | 7 190                                                              |
| Alcool méthyl-<br>lique 50 o/o.                                                                         | 15,9                                            | 30,6                                     | 0,027                                   | 0,946                            | 9 540                                                              |
| <i>Influence de la viscosité pour <math>\frac{Q_{\text{air}}}{Q_{\text{liquide}}} &gt; 5 000</math></i> |                                                 |                                          |                                         |                                  |                                                                    |
| Eau . . . . .                                                                                           | 19,5                                            | 73                                       | 0,01                                    | 1                                | 6 520                                                              |
| Glycérine<br>40 o/o . . . .                                                                             | 18,7                                            | 68,6                                     | 0,039                                   | 1,102                            | 5 290                                                              |
| Alcool éthyli-<br>que-glycér-<br>ine. . . . .                                                           | 16,4                                            | 37,0                                     | 0,094                                   | 1,096                            | 6 440                                                              |
| <i>Influence de la viscosité pour <math>\frac{Q_{\text{air}}}{Q_{\text{liquide}}} &lt; 5 000</math></i> |                                                 |                                          |                                         |                                  |                                                                    |
| Eau . . . . .                                                                                           | 20,1                                            | 73                                       | 0,01                                    | 1                                | 2 320                                                              |
| Glycérine<br>40 o/o . . . .                                                                             | 30,1                                            | 68,6                                     | 0,039                                   | 1,102                            | 2 540                                                              |
| Alcool éthyli-<br>que-glycér-<br>ine. . . . .                                                           | 46,4                                            | 37,0                                     | 0,094                                   | 1,096                            | 2 043                                                              |

Le terme déterminant pour le diamètre des gouttelettes est  $\frac{\sqrt{\sigma}}{\sqrt{\rho}}$  pour  $\frac{Q_a}{Q_l} > 5 000$ ; dans ce cas, la viscosité exerce un effet secondaire. Par contre si  $\frac{Q_a}{Q_l} < 5 000$ , c'est le terme :

$$\left(\frac{\mu}{\sigma \rho}\right)^{0,17} \cdot \left(1 000 \frac{Q_l}{Q_a}\right)^{1,5}$$

qui détermine la valeur de  $d_0$  et dans ce cas la viscosité intervient dans la formation du brouillard. La formule précédente ne peut être appliquée que pour un certain domaine de tension superficielle, viscosité, densité, limité par Nukiyama et Tanasawa aux valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} 0,8 &< \rho < 1,2 \\ 30 &< \sigma < 73 \\ 0,01 &< \mu < 0,3. \end{aligned}$$

Pour des valeurs différentes, ils proposent les formules suivantes :

pour la gasoline :

$$\left(\rho = 0,733 \quad \sigma = 19,8 \quad \mu = 0,0049\right)$$

$$d_0 = \frac{3 045}{V} + 30 \left(1 000 \frac{Q_l}{Q_a}\right)^{1,5}$$

pour l'alcool éthylique :

$$\left(\rho = 0,795 \quad \sigma = 24 \quad \mu = 0,012\right)$$

$$d_0 = \frac{3 180}{V} + 42 \left(1 000 \frac{Q_l}{Q_a}\right)^{1,5}$$

pour les huiles lourdes :

$$\left(\rho \sim 0,9 \quad \sigma \sim 29 \quad \mu \sim 0,5\right)$$

$$d_0 = \frac{3 320}{V} + 210 \left(1 000 \frac{Q_l}{Q_a}\right)^{1,5}$$

224. **Méthodes d'étude des brouillards.** — Avant d'entrer dans le détail de la description des pulvérisateurs utilisés pour l'alimentation de la flamme de Lundegårdh, nous donnerons quelques indications sur les méthodes qui permettent de mesurer le diamètre des gouttelettes d'un brouillard, leur distribution et la quantité de liquide pulvérisé.

Le moyen le plus simple consiste à recevoir le brouillard sur une lamelle de microscope, qui a été enduite au préalable d'une mince couche d'huile à moteur, d'huile de ricin ou d'huile de paraffine. Les gouttelettes se déposent et pénètrent cette couche où elles peuvent être examinées et mesurées à l'aide d'un microscope de faible grossissement ( $\times 100$ ) : c'est le procédé de Hauser et Strobel (22). La fig. V-19 présente l'enregistrement photographique des gouttelettes pulvérisées à l'aide d'un des instruments décrits plus loin, obtenu par ce procédé. Les mesures des dimensions et du nombre de gouttes peuvent se faire aisément. Dans notre cas ces mesures ont donné les résultats inscrits dans le graphique suivant (fig. V-20) et le tableau V-3.

Dans une étude sur les brouillards naturels, Briard (19) donne un examen critique de cette méthode ainsi que d'un autre procédé qui permet l'analyse instantanée de la structure d'un brouillard à évolution

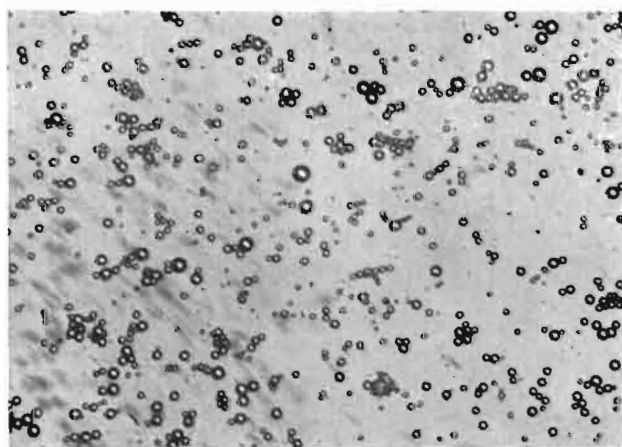


FIG. V-19. — Photographie de gouttelettes déposées sur une lamelle de microscope.

(Grandissement du microscope : 50  $\times$  ; cliché agrandi 3 fois).

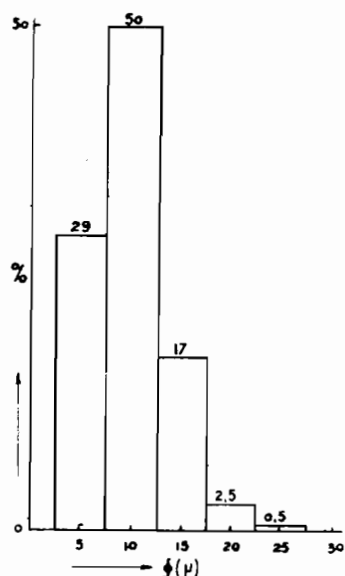


FIG. V-20. — Répartition des gouttes de la fig. V-19 suivant leur diamètre.

brouillard à analyser. L'objectif *O* produit sur la plaque photographique *P* une image de diffraction composée d'un maximum central, qui est l'image de la source *S*, entourée par les anneaux de diffraction. La position du premier minimum correspond à la goutte de la plus grande fréquence. La mesure du diamètre de ces anneaux permet de calculer, à l'aide de la relation classique, le rayon *R* de ces gouttes pour la région étudiée :

$$\sin \theta = \frac{m\lambda}{\pi R}$$

TABLEAU V-3

| Diamètre de la goutte (μ) | Nombre de gouttes | o/o  |
|---------------------------|-------------------|------|
| Entre 2,5 et 7,5 . . .    | 350               | 29   |
| » 7,5 » 12,5 . . .        | 600               | 50   |
| » 12,5 » 17,5 . . .       | 215               | 17   |
| » 17,5 » 22,5 . . .       | 30                | 2,5  |
| » 22,5 » 27,5 . . .       | 3                 | 0,50 |

rapide. Le procédé est basé sur une mesure optique des anneaux de diffraction produits par les gouttelettes.

Kling et Gallet (20), Kling (21), utilisent l'installation schématisée dans la fig. V-21 où *S* représente une source lumineuse ponctuelle, dont le condenseur *C*, donne une image sur l'écran *D*, percé d'un orifice de 0,5 mm de diamètre ; la lentille *L*, et le filtre *F*, donnent un faisceau parallèle de longueur d'onde  $\lambda = 4\,000\text{--}4\,600\text{ \AA}$  ; ce faisceau traverse en *B*, le

où  $\theta$  est le diamètre angulaire des anneaux, et :

$$\begin{aligned} m &= 3,832 \text{ pour le premier minimum nul,} \\ &= 7,015 \text{ pour le second minimum nul,} \\ &= 10,173 \text{ pour le troisième minimum nul,} \\ &= 13,324 \text{ pour le quatrième minimum nul, etc...} \end{aligned}$$

Une interprétation mathématique de la distribution des dimensions de ces gouttelettes a été donnée, entre autres, par Nukiyama et Tanasawa (17) ainsi que par Mugell et Evans (18).

Pour connaître la quantité de liquide qui se trouve dans un brouillard, on fait passer celui-ci à travers un tube de verre rempli de chlorure de calcium en grains fins, où il est absorbé. L'augmentation de poids du tube mesure directement cette quantité qui, pour définir le rendement du pulvérisateur, est exprimée par volume d'air débité. Dans le cas cité précédemment, le pulvérisateur utilisé débite 300 litres d'air par heure et produit 0,12 g de brouillard par minute. Son rendement est donc de 24 mg par litre d'air, avec un diamètre moyen des gouttelettes de 10 μ.

### 23. Réalisations.

231. **Conditions à remplir.** — Les pulvérisateurs utilisés pour l'alimentation de la flamme doivent remplir de nombreuses conditions dont voici les principales :

1° Ils doivent assurer d'une manière constante la production d'un brouillard stable, composé de gouttelettes de faible diamètre qui puissent être entraînées dans le brûleur.

2° L'alimentation en liquide doit être réalisée automatiquement par le jet de gaz.

3° Il doit résister à la corrosion et à l'érosion.

4° La quantité d'air ou d'oxygène correspondant au fonctionnement optimum du pulvérisateur doit en même temps assurer la combustion complète de l'acétylène.

5° Les pulvérisateurs doivent être d'une construction simple, robuste, et faciles à entretenir.

Dans la réalisation des instruments décrits plus bas nous avons essayé de réaliser autant que possible ces conditions. Ainsi pour obtenir un brouillard aussi fin que possible avec une faible variation du diamètre des gouttelettes en fonction des variations de la pression du gaz, nous alimentons tous ces pulvérisateurs sous une pression de 2 à 3 atm. Dans ces conditions la vitesse d'écoulement du gaz est supérieure à celle du son, car elle a lieu sous une pression qui dépasse la valeur critique de 0,9 kg/cm<sup>2</sup>. Le type de pulvérisateur choisi est celui à écoulement central d'air, et la dimension de l'orifice pour le gaz a été choisi de façon à assurer, pour ces pressions, le débit de 300 l/h. nécessaire à la combustion complète de l'acétylène : le diamètre de cet orifice est dans tous les cas de 0,4 mm. Là où cela a été possible nous avons limité le débit du liquide de façon à le rapprocher de celui établi

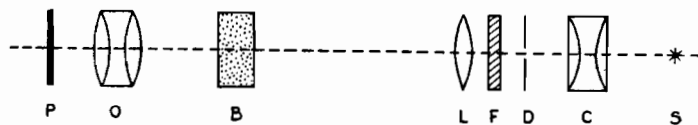


FIG. V-21. — Principe du dispositif de KLING et GALLEY (20) pour l'analyse instantanée d'un brouillard.

B, brouillard à analyser. — C, condenseur. — D, diaphragme. — F, filtre optique. — L, lentille. — O, objectif. — P, plaque photographique. — S, source lumineuse ponctuelle.



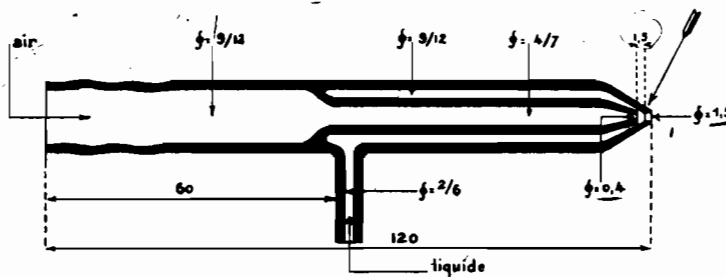


FIG. V-25. — Pulvérisateur externe concentrique, avec jet d'air central, en Pyrex (cotes en mm).

ter le débit de la solution on place à l'entrée de l'atomiseur un tube effilé dont le diamètre a été établi expérimentalement pour assurer une consommation de 5 à 10 cm<sup>3</sup>/mn. La forme des orifices pour le liquide et l'air a été particulièrement étudiée, de façon à créer à l'extrémité de l'instrument un volume tronconique (marqué par la flèche). L'espace entre les deux tubes, au point le plus rapproché est environ 0,2 à 0,3 mm. De cette façon on évite la formation de bulles d'air qui ont tendance à se produire lorsque l'alimentation en liquide est rendue trop faible par le tube effilé, bulles qui pourraient troubler la pulvérisation. Le calibrage de l'orifice pour l'air se fait à l'aide d'un microscope à faible grossissement ( $\times 100$ ) équipé avec un micromètre oculaire étalonné. Le tube étiré et fermé au début, est ouvert progressivement par polissage sur un papier émeri fin, jusqu'à obtention du diamètre voulu.

Un modèle différent de pulvérisateur externe, réalisé en verre pyrex, est visible dans la fig. V-27. (Dans ce cas, le récipient de pulvérisation est constitué par un Erlenmeyer de 2 litres, renversé, et muni d'une tubulure latérale dans le haut pour le départ du brouillard. La vidange du récipient se fait par la tubulure d'évacuation qui plonge, par l'intermédiaire d'un raccord en caoutchouc, dans un récipient de 5 litres ; celui-ci contient la quantité d'eau nécessaire pour réa-

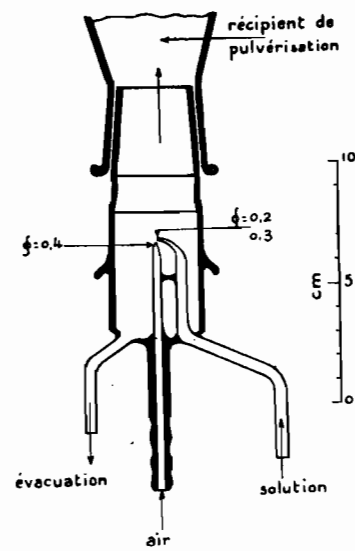


FIG. V-27. — Pulvérisateur externe (en pyrex).

liser une fermeture hydraulique). La position de la buse du liquide par rapport au jet d'air est définie dans un travail de Tanasawa (23) et se trouve dans la région de vitesse maximum du gaz, ce qui assure un rendement supérieur. Pour le cas d'un écoulement gazeux infra-sonique (pression  $< 0,9$  kg/cm<sup>2</sup>) cette région est indiquée dans la fig. I-7 (page 15). Dans le cas d'un écoulement supersonique (pression  $> 0,9$  kg/cm<sup>2</sup>) l'aspect du jet d'air est différent et prend la forme indiquée dans la fig. V-28 qui représente, d'après Hartmann (24, 36, 37), l'enregistrement

photographique obtenu par la méthode des stries, pour une veine d'air animée d'une vitesse supersonique. La pression et la vitesse dans cette veine, mesurées avec une sonde Pitot, varient suivant le graphique de la fig. V-29. L'emplacement des maxima et des minima peut être calculé suivant Prandtl (25) ou Emden (26) à l'aide de la relation :

$$\Delta = 1,035 \cdot d_0 \sqrt{p - 0,9}$$

où  $\Delta$  représente l'intervalle entre deux maxima (le premier intervalle  $\Delta_0$  étant de 8 o/o supérieur à  $\Delta$ ),  $d_0$  le diamètre de l'orifice d'écoulement du gaz et  $p$  (atm) la pression

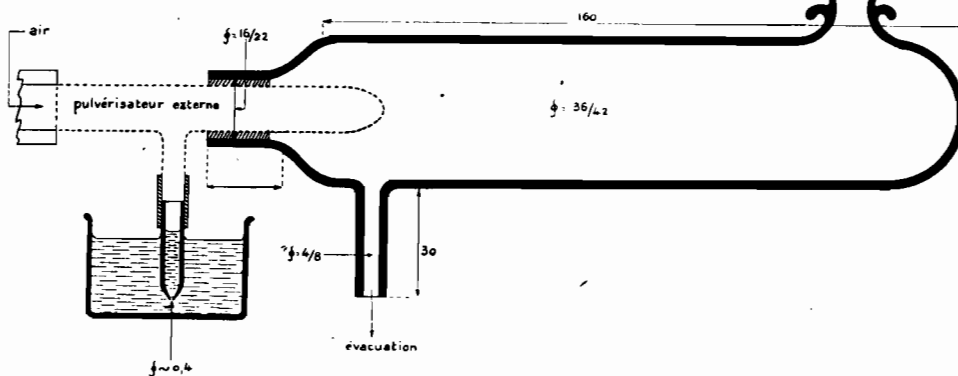


FIG. V-26. — Récipient de pulvérisation pour le pulvérisateur externe de la fig. V-25, et un brûleur air-acétylène en Pyrex (cotes en mm).

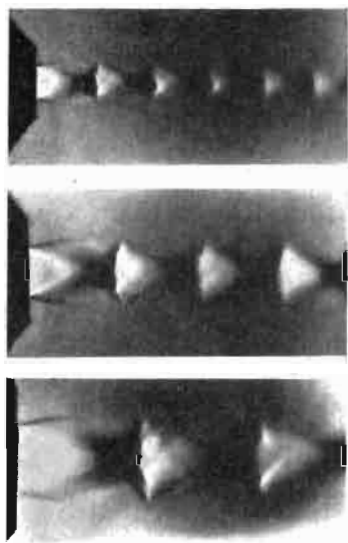


FIG. V-28. — Photographies d'une veine d'air en écoulement supersonique par la méthode des stries (d'après HARTMANN (36 et 37)).

l'alimentation de la flamme air-acétylène (propane, butane, gaz de ville).

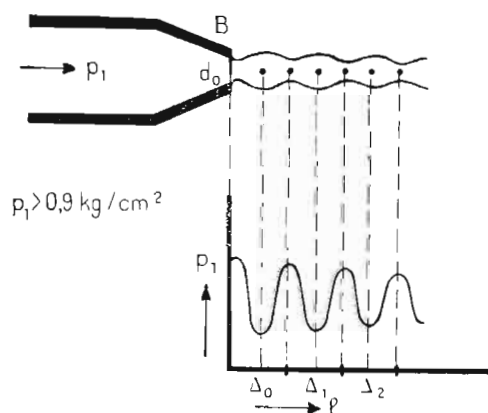


FIG. V-29. — Répartition des pressions dans un veine d'air en écoulement supersonique.

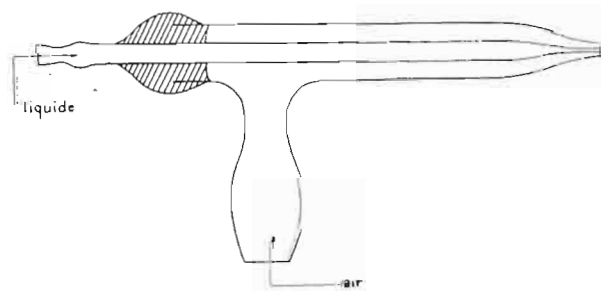


FIG. V-30. — Pulvérisateur de GOUY.

d'écoulement. Dans notre cas, pour  $d_0 = 0,4$  et  $p = 3$  atm,  $\Delta_0 \approx 0,7$  mm et détermine la meilleure position pour la buse du liquide.

Les fig. V-30 à V-33 montrent les différents pulvérisateurs utilisés par Gouy, et trois autres chercheurs. Ils ne possèdent qu'un intérêt historique.

Les atomiseurs employés actuellement, en plus de ceux décrits ci-dessus, sont représentés dans les fig. V-34 à V-40, et dans tous les cas, leur utilisation est prévue uniquement pour

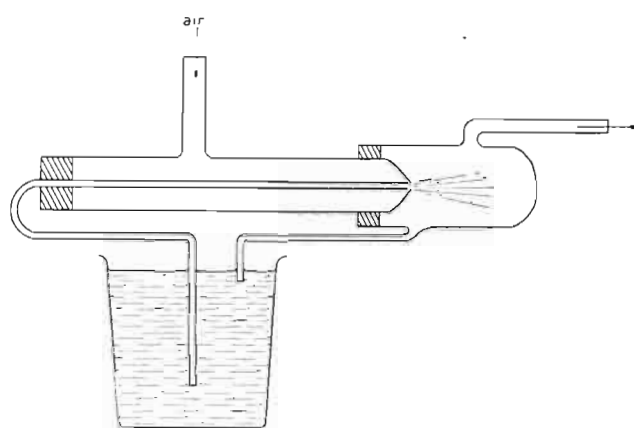


FIG. V-31. — Pulvérisateur d'ARRHÉNUS (27).

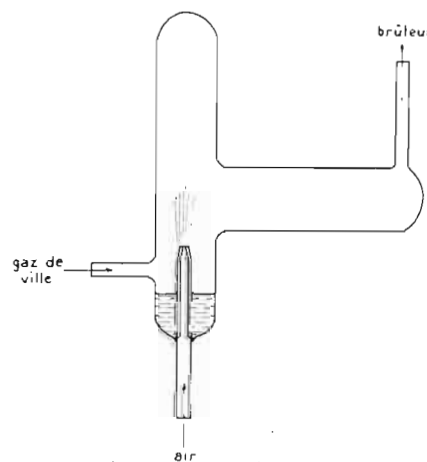


FIG. V-32. — Pulvérisateur d'ORSTEIN et HELD (28).

233. **Pulvérisateurs pour l'alimentation de la flamme oxygène-acétylène.** — Dans ce cas, le problème se présente d'une façon différente car il s'agit d'alimenter le brûleur en brouillard, sous une pression de  $100 \text{ g/cm}^2$ . L'emploi du pulvérisateur interne, qui demande, dans ce cas, l'extinction de la flamme avant chaque changement de solution et de récipient, nous a paru peu indiqué et nous avons essayé de réaliser cette alimentation à l'aide du pulvérisateur externe

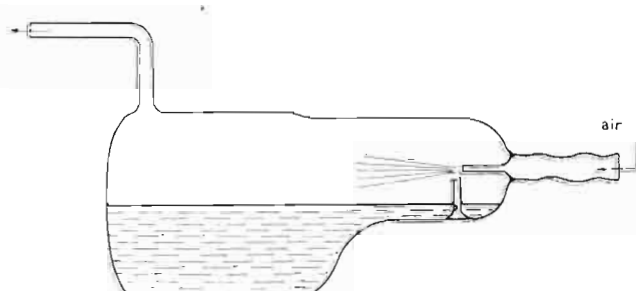


FIG. V-33. — Pulvérisateur de ZACHMANN (29).

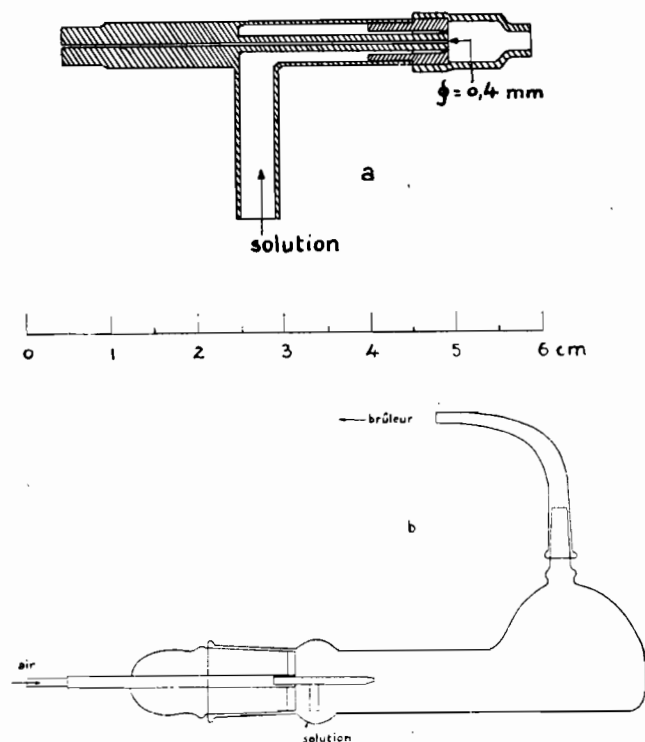
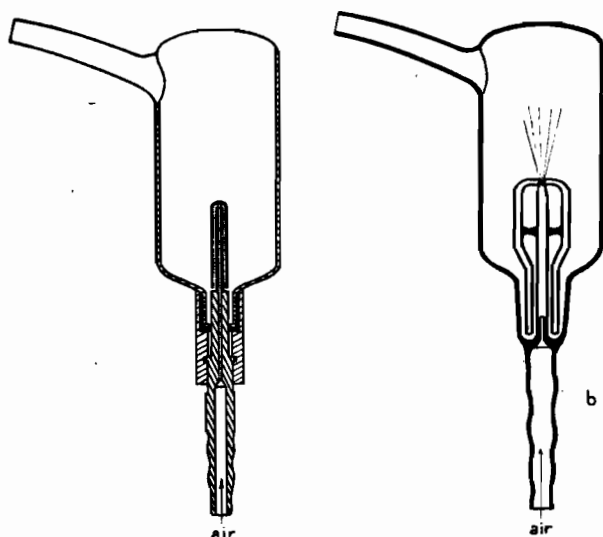


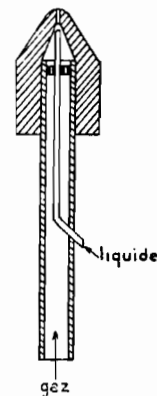
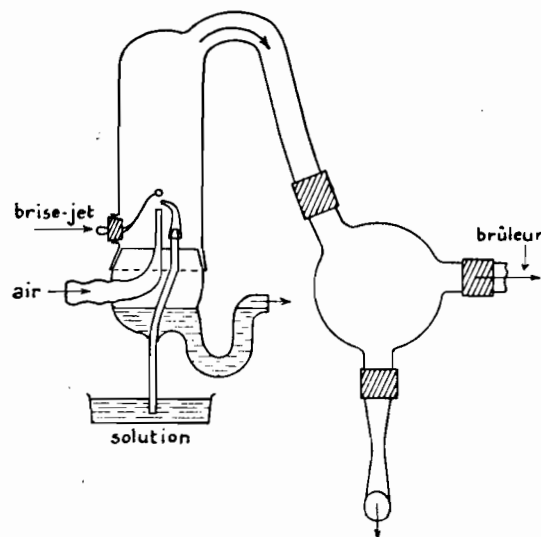
FIG. V-34. — Pulvérisateur de LUNDEGÅRDH.

a, détail du pulvérisateur en platine.  
b, récipient de pulvérisation.

(fig. V-41). La condition essentielle à remplir, dans ce cas, était d'obtenir à la sortie du jet d'oxygène une dépression suffisante pour entraîner la solution dans

FIG. V-35. — Pulvérisateur de WAIBEL (30).  
a, métallique. — b, en verre.

l'atomiseur, sous une pression de  $100 \text{ g/cm}^2$ . Cette condition a pu être réalisée par la création d'un venturi à l'extrémité de l'atomiseur. Celui-ci, indiqué dans le détail de la fig. V-41, produit, pour une pression de fonctionnement de 3 atm, une dépression de 170 mm de Hg ou  $230 \text{ g/cm}^2$  (fig. V-42), suffisante pour assurer la marche de l'appareil sous la pression imposée de  $100 \text{ g/cm}^2$ . L'évacuation du liquide non pulvérisé se fait par l'ouverture du robinet placé à la sortie du capillaire. Celui-ci a pour but de limiter le débit et de permettre une chute de pression dans le récipient d'environ  $50 \text{ g/cm}^2$ . Dans ces conditions, tout en évacuant le liquide, il n'est pas possible d'atteindre dans le récipient la pression critique de  $40 \text{ g/cm}^2$ , pour laquelle le retour de flamme peut se produire. Ce récipient comporte, en plus, une membrane de sécurité, constituée par un disque d'étain de 0,10 mm d'épaisseur, qui éclate pour une pression supérieure à 1 atm. Pour empêcher sa corrosion il est nécessaire de la recouvrir d'une couche mince de vernis (on peut la remplacer par un disque équivalent en platine). Enfin une tubulure latérale permet de mettre le récipient en liaison avec un manomètre à mercure pour suivre l'évolution de la pression. Pour assurer l'étanchéité de l'installation, les différentes pièces sont fixées avec des bagues filetées en laiton, garnies de rondelles de caoutchouc.

FIG. V-36.  
Pulvérisateur  
de HAYES (31).FIG. V-37. — Pulvérisateur avec brise-jet, de RAUTERBERG  
et KNIPPENBERG (32) (Voir aussi (56)).

### 234. Amélioration du rendement des pulvérisateurs. — L'amélioration du rendement de ces pulvérisateurs peut s'obtenir :

par l'abaissement de la tension superficielle du liquide à pulvériser,

par l'augmentation de la surface du liquide exposée à l'action du jet d'air,

par des moyens mécaniques.

Cette dernière solution a été adoptée par Rauter-

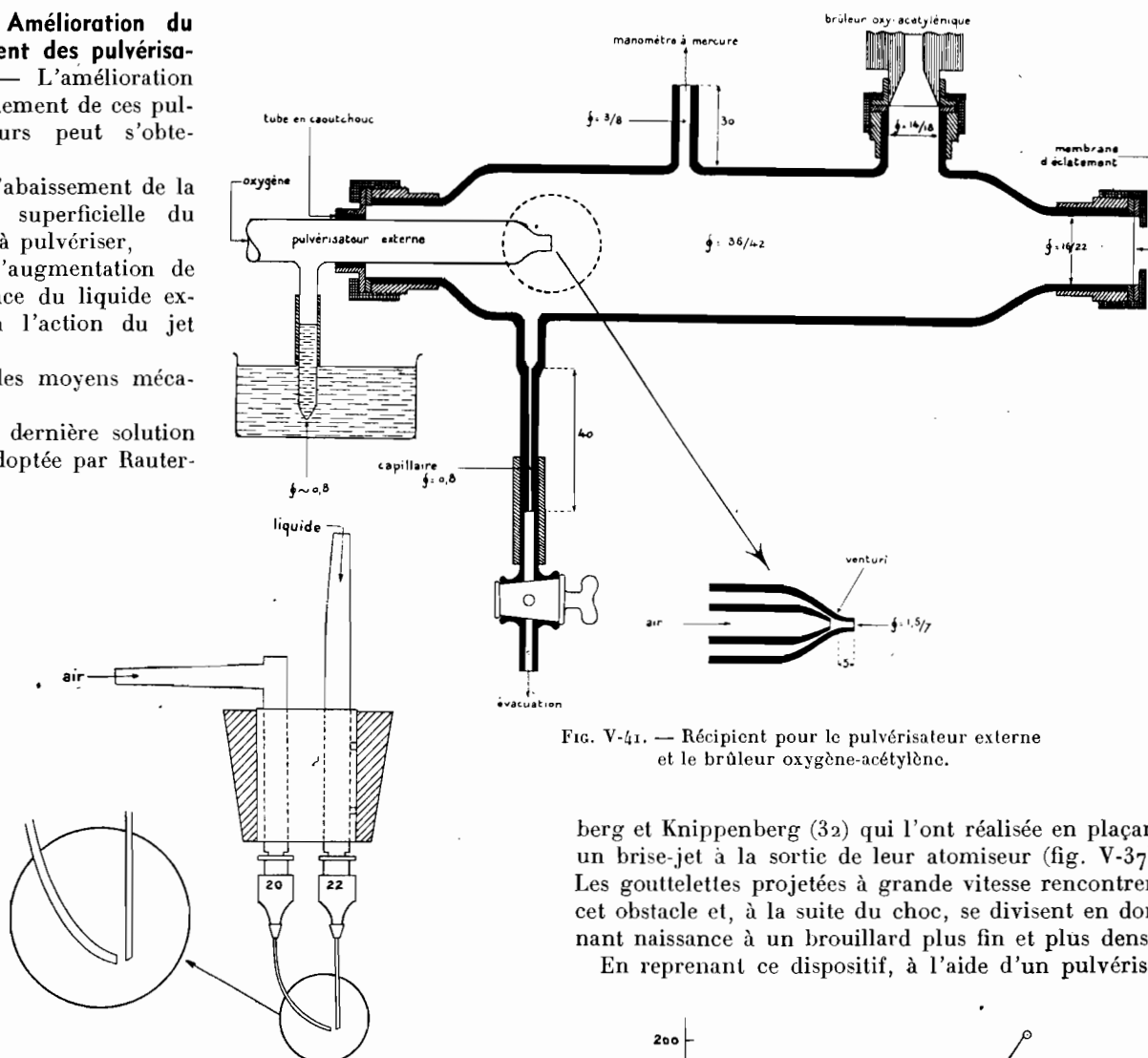


FIG. V-41. — Récipient pour le pulvérisateur externe et le brûleur oxygène-acétylène.

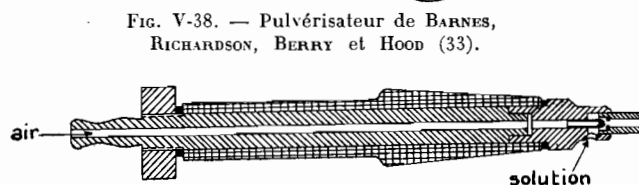


FIG. V-38. — Pulvérisateur de BARNES, RICHARDSON, BERRY et HOOD (33).

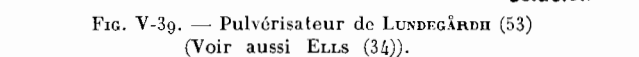


FIG. V-39. — Pulvérisateur de LUNDEGÅRDH (53) (Voir aussi ELLS (34)).

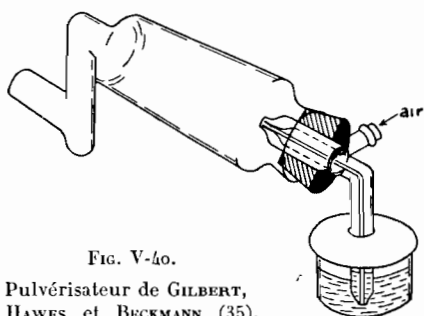


FIG. V-40. — Pulvérisateur de GILBERT, HAWES et BECKMANN (35).

berg et Knippenberg (32) qui l'ont réalisée en plaçant un brise-jet à la sortie de leur atomiseur (fig. V-37). Les gouttelettes projetées à grande vitesse rencontrent cet obstacle et, à la suite du choc, se divisent en donnant naissance à un brouillard plus fin et plus dense.

En reprenant ce dispositif, à l'aide d'un pulvérisa-

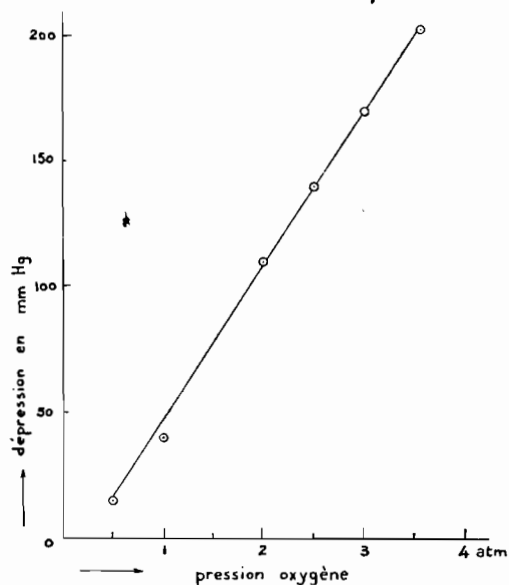


FIG. V-42. — Dépression dans le Venturi en fonction de la pression d'oxygène.

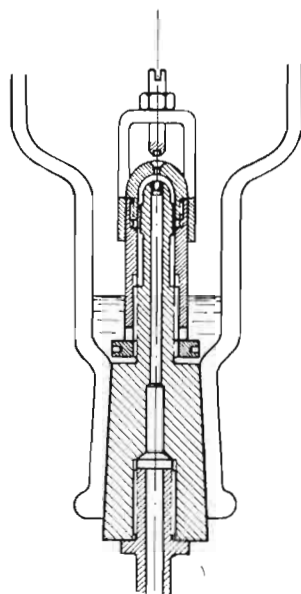


FIG. V-43. — Pulvérisateur à brise-jet réglable (54).

leur à brise-jet réglable (fig. V-43) nous avons observé que le rendement maximum s'obtient pour une position déterminée du brise-jet. Celle-ci paraît être déterminée par les maxima de pression (ou de vitesse) dans la veine d'air des fig. V-28 et V-29. Dans ces conditions, le pulvérisateur doit se comporter comme un générateur d'ultra-sons, du type dit « de Galton » étudié par Hartmann (24), dans lequel le brise-jet joue le rôle d'un résonateur réduit à une surface plane (fig. V-44). L'amélioration de la pulvérisation est donc liée à la

production d'ultra-sons, visibles sur les fig. V-45 a et b, et doit être associée, très probablement, à un effet mécanique. Cette observation peut, de même, s'appliquer aux jets d'air de vitesse infrasonique, qui, eux aussi, sont susceptibles d'engendrer des ultra-sons, comme l'ont montré les travaux récents de Kling et Crabol (38).

L'action bien connue de précipitation d'un aérosol par les ultra-sons ne s'observe que sur un brouillard déjà formé, constitué de gouttelettes de dimensions inférieures à celles que l'on rencontre dans les brouillards utilisés pour l'alimentation de la flamme (39 et 40).

Les fig. V-19 et V-20 contiennent les données concernant un brouillard obtenu à l'aide du pulvérisateur à brise-jet décrit précédemment (fig. V-43). Le même instrument, mais sans brise-jet, fonctionnant dans les mêmes conditions, produit un brouillard dont les caractéristiques sont présentées dans la fig. V-46 et dans le tableau V-4.

Le rendement en brouillard, pour le pulvérisateur muni du brise-jet, est de 25 mg par litre d'air, pour une pression d'alimentation de 2,5 atm à 18°C. Dans

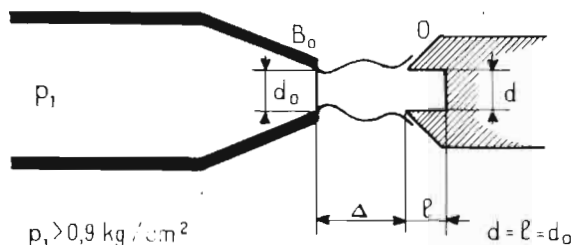
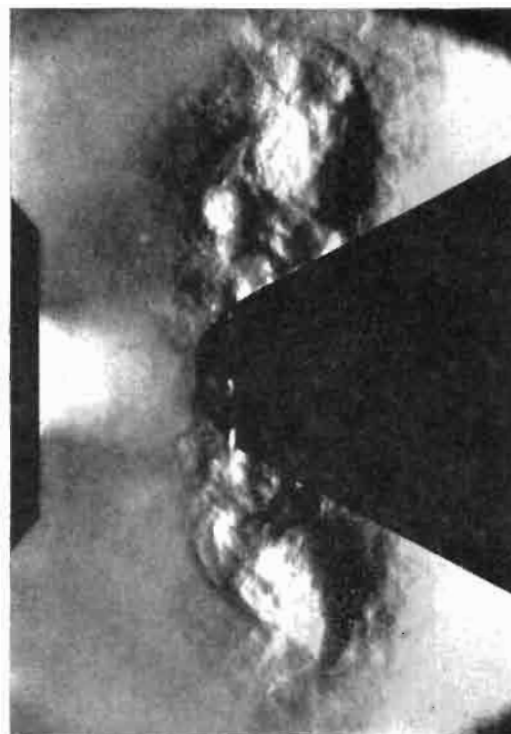
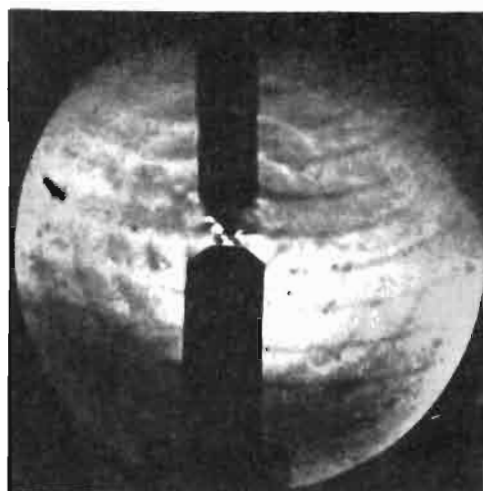


FIG. V-44. — Principe du pulvérisateur à brise-jet.



a



b

FIG. V-45. — Production d'ultra-sons. (d'après HARTMANN (24, 37)).

les mêmes conditions, mais sans brise-jet, il est seulement de 16 mg/l d'air. Cette différence est mise en évidence par les courbes d'étalonnage de la fig. V-47, pour le dosage du Na et du K, établies par spectrophotométrie directe (Cf. Chap. X, p. 97, de la flamme, sur les mêmes solutions pulvérisées à l'aide de l'atomiseur équipé ou non de brise-jet.

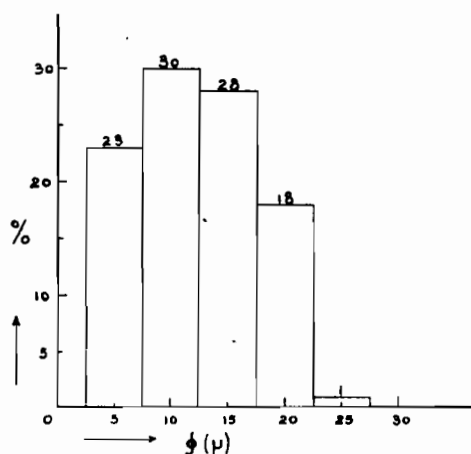


FIG. V-46. — Répartition des gouttes suivant leur diamètre, obtenues avec un pulvérisateur sans brise-jet.

TABEAU V-4

| Diamètre des gouttes (μ) | Nombre de gouttes | o/o |
|--------------------------|-------------------|-----|
| Entre 2,5 et 7,5. . .    | 111               | 23  |
| » 7,5 » 12,5. . .        | 145               | 30  |
| » 12,5 » 17,5. . .       | 143               | 28  |
| » 17,5 » 22,5. . .       | 85                | 18  |
| » 22,5 » 27,5. . .       | 4                 | 1   |

235. **Brûleur-pulvérisateurs.** — Les deux éléments qui constituent la source d'excitation, c'est-à-dire le pulvérisateur et le brûleur peuvent être réunis pour former un seul appareil fonctionnant en même temps comme brûleur et comme pulvérisateur. La fig. V-48 montre la réalisation d'une telle source, d'après Weichselbaum et Varney (52). Le groupe constitué par l'assemblage d'un brûleur avec admission séparée des gaz, et d'un pulvérisateur externe, est usiné dans un

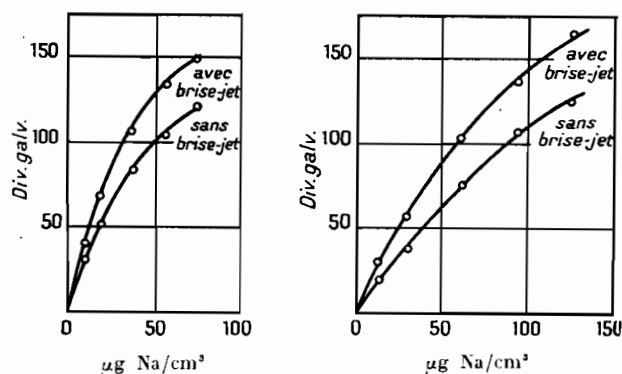


FIG. V-47.

acier inoxydable, qui résiste à la chaleur et à la corrosion.

Un appareil fondé sur le même principe est utilisé par Beckmann (fig. V-49). Il est en pyrex avec le capillaire en palladium.

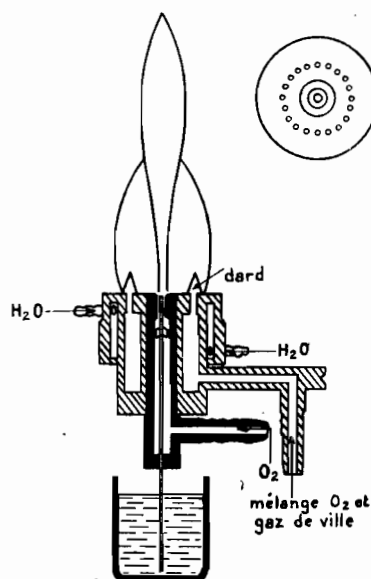


FIG. V-48. — Brûleur pulvérisateur de WEICHSELBAUM et VARNEY (52).

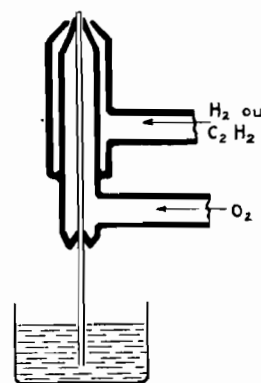


FIG. V-49. — Brûleur pulvérisateur de BECKMANN.

### 3. PULVÉRISATION PAR INJECTION « SOLIDE »

Comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, le liquide animé d'une grande vitesse est projeté, dans ce cas, au milieu du gaz au repos. Parmi les dispositifs utilisant cette méthode, nous présenterons celui de Beckmann et Waentig (41) pour l'alimentation d'une flamme. Il est formé d'un disque, entraîné par un moteur électrique tournant à grande vitesse sur lequel le liquide à pulvériser est amené goutte à goutte par un tube effilé (fig. V-50). Tanasawa, Honno et Mori (42) ont étudié les conditions qui déterminent la formation du brouillard : ils ont trouvé que le diamètre des gouttelettes diminue quand la vitesse de

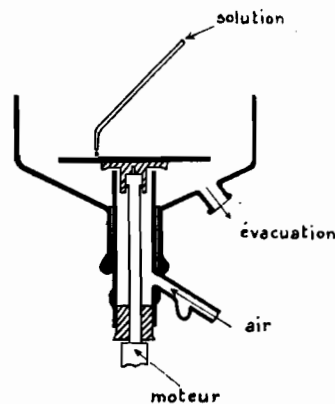


FIG. V-50. — Pulvérisateur par injection solide (d'après BECKMANN et WAENTIG (41)).

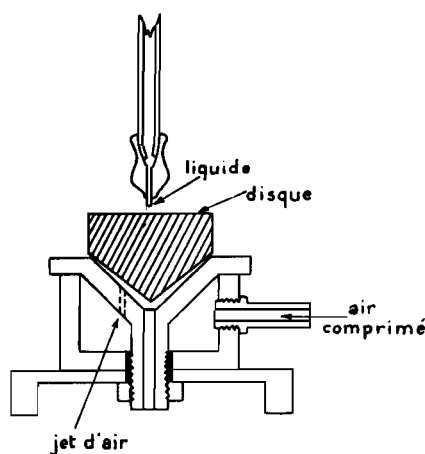


FIG. V-51. — Pulvérisateur par injection solide (d'après WALTON et PREWET (43)).

rotation du disque augmente ; le débit du liquide est critique et doit être établi en fonction des conditions de fonctionnement.

Walton et Prewet (43) ont imaginé, sur le même principe, un autre dispositif fournissant un brouillard constitué de gouttelettes d'un diamètre compris entre 3 et 15  $\mu$ . Ici le disque, de forme spéciale, est entraîné et soutenu par un jet d'air tangentiel, qui provoque en même temps sa rotation (fig. V-51). Le diamètre  $d$  des gouttelettes obtenues avec cet appareil est fonction du diamètre  $D$  du disque, de sa vitesse angulaire de rotation  $\omega$ , de la tension superficielle  $\sigma$  et de la densité  $\rho$  du liquide :

$$d = \frac{3,8}{\omega} \sqrt{\frac{\sigma}{D\rho}}$$

De bons résultats ont été obtenus avec l'eau pour une vitesse de rotation de 2 000 à 3 000 tours/mn, et un débit de 30 cm<sup>3</sup>/mn.

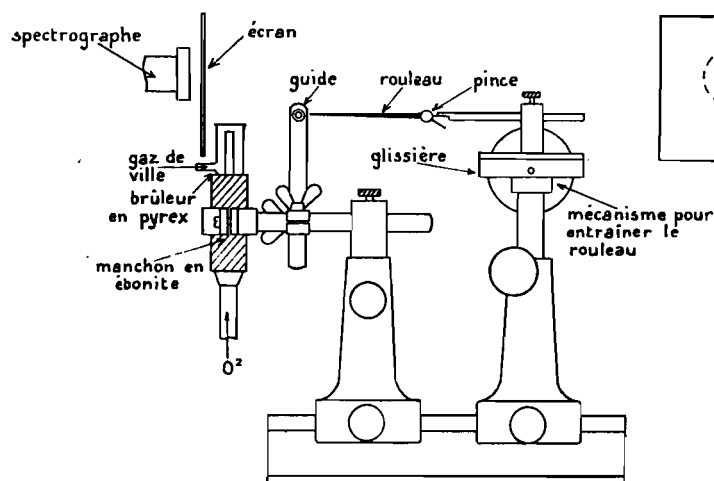


FIG. V-52. — Dispositif d'alimentation de la flamme par un corps solide, par la méthode de RAMAGE (d'après STEWART et HARRISON, réalisé par A. HILGER).

ANALYSE SPECTRALE

#### 4. ALIMENTATION DE LA FLAMME AVEC UN CORPS SOLIDE

L'alimentation d'une flamme avec un corps solide peut aussi se faire par des méthodes directes qui permettent d'éviter la mise en solution. Pour les substances non-conductrices de l'électricité, Ramage (44) et Lundegårdh (45) ont utilisé des procédés différents, mais dont le principe est le même : le corps solide, sous forme de poudre, est placé dans un support convenable, qui est introduit dans la flamme. Ramage utilise une feuille de papier-filtre quantitatif (sans cendres), dans lequel il enveloppe le produit. Le cylindre ainsi obtenu est introduit à la main dans une flamme oxygène-gaz de ville. L'émission, enregistrée à l'aide d'un spectrographe, donne des indications semi-quantitatives sur la composition du corps analysé. Différents chercheurs se sont attachés à perfectionner le procédé de Ramage. Ainsi Steward et Harrison (46), Roach (47) ont construit des dispositifs pour la confection des rouleaux et leur introduction automatique et à une vitesse constante dans la flamme (fig. V-52). Ces améliorations et la mesure des noircissements des raies à l'aide des microphotomètres photoélectriques ont permis à leurs auteurs d'utiliser le procédé de Ramage pour l'analyse quantitative. Une étude critique de Mitchell (48) montre qu'il est possible d'obtenir des résultats dont l'erreur ne dépasse pas  $\pm 13$  o/o pour des mesures en double exemplaire, et  $\pm 7$  o/o pour des mesures en quatre exemplaires.

Dans la méthode de Lundegårdh la poudre est placée sur une rondelle d'amiante tangente à la flamme d'un chalumeau oxy-acétylénique. Cette rondelle est fixée sur un axe tournant à une vitesse constante (fig. V-53). L'appareil a été utilisé pour le dosage du Cu dans différents minerais ; son étalonnage se fait à l'aide de poudres du même minerai dont la composition a été

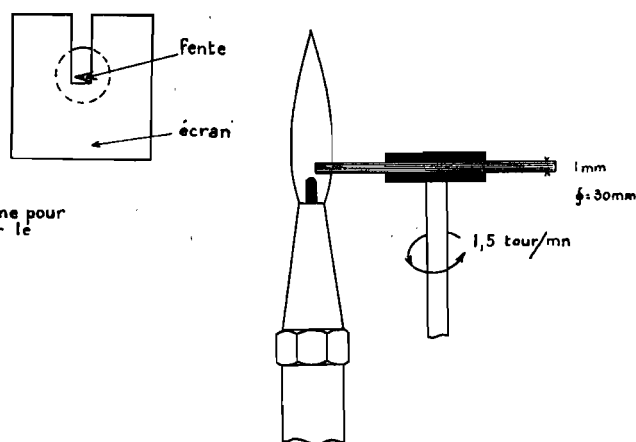


FIG. V-53. — Dispositif d'alimentation de la flamme par plateau tournant (d'après LUNDEGÅRDH).

5

TABLEAU

| Qualitatifs                                                                                |                                                                                              |      |          |        |      |       |           |               |           |           |       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------|----------|--------|------|-------|-----------|---------------|-----------|-----------|-------|
| 1. Excellent.<br>2. Bon.<br>3. Satisfaisant.<br>4. Médiocre.<br>5. Variable.<br>6. Faible. |                                                                                              |      |          |        |      |       |           |               |           |           |       |
| Matériaux                                                                                  | Composition approximative o/o                                                                |      |          |        |      |       |           |               |           |           |       |
| Ebonite                                                                                    | Caoutchouc naturel vulcanisé avec 32 o/o S<br>(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> S) <sub>n</sub> |      |          |        |      |       |           |               |           |           |       |
| Karbate graphite                                                                           | Carbone (graphite imprégné aux phénoplastes)                                                 |      |          |        |      |       |           |               |           |           |       |
| Porcelaine                                                                                 |                                                                                              |      |          |        |      |       |           |               |           |           |       |
| Pyrex                                                                                      | Borosilicate                                                                                 |      |          |        |      |       |           |               |           |           |       |
|                                                                                            | Fe                                                                                           | C    | Mn       | Si     | P    | S     | Cr        | Ni            | Cu        | W         | Mo    |
| Hastelloy A                                                                                | 18-20                                                                                        | 0,12 | 3        | 1      | —    | —     | 1         | Q.S.P.<br>100 | —         | —         | 20-22 |
| Hastelloy B                                                                                | 4-7                                                                                          | 0,12 | 1        | 1      | —    | —     | 1         | »             | —         | —         | 26-30 |
| Hastelloy C                                                                                | 4,5-7                                                                                        | 0,15 | 1        | 1      | 0,04 | 0,03  | 15,5-17,5 | »             | —         | 3,75-4,75 | 16-18 |
| Hastelloy D                                                                                | 1                                                                                            | 0,12 | 0,8-1,25 | 8,5-10 | —    | —     | 1         | »             | 3,85-4,25 | —         | —     |
| Inconel                                                                                    | 7,5                                                                                          | 0,08 | 0,25     | 0,25   | —    | 0,007 | 15,5      | 76            | 0,2       | —         | —     |
| Acier inoxydable                                                                           | Q.S.P.<br>100                                                                                | 0,08 | 2,0      | 1,0    | 0,04 | 0,03  | 18-20     | 8-11          | —         | —         | —     |
| Acier inoxydable                                                                           | »                                                                                            | 0,1  | 2,0      | 1,0    | 0,04 | 0,03  | 16-18     | 10-14         | —         | —         | 2-3   |

| Point de fusion<br>ou de ramollissement, °C | A la chaleur         |   |             |   |             |   |                |   |                    |   |                                               |   |                      |   |                     |   |        |   |          |   |                     |   |                      |   |                    |   |         |   |               |   |       |   |                     |   |                         |   |                          |   |                  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
|---------------------------------------------|----------------------|---|-------------|---|-------------|---|----------------|---|--------------------|---|-----------------------------------------------|---|----------------------|---|---------------------|---|--------|---|----------|---|---------------------|---|----------------------|---|--------------------|---|---------|---|---------------|---|-------|---|---------------------|---|-------------------------|---|--------------------------|---|------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
|                                             | Aux chocs thermiques |   | A l'érosion |   | A l'usinage |   | Acide acétique |   | Anhydride acétique |   | Sulfate double d'aluminium<br>et de potassium |   | Chlorure d'aluminium |   | Sulfate d'aluminium |   | Amines |   | Ammoniac |   | Chlorure d'ammonium |   | Phosphate d'ammonium |   | Sulfate d'ammonium |   | Benzène |   | Acide borique |   | Brome |   | Chlorure de calcium |   | Hypochlorite de calcium |   | Tétrachlorure de carbone |   | Acide carbonique |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
|                                             | 6                    | 4 | 2           | 2 | 3           | 3 | 3              | 3 | 3                  | 3 | 3                                             | 3 | 3                    | 3 | 3                   | 3 | 3      | 3 | 3        | 3 | 3                   | 3 | 3                    | 3 | 3                  | 3 | 3       | 3 | 3             | 3 | 3     | 3 | 3                   | 3 | 3                       | 3 | 3                        | 3 | 3                | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |

## Comportement

| Observations                                           | Comportement        |        |                 |                |                   |             |                   |                  |                 |                   |                |                            |                           |                     |                     |              |      |                |                       |                |               |                |        |                    |                     |                     |                    |                     |                        |                   |                   |                   |                   |                       |                 |        |                   |                  |                 |                 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
|--------------------------------------------------------|---------------------|--------|-----------------|----------------|-------------------|-------------|-------------------|------------------|-----------------|-------------------|----------------|----------------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|--------------|------|----------------|-----------------------|----------------|---------------|----------------|--------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|-----------------|--------|-------------------|------------------|-----------------|-----------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
|                                                        | Acide chloracétique | Chlore | Acide chromique | Acide citrique | Sulfate de cuivre | Acides gras | Chlorure ferrique | Sulfate ferrique | Sulfate ferreux | Aldéhyde formique | Acide formique | Hydrocarbures aliphatiques | Hydrocarbures aromatiques | Acide chlorhydrique | Acide fluorhydrique | Eau oxygénée | Iode | Acide lactique | Chlorure de magnésium | Acide nitrique | Acide oléique | Acide oxalique | Phénol | Acide phosphorique | Bisulfate de sodium | Carbonate de sodium | Chlorure de sodium | Hydroxyde de sodium | Hypochlorite de sodium | Nitrate de sodium | Sulfate de sodium | Sulfure de sodium | Sulfite de sodium | Thiosulfate de sodium | Acide stéarique | Soufre | Bioxyde de soufre | Acide sulfurique | Acide sulfureux | Trichlorétylène |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| Absorbe 0,02 o/o d'eau en 24 heures et ne gonfle plus. | 3                   | 3      | 3               | 3              | 3                 | 3           | 3                 | 3                | 3               | 3                 | 3              | 3                          | 3                         | 3                   | 3                   | 3            | 3    | 3              | 3                     | 3              | 3             | 3              | 3      | 3                  | 3                   | 3                   | 3                  | 3                   | 3                      | 3                 | 3                 | 3                 | 3                 | 3                     | 3               | 3      | 3                 | 3                | 3               | 3               | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |

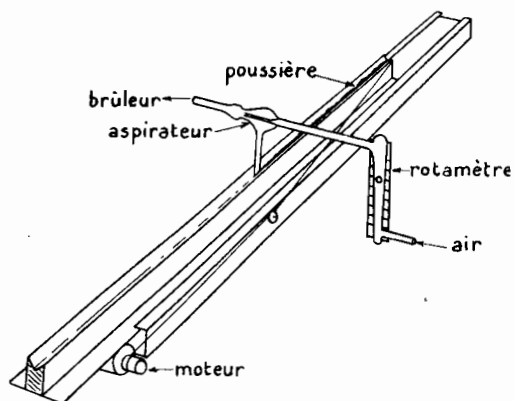


FIG. V-54. — Dispositif d'alimentation de la flamme par aspirateur (d'après CADLE et MAGILL (51)).

déterminée auparavant par analyse chimique. L'erreur de ces dosages ne paraît pas dépasser  $\pm 10$  o/o.

Un dispositif différent a été réalisé par Cadle et Magill (51). Il est représenté dans la fig. V-54. La poudre à disperser est placée dans une rigole qui peut se déplacer à l'aide d'un moteur et alimenter ainsi l'aspirateur d'une façon assez régulière. Un rotamètre contrôle le débit d'air.

C'est toujours par l'introduction directe dans la flamme de la substance sous forme solide que Ramsay, Falloon et Machin (57) ont réussi à doser Na et Tl contenus initialement dans une solution. Le volume de liquide qui, dans ce cas particulier, est un extrait biologique, est très faible, de l'ordre de  $10^{-3}$  mm<sup>3</sup>. Le procédé utilisé rappelle celui de Champion, Pellet et Grenier (voir p. 6) : il consiste à déposer le liquide à l'aide d'une pipette capillaire sur une boucle roulée à l'extrémité d'un fil de platine, sur laquelle on le fait sécher. Le fil est ensuite introduit dans la même région d'une flamme à l'aide d'un mécanisme qui assure un mouvement régulier et reproductible. Il y est maintenu jusqu'à la volatilisation complète du sel et la quantité de Na ou de Tl est déduite du flux lumineux émis, que

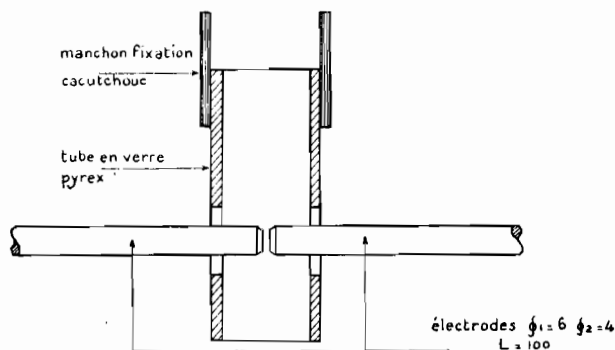


FIG. V-55. — Pulvérisation par étincelle.

Les électrodes sont des cylindres de 6 mm de diamètre terminés par un tronc de cône de révolution de diamètre minimum 4 mm.

l'on mesure à l'aide d'une cellule photomultiplicatrice fonctionnant en intégrateur (58).

Dans le cas des corps conducteurs, l'alimentation de la flamme peut se faire par pulvérisation à l'aide d'une étincelle qui éclate entre deux électrodes constituées par ce corps. Ce procédé a été proposé par Hemsalech et de Watteville (49) et employé par Negresco (50), pour des travaux qualitatifs. Nous avons appliqué cette méthode au dosage du Mn dans un acier et du Cr dans un acier faiblement allié. Le système d'alimentation est représenté dans la fig. V-55 et s'adapte au brûleur à induction précédemment décrit (page 48). L'étincelle qui éclate entre les deux électrodes, placées dans un support convenable non indiqué sur la figure, est obtenue à l'aide d'un générateur simple de Beaudoin. La quantité de métal pulvérisé est, dans notre cas, de 0,350 à 0,400 mg par minute, pour une distance de 2 mm entre les électrodes, et dépend des conditions électriques ainsi que de la nature du métal, des dimensions et de la distance des électrodes. Les dimensions des particules arrachées par l'étincelle sont de 10 à 35  $\mu$ . Pour des conditions déterminées et constantes nous avons pu faire des dosages de Mn et de Cr dont l'erreur, pour quatre mesures, ne dépassait pas  $\pm 5$  o/o, pour une teneur en Mn de 0,2 à 0,8 o/o, et en Cr de 0,5 à 2 o/o.

Dans les deux cas les mesures ont été faites à l'aide du Fe comme étalon interne. (Voir plus loin, Chapitre VII, § 33) et avec un pré-étincelage de 60 sec.

L'aspect des émissions obtenues pour différents métaux et alliages, par ce système d'alimentation, est donné dans la planche IX-1. Le nombre réduit de raies permet l'utilisation d'un spectrographe de dispersion moyenne, ce qui est particulièrement avantageux pour le cas des alliages ferreux. A cette qualité s'ajoute la possibilité de doser directement les métaux qui constituent un alliage, sans passer par les opérations longues de pesée et de mise en solution. Il est évident que pour obtenir des résultats quantitatifs dans le cas de l'alimentation de la flamme avec des corps solides il est indispensable d'utiliser la méthode de l'étalon interne (Chapitre VII, § 33).

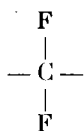
##### 5. COMPLÉMENT. MATÉRIAUX UTILISABLES POUR LA CONSTRUCTION DES BRÛLEURS ET PULVÉRISATEURS

Les conditions d'utilisation des brûleurs et des pulvérisateurs obligent les matériaux servant à leur construction à posséder des qualités particulières. Ils doivent, en effet, présenter une bonne résistance à l'action corrosive de nombreux agents chimiques, combinée à l'érosion, pour le cas des pulvérisateurs, et aux chocs thermiques, pour le cas des brûleurs. Étant donné le nombre réduit de substances pouvant satisfaire à ces conditions, nous avons cru utile de rassem-

Blér ici quelques indications susceptibles de permettre un choix. Pour la rédaction de ce complément nous avons consulté le traité paru sous la direction de Uhling « The Corrosion Handbook », le « Metals Handbook », la monographie « Materials of Construction » de l'Industrial and Engineering Chemistry, et le « Manuel des Plastiques » de Dubois, Cor et Colin. Le tableau V-5 présente les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion de quelques matériaux sélectionnés par Richelson (55). Il a été constitué en grande partie avec le matériel présenté par cet auteur.

Les métaux nobles : platine et or, ne figurent pas dans ce tableau, leurs propriétés étant bien connues.

Il convient d'y ajouter une résine organique : le polytétrafluoréthylène, appelé « Fluon » en Angleterre, et « Teflon » aux États-Unis. C'est un polymère obtenu par le remplacement des atomes d'hydrogène par du fluor. Le motif monomère est :



qui est polymérisé en présence de fluorure d'antimoine comme catalyseur. Le Fluon se présente sous forme d'une poudre blanche à partir de laquelle on obtient par frittage les formes voulues : plaques, cylindres, etc..., ayant un aspect corné, blanc à gris cireux. C'est un matériau incombustible, qui se décompose à une température supérieure à 400°C. Chauffé à l'air à 700°C il ne charbonne pas. Il peut être utilisé, en régime permanent, à une température de 160°C. En dehors du sodium et du potassium métalliques fondus, il n'est attaqué par aucun des réactifs connus. Il est rigoureusement insoluble dans tous les solvants et ne gonfle pas sous l'action de l'eau. Il ne vieillit pas. Il se travaille facilement comme les métaux légers, mais il a une dureté relativement faible.

En examinant les propriétés des matériaux présentés, il est possible de choisir celui qui convient le mieux à notre but. Ainsi nous nous sommes arrêté au pyrex pour la construction du brûleur à mélange air-acétylène conditionné. Pour le brûleur oxy-acétylénique, qui demande un matériau possédant une bonne résistance mécanique et une bonne résistance à la corrosion et à l'érosion, nous proposons le Hastelloy ou encore le Teflon. Dans ce dernier cas il serait indiqué de percer la buse du brûleur dans un cylindre de platine encastré dans le Teflon. Le brûleur à induction air-acétylène a été réalisé en laiton, car ses conditions de fonctionnement ne demandent pas la présence d'un matériau résistant à la corrosion.

Pour la construction des pulvérisateurs nous avons utilisé le pyrex, le platine à 10 o/o d'irridium, l'or 14 carats (au minimum), et l'ébonite.

## BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages et documents fondamentaux  
(n'ont trait qu'au § 5. Complément).

1. UHLING (H. H.). — « The Corrosion Handbook », 1948, Ed. J. Wiley, New-York, Chapman, London.
2. — « Metals Handbook », 1948, Ed. The American Society for Metals, Cleveland 3 Ohio U. S. A.
3. — « Chemical Engineering Materials of Construction », 1948 second annual review ; 1949 third annual review ; 1950 fourth annual review ; reprint from « Industrial and Engineering Chemistry » ; **40**, 1773-1936 (1948) ; **41**, 2091-2154 (1949) ; **42**, 1951-2076 (1950).
4. DUBOIS (P.), COR (P.), COLIN (R.). — « Manuel des Plastiques ». Ed. Presses Documentaires, Paris.

## Articles.

1. BUNSEN (R.). — *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, **111**, 257-276 (1859).
- TÖRÖK (T. Z.). — *Ztschr. f. Anal. Chem.*, **116**, 29 (1939) et **119**, 120 (1940).
- KIRCHHOFF (G.), BUNSEN (R.). — *Pogg. Ann.*, **110**, 161-169 (1860).
2. KLEMPERER (R. I.). — *Thèse*, 1910, Université de Dresde.
3. MITSCHERLICH (A.). — *Pogg. Ann.*, **116**, 499-507 (1862).
4. EDER (J. M.), VALENTA (E.). — *Wiener Denkschr.*, **60** (1893).
5. MORTON (H.). — *The chemical News*, **17**, 231 (1868).
6. GOUY (A.). — *Ann. Chim. Phys.*, **18** (5 série), 5-101 (1879).
7. LUNDEGÅRDH (H.). — *Ark. Kem. Min. Geol.*, **10 A**, n° 1 (1928).
8. BECKMANN (E.). — *Z. f. Elektrochem.*, **5**, 327 (1899) ; *Z. f. Physik-Chemie*, **35**, 457 (1900).
9. HERSCHEL (J. F.). — *Light*, London, 1827.
10. BREWSTER (D.). — *Edinburgh Roy. Soc. Proc.*, **6**, 145 (1842).
11. EDELING (C.). — *Thèse*, Angewandte Chemie, n° 57, 1949. Ed. Chemie, Weinheim.
12. LANE (W. R.). — *Ind. Eng. Chem.*, **43**, n° 6, 1512 (1951).
13. LITTAYE (G.). — Note technique n° 19. Groupement Français pour le développement des Recherches Aéronautiques, 1945 ; *idem*, n° 36, 1946 ; *Thèse*. Ed. Gauthier-Villars, 1942, Paris (Publications scientifiques et techniques du Secrétariat d'État à l'Aviation, n° 181).
14. NUKIYAMA (S.), TANASAWA (Y.). — *Trans. Soc. Mech. Eng. Japan*, **4**, n° 14, 86 (1938).
15. — *Idem*, **4**, n° 15, 138 (1938).
16. — *Idem*, **5**, n° 18, 68 (1939).
17. — *Idem*, **5**, n° 18, 63 (1939).
18. MUELLER (R.A.), EVANS (H. D.). — *Ind. Eng. Chem.*, **43**, n° 6, 1317 (1951).
19. BRICARD (J.). — *Ann. de Phys.*, 11<sup>e</sup> série, **14**, 148 (1940).
20. KLING (R.), GALLET (G.). — *C. R. Acad. Sci.*, **213**, 985 (1941).
21. KLING (R.). — Note technique n° 16. Groupement Français pour le développement des Recherches Aéronautiques, 1944.
22. HAUSER (F.), STROBEL (G.). — *Ztschr. Techn. Phys.*, **5**, n° 4, 154 (1924).
23. TANASAWA (Y.). — *Trans. Soc. Mech. Eng. Japan*, **6**, n° 23, 18 (1940).
24. HARTMANN (J.), MATHES (P. V. et E. V.), LAZARUS (F.). — *The acoustic air-jet generator* (pp. 1-202). *Ingenieur videnskabelige Skrifter*, 1939, n° 4. Ed. G. E. Gad. København K.
25. PRANDTL (L.). — *Phys. Z.*, **5**, 599 (1904).
26. EMDEN (R.). — *Wied. Ann. Phys.*, **69**, 264 et 426 (1899).
27. ARRHENIUS (S.). — *Ann. d. Phys. u. Chemie*, **42**, 21 (1891).
- SMITHIELLS (A.), DAWSON (H. M.), WILSON (H. A.). — *Phil. Trans.*, **193**, 94 (1900).
28. GRNSTEIN (L. S.), HELD (E. F. U. van der). — *Ann. d. Phys.*, **85**, 955 (1928).
29. ZACHMANN (E.). — *Thèse*, Heidelberg, 1923 ; *Ann. d. Phys.*, **74**, 461 (1924).

30. WAIBEL (F.). — *Wiss. veröf Siemens Werken XIV*, **2**, 32 (1935).
31. HEYES (J.). — *Angew. Chemie*, **50**, 871 (1937).
32. RAUTERBERG (E.), KNIPPENBERG (E.). — *Angew. Chemie*, **53**, 477 (1940).
33. BARNES (R.), RICHARDSON (D.), BERRY (J.), HOOD (R.). — *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 605 (1945).
34. ELLS. — *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **31**, 535 (1941).
35. GILBERT (P.), HAWES, BECKMANN (A. O.). — *Anal. Chem.*, **22**, n° 6, 780 (1950).
36. HARTMANN (J.), TROLLE (B.). — *Journ. Sci. Instr.*, **4**, 101 (1926).
37. HARTMANN (J.). — *Journ. de Phys.*, **7** (VII), n° 2, 49 (1936).
38. KLING (R.), CRABOL (J.). — *C. R. Acad. Sci.*, **229**, 1209 (1949).
39. CLAIR (H. W. St.). — *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2434 (1949).
40. DANSER (H. W.), NEUMANN (E.). — *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2439 (1949).
41. BECKMANN (E.), WAENTIG (P.). — *Ztschr. f. Physik. Chem.*, **68**, 385-440 (1910).
42. TANASAWA (Y.), HONNO (H.), MORI (Y.). — *Trans. Soc. Mech. Eng. Japan*, **7**, n° 26, 5 (1941).
43. WALTON (W. H.), PREWET (W. C.). — *Proc. Phys. Soc.*, **62**, n° 354 B, 341 (1949).
44. RAMAGE (H.). — *Nature*, **123**, 601 (1929).  
MEISENBACH. — *Ztschr. f. wissenschaft. Photogr.*, **6**, 258 (1908).  
HÖLLER. — *Ztschr. f. wissenschaft. Photogr.*, **6**, 217 (1908).
45. LUNDEGÅRDH (H.). — *Die quantitative Spektralanalyse der Elemente*, **II**, p. 108 (1934). Ed. G. Fischer, Iena.
46. STEWARD (F. C.), HARRISON (J. A.). — *Ann. Bot. N. S.*, **3**, 427 (1939).
47. ROACH (W. A.). — *Nature*, **144**, 1047 (1939); *Journ. Soc. Chem. Ind.*, **65**, 33 (1946).
48. MITCHELL (R. L.). — *Journ. Soc. Chem. Ind.*, **60**, 95 (1941).
49. HEMSALECH (G. A.), WATTEVILLE (C. de). — *C. R. Acad. Sci.*, **144**, 1338 (1907).
50. NEGRESCO (T.). — *Journ. Chim. Phys.*, **25**, n° 1, 216 (1928).
51. CADLE (R. D.), MAGILL (P. L.). — *Ind. Eng. Chem.*, **43**, n° 6, 1331 (1951).
52. WEICHELBAUM (T.), VARNEY (P.). — *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, **71**, 570 (1949).
53. LUNDEGÅRDH (H.). — *Lantbrukshögskolans Annaler*, **3**, 49-97 (1936).
54. MONVOISIN (J.), MAVRODINEANU (R.). — *Spectrochimica Acta*, **4**, 152-156 (1950).
55. RICHELSON (M.). — *Chemical Engineering*, **55**, n° 9, 114-117 (1948).
56. WILLITS (C. O.), CONNELLY (J. A.). — *Anal. Chem.*, **24**, 1525 (1952).
57. RAMSAY (J. A.), FALLOON (S. W. H. W.), MACHIN (K. E.). — *Journ. sci. Instrum.*, **28**, 75-80 (1951).
58. BRIGGS (B. H.). — *Electronic Engng*, **20**, 243 (1948).

## CHAPITRE VI

# DISPOSITIFS POUR L'ANALYSE DES RADIATIONS

### 1. PRINCIPE ET CARACTÉRISTIQUES PRINCIPALES D'UN SPECTROGRAPHE

Les dispositifs pour l'analyse de l'émission de la flamme utilisent, dans la plupart des cas, le prisme comme agent de séparation. Suivant le récepteur : plaques photographiques, œil ou photocellules, les appareils fonctionnent comme spectrographes, spectroscopes ou monochromateurs.

Les spectrographes sont constitués par un prisme  $P$  (fig. VI-1) traversé au minimum de déviation par les rayons parallèles provenant de la fente  $F$  et de la lentille collimatrice  $L_1$ . Par suite de la variation de l'indice de réfraction  $n$  du prisme, avec la longueur d'onde  $\lambda$  (fig. VI-2) l'émission hétérogène est décomposée et focalisée par la lentille  $L_2$ , sous forme d'images monochromatiques de la fente pour chaque radiation.

Le choix du matériau qui constitue l'optique d'un spectrographe, se fait en fonction de la région spec-

trale que l'on désire examiner. Étant donné que les émissions de flammes intéressant l'analyse s'étendent, à partir de l'ultra-violet, sur toute la région visible jusqu'à l'infra-rouge, c'est-à-dire de 2 400 Å à 9 000 Å, ce matériau est le quartz cristallin. Pour éviter les effets de la biréfringence le prisme de 60° est composé, suivant le principe de Cornu, de deux prismes de 30° taillés dans un cristal droit et dans un cristal gauche.

Les caractéristiques principales des spectrographes sont les suivants :

1° La luminosité relative, qui est définie par le rapport de la distance focale  $f_2$ , au diamètre utile  $d_2$  de la lentille  $L_2$ . Elle est d'autant plus faible que le rapport  $\frac{f_2}{d_2}$  est plus grand.

2° La dispersion :

a) linéaire :  $\frac{dl}{d\lambda}$ , ou la valeur réciproque exprimée en Å/mm ;

b) angulaire :  $\frac{d\theta}{d\lambda}$  ; qui exprime la variation de l'angle de déviation  $\theta$  avec la longueur d'onde  $\lambda$ .

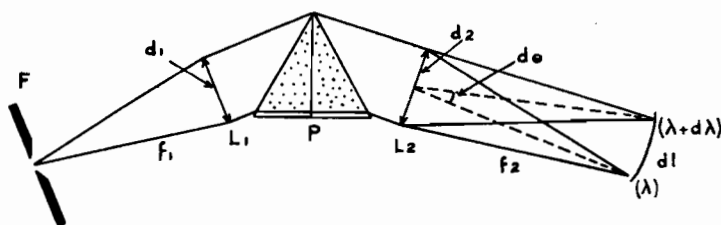
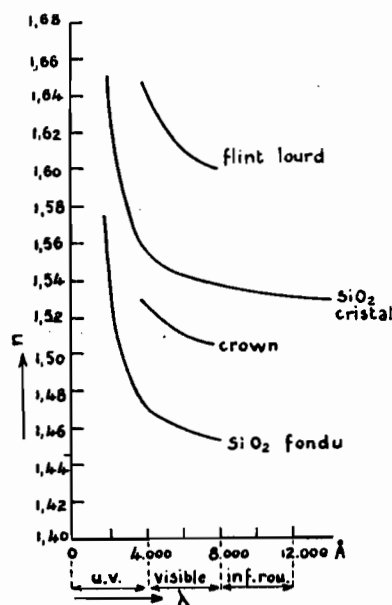


FIG. VI-1. — Schéma d'un spectrographe.

$d_1$ ,  $d_2$ , diamètre des lentilles  $L_1$  et  $L_2$  de distances focales  $f_1$  et  $f_2$  respectivement. —  $F$ , fente. —  $L_1$ , lentille collimatrice. —  $L_2$ , objectif de chambre. —  $P$ , prisme. —  $d\theta$ , angle de 2 faisceaux transportant des rayonnements dont les longueurs d'onde diffèrent de  $d\lambda$  et forment des images séparées de  $dl$ .

FIG. VI-2. — Variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde, pour quelques types de verre d'optique.



3° Le pouvoir séparateur ou résolution, qui est défini par le rapport  $R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ . Un spectrographe possédant un pouvoir de résolution  $R = 3\,000$ , à  $\lambda 6\,000 \text{ Å}$ , par exemple, est capable de séparer dans ce domaine deux radiations dont les longueurs d'onde diffèrent de  $2 \text{ Å}$ .

## 2. FENTE

Un élément essentiel, dans tout instrument spectral, est la fente. C'est un orifice rectangulaire, réglable à l'aide de deux volets, commandés simultanément par une vis micrométrique, qui porte des divisions permettant la mesure de l'ouverture et le repérage. La distance entre les volets peut varier de quelques microns à un ou deux millimètres. La fente est située dans le plan focal objet de la lentille collimatrice, et a ses bords verticaux (c'est-à-dire parallèles aux arêtes du prisme). Étant donné que les raies monochromatiques, qui apparaissent dans le spectre sont les images de cette fente, leurs qualités sont fonction de la qualité de la fente. Afin d'assurer cette condition les volets sont taillés en biseau, dans un métal dur et inoxydable, poli avec soin, et ils sont placés rigoureusement dans le même plan. L'ouverture minimum ou critique de la fente est déterminée par l'apparition des phénomènes de diffraction, l'ouverture maximum par le chevauchement des raies. La valeur critique  $M$  exprimée en  $\text{Å}$  est déterminée théoriquement par la relation :

$$M = b \cdot \frac{f_1}{d_1} \cdot \lambda$$

où  $b$  est un facteur qui varie de 1 à 2 suivant le mode d'illumination de la fente,  $f_1/d_1$  représente l'ouverture relative du collimateur du spectrographe et  $\lambda$  la longueur d'onde considérée, exprimée en  $\text{Å}$ . La fente critique peut être déterminée expérimentalement en partant, par exemple, d'une fente fermée en dessous de la valeur critique et illuminée par une source quelconque. On l'ouvre ensuite lentement en observant l'aspect de la tache lumineuse sur un écran blanc placé du côté opposé. L'intensité lumineuse de la tache varie considérablement jusqu'à l'ouverture critique, puis elle augmente lentement.

Les dimensions de l'image de la fente sont fonction des dimensions de la fente et du grandissement du système optique. Soient  $l$  la largeur de la fente (ou : ouverture),  $h$  sa hauteur,  $l'$  et  $h'$  les mêmes quantités pour son image. On a :

$$\frac{l'}{l} = \frac{h'}{h} = \frac{f_2}{f_1}$$

D'où :

$$\frac{S'}{S} = \frac{l'h'}{lh} = \left(\frac{f_2}{f_1}\right)^2$$

en désignant par  $S = lh$  la surface de la fente, et par  $S' = l'h'$  celle de son image. On a donc :

$$S' = S \left(\frac{f_2}{f_1}\right)^2$$

Les dimensions de l'image sont en réalité supérieures aux valeurs calculées, par suite de l'inclinaison de la plaque photographique sur l'axe de l'objectif de chambre et de la diffusion de la lumière dans la gélatine de ces plaques.

Dans les travaux d'analyse quantitative de flamme, on utilise des ouvertures de fente nettement supérieures à la valeur critique. Cette ouverture est déterminée, d'une part par les conditions de photométrie des raies, qui doivent avoir une largeur supérieure à celle de la fente du microphotomètre (voir ci-dessous, § 5), et d'autre part par la nécessité de séparer deux émissions rapprochées, par exemple celle du potassium à  $4\,044,14 \text{ Å}$  et celle du manganèse à  $4\,034,49 \text{ Å}$ . Dans notre cas nous utilisons une fente de  $60 \mu$  d'ouverture et de  $2 \text{ mm}$  de hauteur.

## 3. POSITION DE LA FLAMME DEVANT LE SPECTROGRAPHE

Pour utiliser dans les meilleures conditions l'énergie lumineuse de la flamme, il est nécessaire de placer celle-ci de manière à couvrir l'ouverture du spectrographe. Cette position est indiquée dans la fig. VI-3 *a* et *b*, qui schématise une coupe horizontale et verticale du collimateur d'un spectrographe. En pratique, il est facile de déterminer cette position. Pour cela il suffit de matérialiser les rayons figurés en *a* et *b*, à l'aide d'une source intense de lumière, constituée par une ampoule électrique de  $100 \text{ W}$  par exemple, placée dans la région visible du plan focal du spectrographe. À l'aide d'un écran blanc on examine la tache lumineuse à la sortie de la fente ouverte à sa valeur d'utilisation. La position de la tache détermine celle du brûleur. La position déterminée ainsi est valable pour le cas d'une flamme homogène. Or nous savons que la flamme possède une structure et que son émission est

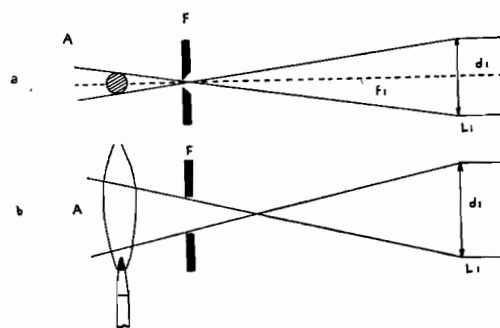


FIG. VI-3. — Position de la flamme devant la fente. *a*, coupe horizontale. — *b*, coupe verticale.

fonction de cette structure. La région qui intéresse l'analyse est située au-dessus du cône bleu et s'étend sur une longueur de 5 mm et une largeur de 2 à 3 mm environ, pour la flamme air-acétylène de 330 l/h. C'est la région de la plus haute température et aussi du rayonnement le plus intense. L'éclairage de la lentille collimatrice doit se faire autant que possible avec l'émission qui provient de cette plage. Cette condition peut être remplie pour un collimateur où  $f_1 = 600$  mm et  $d_1 = 40$  mm, par exemple, lorsqu'on place la flamme dans l'axe optique à une distance de 60 à 80 mm de la fente. Pour un collimateur plus ouvert, cette distance est naturellement plus faible. Dans ce cas, le rapprochement de la source est limité par le danger d'échauffement de la fente.

L'intensité du rayonnement *discontinu* reçu par la plaque photographique sur l'unité de surface est fonction de la brillance de la raie. Elle est indépendante de l'ouverture de la fente quand celle-ci est supérieure à la valeur critique. Par contre l'intensité du rayonnement total de ces raies, pour une source de brillance donnée et pour un appareillage déterminé est fonction des dimensions de la fente.

La brillance du spectre *continu*, qui constitue une partie du fond de la flamme et dont il sera question plus loin (Chap. XII), est proportionnelle à l'ouver-

ture de la fente et inversement proportionnelle à la dispersion du spectrographe ; il est donc possible d'augmenter le contraste entre ces deux émissions par le réglage de la fente et le choix d'un instrument possédant une dispersion convenable.

#### 4. RENSEIGNEMENTS PRATIQUES SUR DEUX SPECTROGRAPHES

##### 41. Spectrographe à optique de quartz de Hilger (moyen).

Le spectrographe que nous utilisons pour l'analyse des émissions de la flamme est représenté dans la fig. VI-4 a. Ses caractéristiques sont les suivantes :

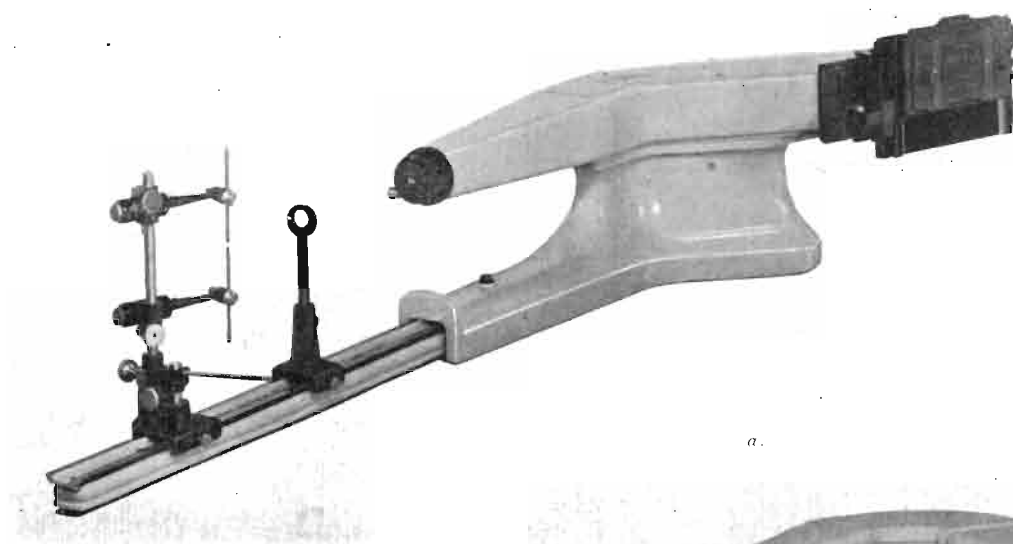
Optique en quartz :

prisme : 41 mm de hauteur et 65 mm de longueur ;

lentilles : 51 mm de diamètre et 610 mm de distance focale ;

fente symétrique (fig. VI-5) à vis micrométrique et tambour divisé de 5 en 5 microns. Un diaphragme permet de limiter la hauteur de la fente.

Le châssis pour plaques photographiques  $9 \times 24$  ou  $4,5 \times 24$  est mobile dans le plan vertical et peut être déplacé devant une règle graduée en 72 divisions à l'aide d'un tambour à crans. De cette façon il est pos-



a.

(A. HILGER, constructeur).

FIG. VI-4.

a, spectrographe Hilger (médium quartz).

b, spectrographe de la Société Générale d'Optique à 2 prismes de verre.



b.

(SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'OPTIQUE, constructeur).



(A. Hilger, constructeur).

FIG. VI-5. — Fente de spectrographie.

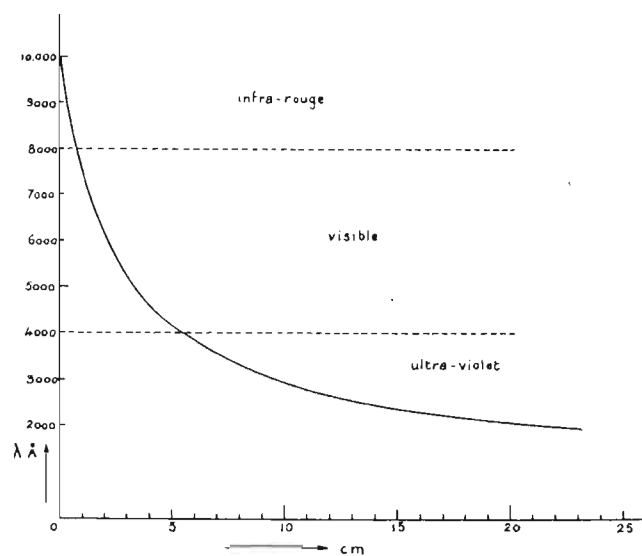
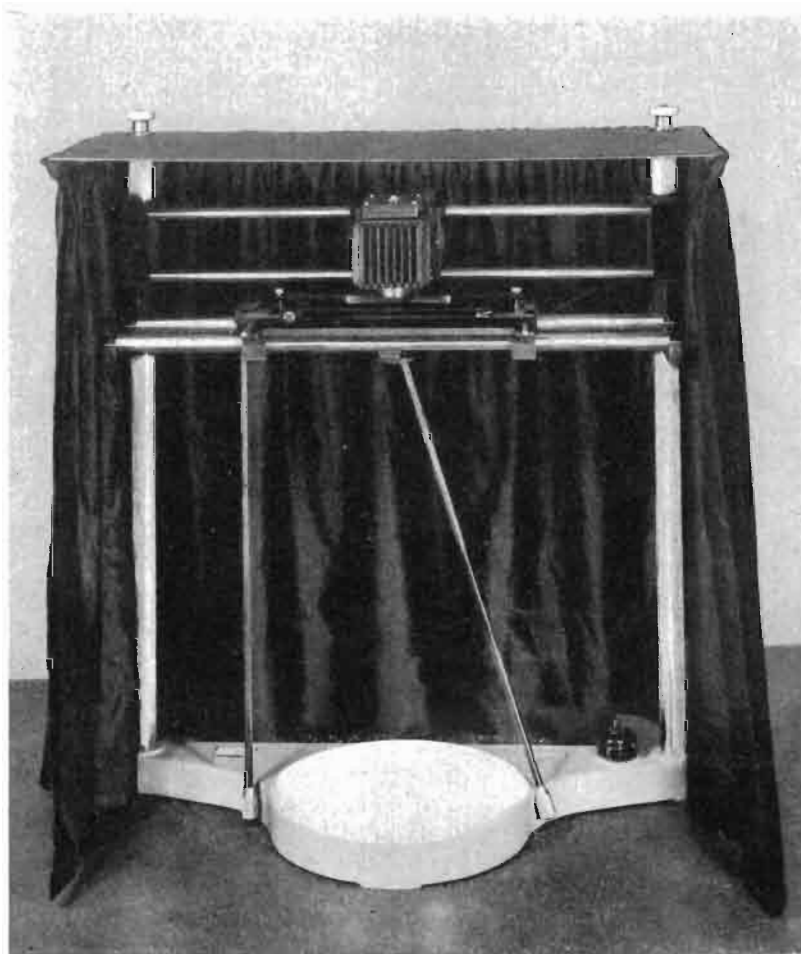


FIG. VI-6. — Courbe de dispersion du spectrographie Hilger médium quartz.



(A. Hilger, constructeur).

FIG. VI-7. — Projecteur de spectre.

sible d'enregistrer 72 spectres de 1 mm de largeur sur une plaque de 9 cm. La dispersion de l'appareil pour la région 2 000 à 10 000 Å, qui s'étale sur 23 cm, est donnée dans le graphique de la fig. VI-6. Une échelle transparente divisée en longueurs d'onde et une source lumineuse sont disposées à l'intérieur du spectrographe. L'échelle peut être appliquée et enregistrée sur la plaque photographique au moment voulu. Ce repérage facilite l'identification de l'émission.

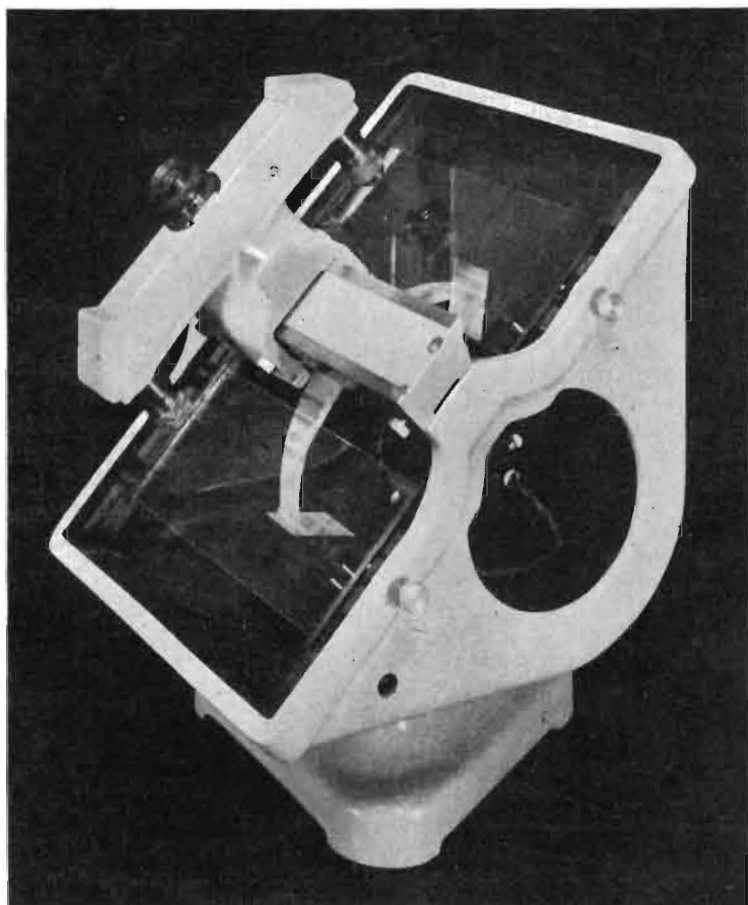
#### 42. Spectrographe à optique de verre de la Société Générale d'Optique.

Pour l'examen de la région 3 800 à 10 000 Å nous utilisons le spectrographe à optique de verre de la fig. VI-4 b qui possède les caractéristiques suivantes :

Système dispersif constitué par deux prismes de 61°5 en Flint très lourd :

Objectif collimateur : focale : 440 mm, diamètre : 50 mm ;

Objectif de chambre : focale : 400 mm, diamètre utile : 50 mm.



(A. HILGER, constructeur).

FIG. VI-8. — Comparateur de spectres.

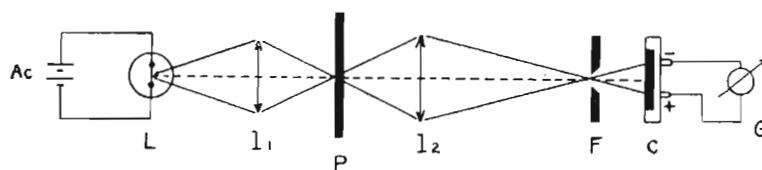


FIG. VI-9. — Schéma d'un microphotomètre photoélectrique.

Longueur du spectre : 100 mm de 3 900 à 8 500 Å ;

Plaques : 9 × 12 ;

Dispersion :

13 Å/mm à 4 100 Å,

18 » 4 358 Å,

27 » 4 800 Å,

45 » 5 000 Å,

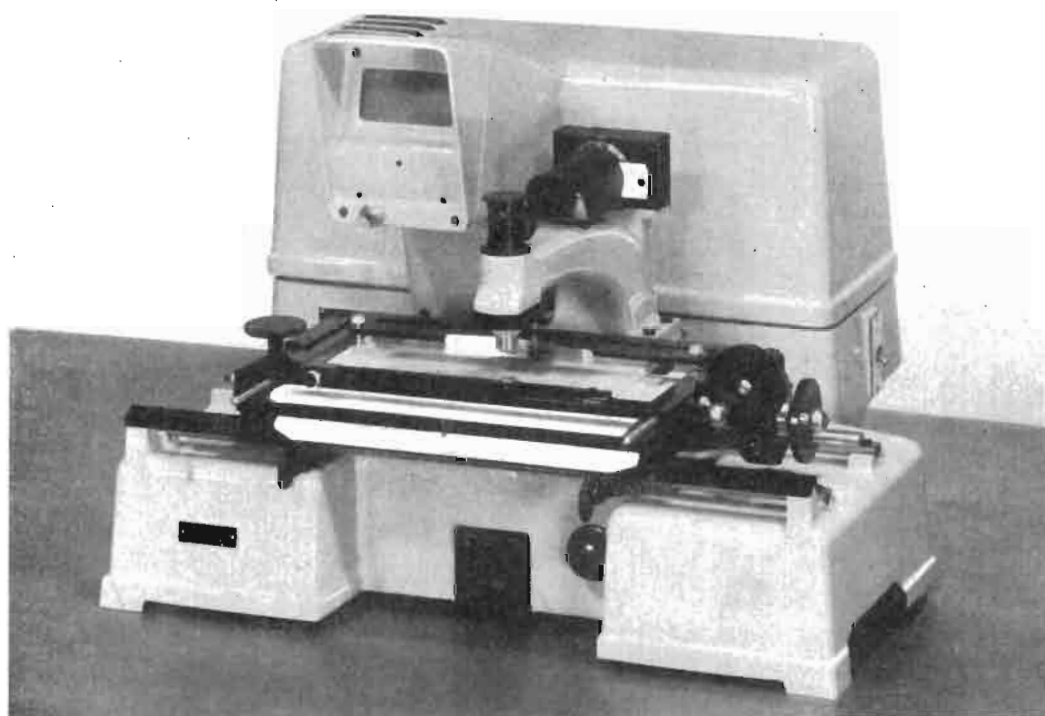
66 » 6 500 Å,

100 » 8 000 Å.

#### 5. APPAREILS POUR L'ÉTUDE DES PLAQUES

Pour l'étude qualitative d'un enregistrement, on emploie un projecteur de spectres, comme celui représenté fig. VI-7. À l'aide de cet appareil, il est possible d'obtenir une image de l'enregistrement agrandie 10 à 20 fois, ce qui facilite la lecture. L'examen simultané de deux spectres se fait à l'aide d'un comparateur, comme celui de Judd Lewis qui est simple et très pratique (fig. VI-8).

Les mesures de noircissement des raies enregistrées sur la plaque photographique se font à l'aide d'un microphotomètre photoélectrique. Il est constitué, comme l'indique la fig. VI-9 par une source lumineuse *L* alimentée d'une manière constante par un accumulateur *Ac*. L'image de cette source est projetée sur la plaque *P*, par la lentille *l*<sub>1</sub> ; la lentille *l*<sub>2</sub> donne, sur la fente réglable *F*, l'image agrandie 10 fois de la raie à mesurer. Derrière cette fente se trouve une cellule photoélectrique *C* reliée à un galvanomètre sensible ( $10^{-9}$  A par mm à 1 mm) *G*, dont la déviation est proportionnelle au flux lumineux reçu par la cellule. La plaque *P* est posée sur un support qui se déplace dans les deux directions d'un même plan à l'aide de vis micrométriques. Un modèle de photomètre est donné dans la fig. VI-10 ; ici le mouvement du chariot porte-plaque est identique à celui du châssis du spectrographe de la fig. VI-4 a. La fente du microphotomètre doit être réglée de façon à couvrir environ 75 o/o de l'image de la raie à examiner, et pour pouvoir utiliser toute l'échelle du galvanomètre, la déviation correspondante à la transmission du fond de



(A. HUGON, constructeur).

FIG. VI-10. — Microphotomètre photoélectrique.

la plaque dans la proximité de la raie doit être maximum pour cette dimension de la fente.

La source lumineuse  $L$  du microphotomètre, constituée en général par une lampe basse tension de 6 V et 3 A par exemple, doit être alimentée d'une manière rigoureusement constante. Nous utilisons dans ce but un accumulateur de 6 V et de grande capacité, 120 ampère-heures, chargé constamment par un

redresseur  $R$ , de 6 V, dont le débit est égal à la consommation de la source (fig. VI-11).

Saunderson et Caldecourt (1) proposent le circuit utilisé par Lawson qui doit donner des résultats supérieurs au montage précédent (fig. VI-12). Les résistances variables  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  une fois réglées, peuvent être fixées définitivement pour éviter les contacts imparfaits. Avec cette installation les auteurs ont obtenu

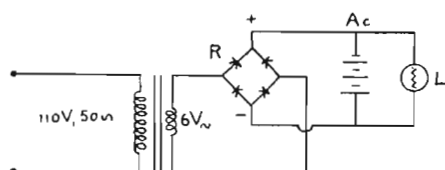


FIG. VI-11. — Alimentation stable de la lampe d'un microphotomètre.

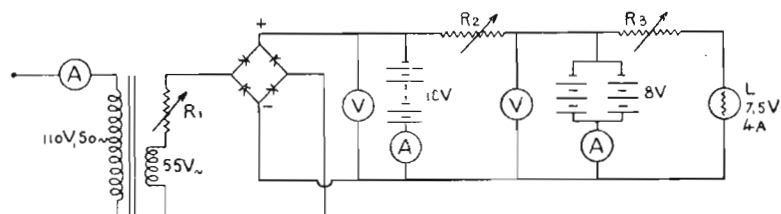


FIG. VI-12. — Alimentation stable de la lampe d'un microphotomètre (d'après SAUNDERSON et CALDECOURT (1)).

une alimentation dont la variation se traduisait par une déviation du galvanomètre inférieure à 1 division sur 500.

Il est possible d'alimenter directement la lampe du microphotomètre sur le réseau électrique à condition de le stabiliser. Parson (2), Dietert et Hasler (3) ont étudié et réalisé des montages qui assurent une stabilité telle que le flux lumineux ne varie pas de plus de 0,2 o/o, quand la tension du secteur varie de 10 o/o. Cette stabilité est nécessaire dans les travaux de photométrie de précision.

## BIBLIOGRAPHIE

*Ouvrages.*

1. SAWYER (R. A.). — Experimental spectroscopy. Ed. Chapman, 1945. London.
2. HARRISON (G. R.), LORD (R. C.), LOOFBROUROW (J. R.). — Practical spectroscopy. Ed. Prentice Hall, New-York, 1948.

*Articles.*

1. SANDERSON (J. L.), CALDECOURT (V. J.). — *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **34**, 116 (1944).
2. PARSON (S. L.). — *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **32**, 153 (1942).
3. DIETERT (H. W.), HASLER (M. F.). — *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **33**, 45 (1943).

## CHAPITRE VII

# RÉCEPTEURS. LA PLAQUE PHOTOGRAPHIQUE

### 1. GÉNÉRALITÉS SUR LES PROPRIÉTÉS DE LA PLAQUE PHOTOGRAPHIQUE

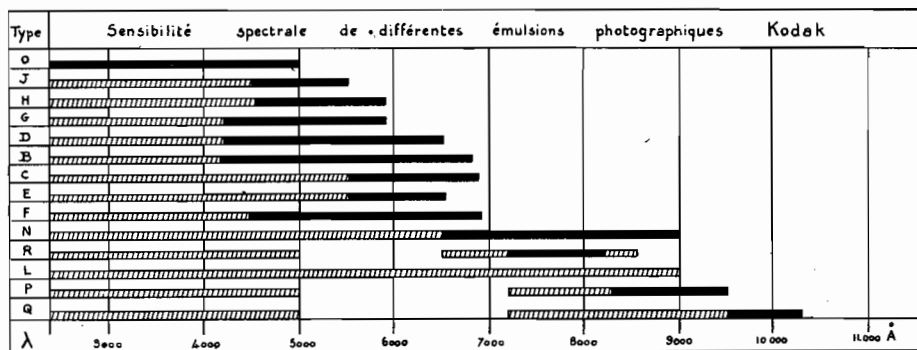
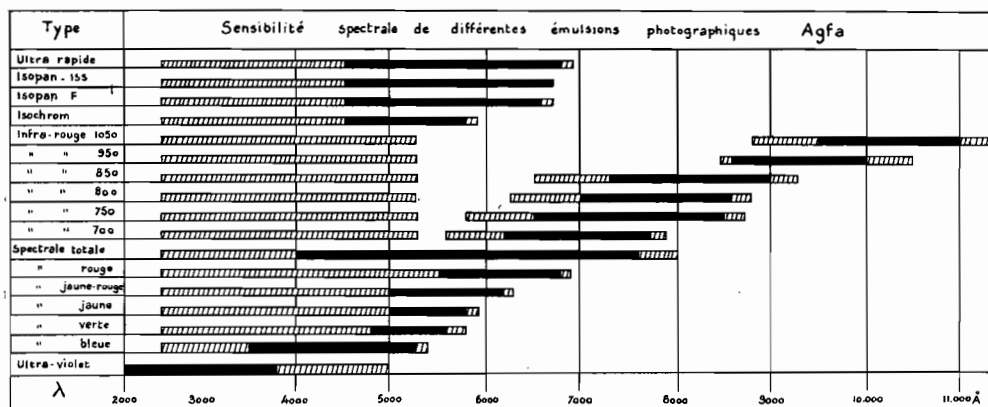
L'enregistrement et la photométrie d'une radiation, à l'aide de la plaque photographique, sont basés sur la propriété des halosels d'argent, en suspension dans la gélatine, de réagir sous l'action de la lumière. Le résultat de cette action se traduit, après le développement de la couche sensible, par un noircissement qui est dû à un dépôt d'argent métallique. Il est fonction de la longueur d'onde, de l'intensité du rayon lumineux incident et du temps d'exposition ainsi que des conditions de développement. La sensibilité des émulsions photographiques aux différentes longueurs d'onde

est une propriété qui dépend de la nature du composé photosensible et des substances ajoutées pour sensibiliser ces émulsions. Elle est limitée du côté des courtes longueurs d'onde par l'absorption de la gélatine, qui commence à 4 000 Å pour être très sensible à 2 500 Å et pratiquement totale à partir de 2 000 Å. Du côté des grandes longueurs d'onde la limite se situe vers 5 000 Å. Grâce aux sensibilisateurs chromatiques, qui sont généralement des colorants organiques, cette limite peut être poussée jusqu'à 12 000 Å.

Les tableaux VII-1 et VII-2 présentent les sensibilités de quelques émulsions photographiques. Les parties

hachurées indiquent le domaine de sensibilité totale, les parties noircies celui de la sensibilité maximum. A l'aide de ces données il est possible de choisir les plaques qui couvrent le domaine à étudier.

La mesure du noircissement se fait à l'aide d'un microphotomètre. Dans cet appareil, on fait traverser la plaque à



TABLEAUX VII-1 et VII-2.

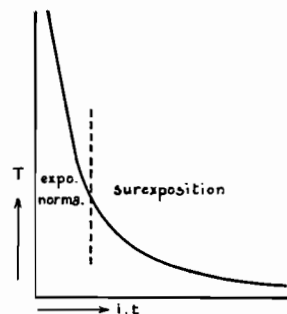


Fig. VII-1. — Variation de la transparence d'une plaque photographique avec la lumination.

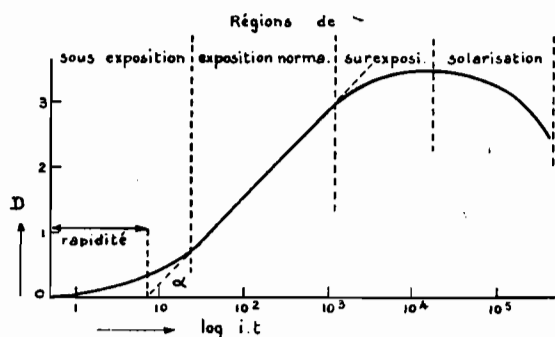


FIG. VII-2. — Variation de la densité avec le logarithme de la lumination.

étudier par un faisceau lumineux provenant d'une source de lumière constante, et on mesure le flux sortant de cette plaque. Soient  $F_0$  et  $F$  les flux lumineux qui sortent respectivement d'une partie non impressionnée et de la partie noircie d'une même plaque photographique. Le noircissement est caractérisé par l'une ou l'autre des deux quantités :

$$D = \log \frac{F_0}{F} \quad \text{ou} \quad T = \frac{F}{F_0} \quad \left( D = \log \frac{1}{T} \right)$$

$D$  s'appelle la *densité* et  $T$  la *transparence* de la plaque noircie. Ce sont des caractéristiques intrinsèques de la plaque : elles ne dépendent pas de la source lumineuse qui sert à les mesurer.  $T$  est compris entre 0 et 1 ;  $D$  est un nombre positif qui dépasse rarement 3.

Pour le cas des faibles noircissements il est préférable d'utiliser la transparence ; pour les noircissements moyens ou forts l'expression sous forme de densité donne des résultats plus précis. La caractéristique du noircissement peut être représentée, d'après Hurter et Driffield (1) par la courbe de noircissement (fig. VII-2), qui relie la densité à la quantité de lumière (ou lumination, ou éclairage) représentée par le produit  $i.t$ ,  $i$  étant exprimé en lumen/m<sup>2</sup> et  $t$  en seconde. La variation de la transparence en fonction de l'éclairage est exprimée par la courbe de la fig. VII-1. La région d'exposition normale est déterminée par la partie rectiligne de la courbe, elle fournit les mesures les plus précises et correspond généralement à une variation d'intensité, ou latitude, de 1 à 6. Pratiquement il est possible d'élargir ce domaine en travaillant sur le début des parties ascendante et descendante de la courbe, ce qui donne une latitude de 1 à 10. La pente de la partie rectiligne caractérise le contraste  $\gamma$  de l'émulsion et s'appelle le « facteur de contraste » :

$$\gamma = \tan \alpha.$$

On voit que l'étendue de la région d'exposition normale varie en raison inverse du contraste ; d'autre part la précision des mesures est d'autant plus faible que le facteur de contraste est plus réduit. Ce facteur est fonction de la longueur d'onde. Pour une même émulsion

sensible sa valeur diminue vers l'ultra-violet et augmente vers les grandes longueurs d'onde. Le  $\gamma$  varie, pour une même couche sensible avec la nature du révélateur, le temps d'action et la température des bains.

Une autre caractéristique de la plaque photographique est la rapidité et la granulation. Celle-ci varie proportionnellement à la rapidité. Elle est influencée aussi par les conditions de développement : nature du révélateur, temps et température de travail.

Les graphiques et tableaux qui suivent présentent différentes propriétés intéressant les mesures d'intensité par photographie. La fig. VII-3 montre la variation du facteur de contraste pour des émulsions de rapidité différente. Le tableau VII-3 résume les caractéristiques de ces émulsions, d'après Hormann et Schopper (2).

TABLEAU VII-3

| Emulsions →        | Ultra-rapide | Rapide | Dure | Extra-dure |
|--------------------|--------------|--------|------|------------|
| Caractéristiques ↓ |              |        |      |            |
| Rapidité relative  | 5            | 2,5    | 1    | 0,2        |
| $\gamma$ . . . . . | 1,2          | 1,2    | 2,6  | 3,8        |
| Granulation . .    | 19           | 20     | 13   | 8          |

Les propriétés des émulsions contenues dans le tableau VII-2 sont présentées dans le tableau VII-4. La granulation est remplacée ici par le pouvoir séparateur.

Dans ces deux tableaux la rapidité relative caractérise la région spectrale pour laquelle la sensibilité est maximum (partie noircie des tableaux VII-1 et VII-2).

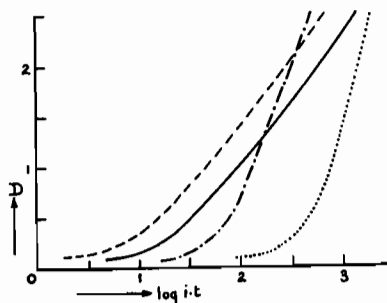


FIG. VII-3. — Variation de la densité et du contraste de plaques Agfa « spectral bleu » avec la lumination (d'après HÖRMANN et SCHOPPER (2)).

---- ultra-rapide ; ——— rapide ; -.-.- dure ; ..... extra-dure.  
Révélateur métol-hydroquinone, 5 mn à 18°C.

TABLEAU VII-4

| Type d'émulsion | Rapidité relative à différentes intensités |         |            | $\gamma$ | Pouvoir séparateur exprimé en nombre de traits par mm |
|-----------------|--------------------------------------------|---------|------------|----------|-------------------------------------------------------|
|                 | 20 lux                                     | 0,1 lux | 0,0001 lux |          |                                                       |
| O . . .         | 250                                        | 1 200   | 550        | 2,5      | 45                                                    |
| I . . .         | 900                                        | 1 100   | 300        | 2,0      | 30                                                    |
| II . . .        | 200                                        | 250     | 100        | 3,4      | 50                                                    |
| III . . .       | 150                                        | 100     | 40         | 4,6      | 70                                                    |
| IV . . .        | 50                                         | 50      | 30         | 5,5      | 85                                                    |
| V . . .         | 0,4                                        | 0,3     | —          | 6,0      | 170                                                   |

## 2. DÉVELOPPEMENT ET PRÉCAUTIONS A PRENDRE

L'influence du révélateur sur une émulsion Agfa est résumée dans le graphique suivant (fig. VII-4) emprunté aux mêmes auteurs.

Parmi les causes qui peuvent affecter l'évolution normale du développement nous citerons l'influence des produits usés, l'effet Eberhardt et l'effet Kostinsky. Dans le premier cas on obtient, sur une plaque exposée d'une manière uniforme et développée dans un bain faiblement agité, des noircissements irréguliers, surtout dans les régions marginales. L'effet est dû à l'action des produits usés du révélateur, provenant d'une plage, sur la région voisine d'une même plaque, pendant le développement. L'effet Eberhardt se manifeste surtout sur les noircissements des plages étroites telles que les raies spectrales. Il est toujours dû à l'action des produits usés du révélateur, qui diffusent de l'intérieur de ces plages vers les régions de faible noircissement et réciproquement pour le révélateur neuf qui provient des régions plus claires. Ce phénomène est mis en évidence par la photométrie du noircissement correspondant à une raie homogène (fig. VII-5).

L'effet Kostinsky se manifeste surtout dans le cas de

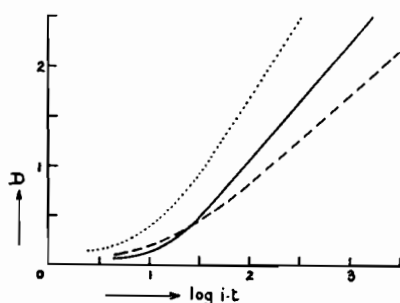


FIG. VII-4. — Influence de la nature du révélateur.

—, révélateur au métol-hydroquinone (5 mn à 18°C) ;  
 ---, révélateur au rodinal (6 mn à 18°C) ;  
 ..... révélateur Agfa 1 (5 mn à 18°C).

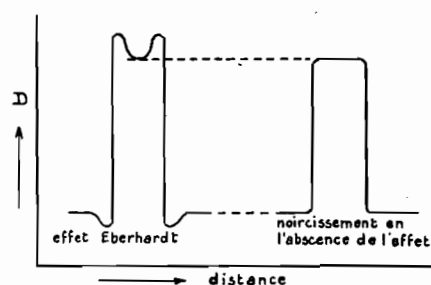


FIG. VII-5. — Effet Eberhardt.

plages très rapprochées, par exemple deux raies voisines. Il est dû à la même action des produits usés du révélateur, qui agit d'une manière dissymétrique dans l'espace étroit délimité par les raies. Cet effet détermine un accroissement apparent de la distance entre les raies.

Pour atténuer ces irrégularités il est indispensable d'éloigner aussi vite que possible les produits usés du révélateur, pendant le développement. En pratique il suffit de balayer légèrement la surface sensible de la plaque photographique avec un large pinceau à poils très doux, pendant toute la durée du développement. Les irrégularités des marges sont évitées quand on travaille sur la plage située à environ 10 mm des bords.

Hasler (3) a étudié le comportement d'une émulsion orthochromatique, utilisée pour la photométrie spectrale quantitative, en fonction du temps de développement. Les résultats, qui confirment les observations précédentes, sont présentés dans le graphique de la fig. VII-6. L'ordonnée porte les transparences de la

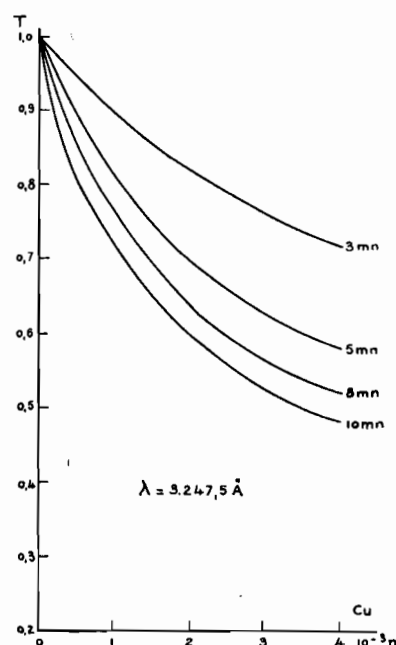


FIG. VII-6. — Influence de la durée du développement (émulsion orthochromatique, révélateur rodinal 1/20, à 18°C).

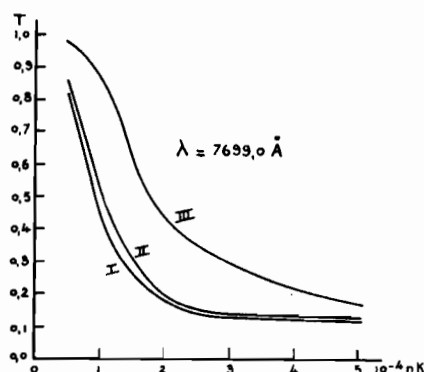


Fig. VII-7. — Influence de KBr sur le contraste d'une émulsion infra-rouge Agfa 750, développée 5 mn à 18°C, pour l'émission du K ( $\lambda = 7\,699,0\text{ Å}$ ).

I, révélateur Rodinal 1/20 sans KBr ; II, révélateur Rodinal 1/20 avec 10 gouttes d'une solution de KBr à 10 o/o ; III, révélateur Rodinal 1/20 avec 0,5 o/o de KBr.

plaque pour la raie 3 247,5 Å du cuivre et l'abscisse les concentrations correspondantes. L'influence du bromure de potassium sur le contraste d'une émulsion orthochromatique et infra-rouge est visible sur les graphiques des fig. VII-7 et VII-8, pour deux longueurs d'onde différentes :  $\lambda = 7\,699,0$  et  $4\,044,1\text{ Å}$ .

Nous utilisons comme révélateur le D 19 b de Kodak qui a la composition suivante :

|                                                    |                                |
|----------------------------------------------------|--------------------------------|
| Génol (méthol, rhodol, elon,                       |                                |
| sulfate de méthylpara-                             |                                |
| mino phénol) .....                                 | 2,2 g                          |
| Sulfite de soude cristallisé.                      | 144 »                          |
| Hydroquinone .....                                 | 8,8 »                          |
| Carbonate de soude cristal-                        |                                |
| lisé .....                                         | 130 »                          |
| Bromure de potassium ....                          | 4 »                            |
| Eau distillée, à $t^\circ \sim 50^\circ\text{C}$ . | q. s. p. 1 000 cm <sup>3</sup> |

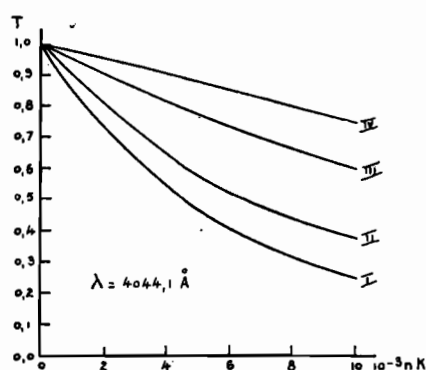


Fig. VII-8. — Influence de KBr sur le contraste d'une émulsion orthochromatique développée 5 mn à 18°C, pour l'émission du K ( $\lambda = 4\,044,1\text{ Å}$ ).

I, révélateur Rodinal 1/20 sans KBr ; II, révélateur Rodinal 1/20 avec 10 gouttes d'une solution de KBr à 10 o/o ; III, révélateur Rodinal 1/20 avec 0,2 o/o de KBr ; IV, révélateur Rodinal 1/20 avec 0,5 o/o de KBr.

ANALYSE SPECTRALE

et pour le fixage la formule :

|                                                    |                                |
|----------------------------------------------------|--------------------------------|
| Hyposulfite de soude .....                         | 250 g                          |
| Sulfite de soude anhydre ..                        | 10 g                           |
| Bisulfite de soude à 35° Bé.                       | 50 cm <sup>3</sup>             |
| Eau distillée à $t^\circ \sim 50^\circ\text{C}$ .. | q. s. p. 1 000 cm <sup>3</sup> |

Il est considéré comme usé lorsque le temps de fixage est devenu le double de celui du bain neuf.

### 3. RELATIONS ENTRE LA CONCENTRATION, L'INTENSITÉ ET LA TRANSPARENCE

#### 3.1. Principe.

Comme nous le verrons au Chapitre XV, l'intensité  $I$  d'une raie spectrale, excitée thermiquement, est fournie par la relation :

$$I \sim N \cdot A \cdot e^{-\Delta E/kT}$$

où  $N$  désigne le nombre de particules (atomes, molécules ou ions) du corps émetteur par unité de volume ;  $\Delta E$  la différence d'énergie entre l'état initial et l'état fondamental de la particule pour l'émission considérée (Cf. Chap. XII) ;  $A$  la probabilité de transition de l'état initial vers l'état final ;  $k$  la constante de Boltzmann (Cf. tableau XI-4) ;  $T$  la température absolue de la source d'excitation. Pour une raie donnée d'un élé-

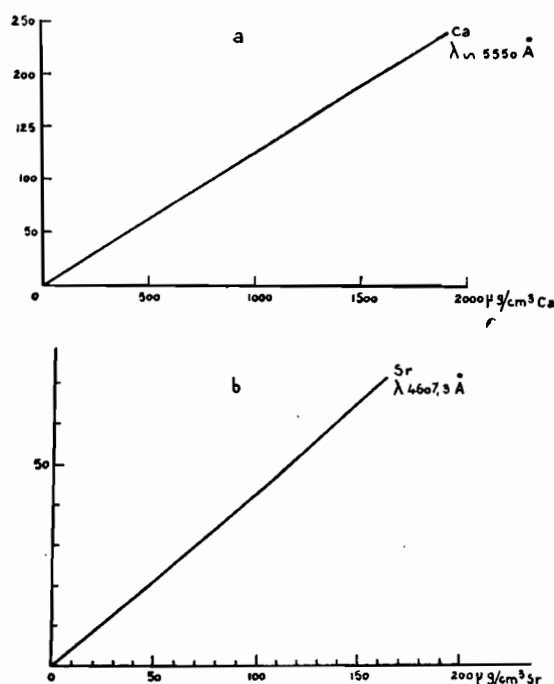


Fig. VII-9.

a, Intensité de la bande  $\lambda \sim 5\,550\text{ Å}$  émise par les sels de Ca, en fonction de la concentration en Ca.  
b, Intensité de la raie  $\lambda = 4\,607,3\text{ Å}$  de Sr en fonction de la concentration en Sr.

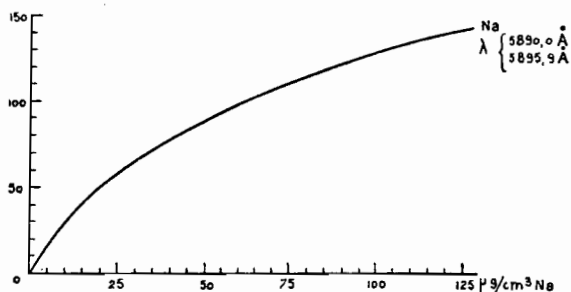


FIG. VII-10. — Intensité du doublet non résolu  $\lambda = 5890,0-95,9$  Å de Na en fonction de la concentration en Na, montrant l'influence de la réabsorption.

ment dans une source donnée, le terme  $A_e - \Delta E/kT$  est constant, et l'intensité de l'émission ne dépend que du nombre  $N$  des particules émettrices. Si l'introduction de l'élément à exciter se fait sous forme de solution, en maintenant le débit constant,  $I$  ne dépend, toutes choses égales d'ailleurs, que de la concentration de cette solution. Ce fait se vérifie expérimentalement, dans le cas de la flamme, par la mesure directe, à l'aide de photocellules ou de l'œil, des intensités d'une radiation donnée d'un élément, correspondant à des concentrations croissantes de cet élément : les graphiques *a* et *b* de la fig. VII-9 présentent ces mesures dans le cas de Ca et de Sr (4). Pour les émissions qui présentent le phénomène de réabsorption (Cf. Chapitre XII, § 5, p. 135), la relation est plus compliquée, comme l'indique la fig. VII-10 relative à l'émission du doublet de résonance de Na (4).

Lorsque ces rayonnements sont reçus sur une plaque photographique à la sortie du spectrographe, ils se traduisent après développement par un noircissement de la région irradiée : on obtient une plage (ou une raie) d'autant plus sombre que l'émission est plus intense, c'est-à-dire que  $N$  est plus grand, toutes choses égales d'ailleurs (en particulier la durée de pose). On mesure le noircissement de la plage (ou de la raie) au microphotomètre et on obtient sa transparence  $T = F_3/F_0$ , ou sa densité  $D = \log (F_0/F_3)$ , en désignant par  $F_3$  le flux lumineux à la sortie de la région impressionnée. En mesurant ainsi le noircissement d'une raie déterminée émise par un élément à diverses concentrations, on peut construire une courbe  $T$  ou  $D$  en fonction de la concentration  $C$  ou de  $\log C$ . Mais, en opérant ainsi, on risque de commettre une erreur due à l'émission propre de la flamme qui se superpose à la raie de l'élément.

### 32. Correction du fond de la flamme.

En effet, la flamme seule émet elle aussi un rayonnement (Cf. Chapitre XIII, p. 136) et la densité que l'on mesure correspond en réalité à la somme de l'intensité de la raie de l'élément considéré et de celle

de la flamme à cette longueur d'onde ; désignons-la par  $D_{r+f}$  :

$$D_{r+f} = \log \frac{F_0}{F_3}.$$

Soient  $F_1$  et  $F_2$  respectivement les flux lumineux qui sortiraient de la plage irradiée si la raie était seule et si le fond existait seul ; ils nous permettent de définir une densité correspondant à la raie seule :

$$D_r = \log \frac{F_0}{F_1},$$

et une densité correspondant au fond seul :

$$D_f = \log \frac{F_0}{F_2}.$$

Pour tenir compte du fond, Lundegårdh admet implicitement que les densités sont additives et écrit :

$$D_r = D_{r+f} - D_f,$$

ce qui donne :

$$\log \frac{F_0}{F_1} = \log \frac{F_0}{F_3} - \log \frac{F_0}{F_2} = \log \frac{F_2}{F_3}$$

d'où :

$$\frac{F_0}{F_1} = \frac{F_2}{F_3}.$$

La transparence  $T$  de la raie étant, par définition :  $T = F_1/F_0$ , on a finalement :

$$T = \frac{F_3}{F_2}.$$

Les valeurs relatives de  $F_2$  et  $F_3$  sont mesurées, à l'aide du microphotomètre, par les déviations du galvanomètre. La mesure de  $F_3$  (raie + fond) ne présente pas de difficultés de principe, encore qu'elle puisse être techniquement délicate si la raie est très fine. Comme il n'est pas possible de mesurer le noircissement du fond seul à l'endroit de la raie, on se contente d'une mesure dans son voisinage. Pour cela, on choisit une plage qui n'est pas influencée par la diffusion de la raie à l'étude ou par l'inhomogénéité du fond. Lundegårdh recommande pour quelques éléments les positions approximatives indiquées dans le tableau VII-5.

TABLEAU VII-5

| Élément      | Raie de mesure en Å | Position du fond en Å  |
|--------------|---------------------|------------------------|
| Mg . . . . . | 2 852,1             | ~ 2 848                |
| Fe . . . . . | 3 441,0             | ~ 3 430                |
| Fe . . . . . | 3 719,9             | { entre ces deux raies |
| Fe . . . . . | 3 734,9             |                        |
| Mn . . . . . | 4 030,8             | ~ 4 014                |
| K . . . . .  | 4 044,2-47,2        | ~ 4 061                |
| Ca . . . . . | 4 226,7             | ~ 4 206                |

Le rapport  $F_3/F_2 = (F_3/F_0)/(F_2/F_0) =$   

$$\frac{\text{transparence de la raie + fond}}{\text{transparence du fond}}$$

constitue la base des mesures en spectrographie quantitative de flamme.

Cependant, il faut bien reconnaître que, dans son principe, cette méthode est incorrecte, du fait que la courbe liant la densité à l'intensité (fig. VII-2) n'est pas rectiligne dès l'origine des coordonnées. La méthode correcte, indiquée par N. H. Nachtrieb, consisterait à construire la courbe d'étalonnage de la plaque (courbe analogue à celle de la fig. VII-2, en portant les intensités en abscisse), et à lire les intensités  $I_r$ ,  $I_f$ ,  $I_{r+f}$  correspondant aux densités  $D_r$ ,  $D_f$ ,  $D_{r+f}$ ; on a alors, en toute rigueur :

$$I_r = I_{r+f} - I_f$$

et non :

$$D_r = D_{r+f} - D_f$$

Cette méthode, parfaitement rigoureuse, a cependant de graves inconvénients pratiques. Elle suppose d'abord que l'on a construit la courbe d'étalonnage de la plaque, car il faut le faire pour chaque plaque (deux plaques n'ont jamais des caractéristiques semblables; ne serait-ce que parce qu'il est absolument impossible de les développer dans des conditions rigoureusement identiques); cela nécessite une complication du montage expérimental, augmente le nombre d'opérations à effectuer et, en fin de compte, ralentit l'obtention du résultat. D'autre part, si l'on veut doser plusieurs éléments en même temps, il faut construire la courbe d'étalonnage pour chacune des longueurs d'onde des raies de dosage. Ces inconvénients ne sont

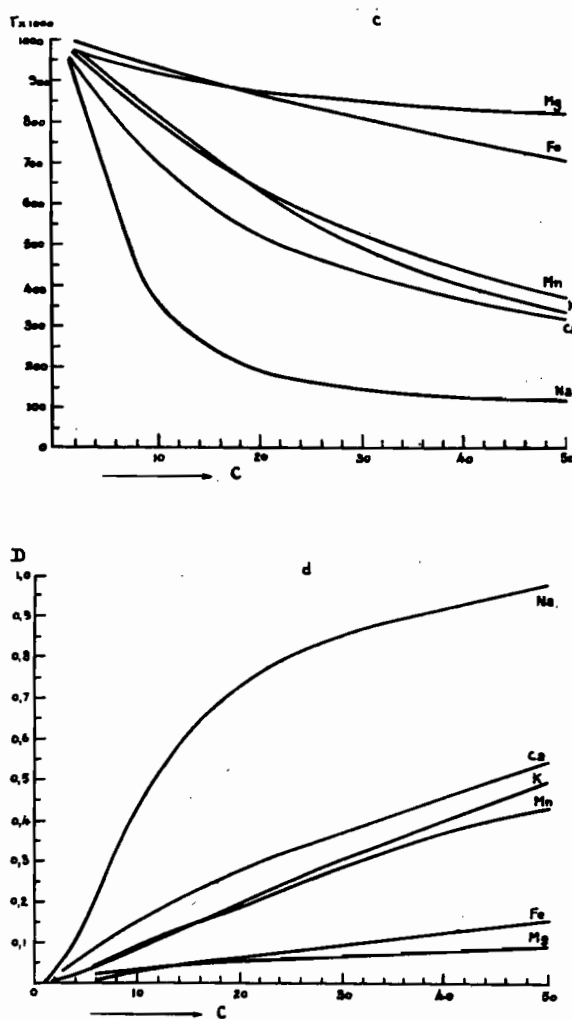
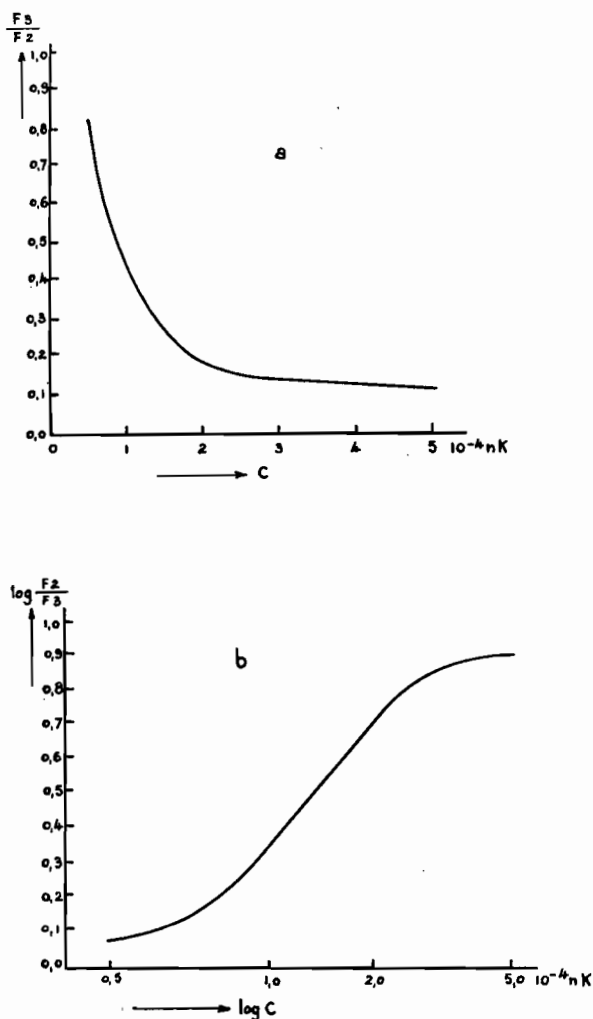


FIG. VII-11.

a et b, variation de la transparence (a) et de la densité (b) en fonction de la concentration en K pour la raie  $\lambda 7664,9 \text{ \AA}$  (d'après HASLER (3)).  
 c et d, variation de la transparence (c) et de la densité (d) en fonction de la concentration, exprimée en milliéquivalent l pour divers éléments et les longueurs d'onde du tableau VII-6 (d'après SCHUFFELEN).

pratiquement pas compensés par un accroissement notable de la précision, car, en spectrographie de flamme, le fond est généralement faible et varie peu d'un spectre à l'autre. Pratiquement on n'utilise que la méthode de correction de Lundegårdh. Dans le cas où l'on voudrait une grande précision, le mieux consiste à recourir à la méthode de l'étalon interne (voir ci-dessous).

L'aspect des courbes de noircissement, en fonction de la concentration  $C$  de l'élément émetteur, introduit dans la flamme à débit constant et pour un intervalle constant de temps d'exposition, est présenté par la fig. VII-11 a, pour la transparence et VII-11 b pour la densité correspondant à la raie  $\gamma$  664,9 Å du potas-

TABLEAU VII-6

| Elément      | Emission $\lambda$<br>(en Å) | Concentration<br>en m. e. q./litre |
|--------------|------------------------------|------------------------------------|
| Na . . . . . | 5 896                        | 0,01                               |
| K . . . . .  | 4 047                        | 0,1                                |
| Ca . . . . . | 4 227                        | 0,01                               |
| Mn . . . . . | 4 031                        | 0,01                               |
| Mg . . . . . | 2 852                        | 0,2                                |
| Fe . . . . . | 3 860                        | 0,1                                |

sium. Les graphiques c et d (fig. VII-11) présentent d'après Schuffelen (7) ces courbes pour les éléments qui figurent dans le tableau VII-6.

Il est possible d'exprimer le noircissement en fonction de la concentration et du logarithme de la transparence. Dans ce cas la courbe prend la forme indiquée dans la fig. VII-12.

Pour la région rectiligne de ces courbes, l'interpolation peut aussi être faite par un calcul simple :

$$C_x = C_2 - \left[ \frac{(T_x - T_2)(C_2 - C_1)}{T_1 - T_2} \right]$$

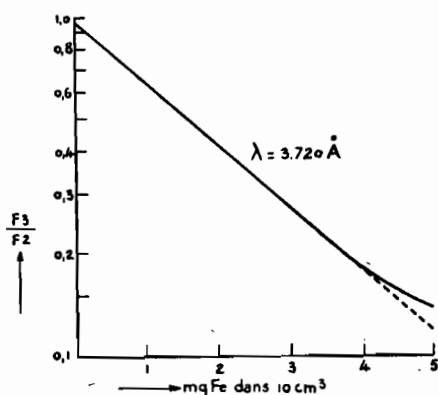


FIG. VII-12. — Variation de la transparence (échelle logarithmique) en fonction de la concentration (d'après CHOLAK et HUBBARD (6)).

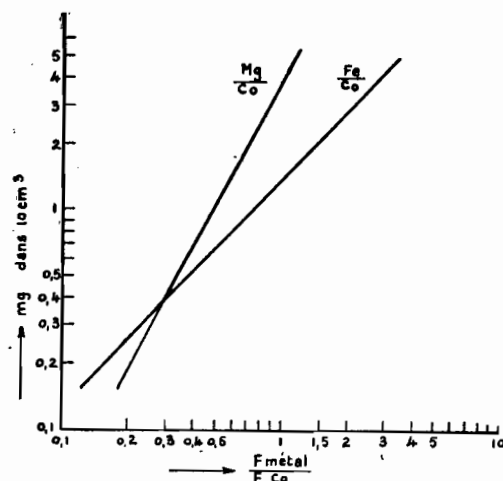


FIG. VII-13. — Méthode de l'étalon interne avec Co comme élément de référence (d'après CHOLAK et HUBBARD).

où :

$C_x$  est la concentration inconnue,

$C_1$  est la concentration inférieure de la partie rectiligne,

$C_2$  est la concentration supérieure de la partie rectiligne,

$T_1$  est la transparence pour  $C_1$ ,

$T_2$  est la transparence pour  $C_2$ ,

$T_x$  est la transparence pour  $C_x$ .

Si l'on utilise une courbe du type de la fig. VII-11 b, c'est-à-dire  $D$  en fonction de  $\log C$ , on remplacera, dans l'expression ci-dessus, les concentrations par leur logarithme et les transparences par les densités.

### 33. Méthode de l'étalon interne.

Par la mesure du rapport  $F_3/F_2$ , il est possible de réduire considérablement l'influence des fluctuations de la flamme et celle des bandes, émises par les éléments présents dans la solution à analyser, qui se superposent à la raie à mesurer. Cette correction ne peut s'appliquer, bien entendu, que dans la région où apparaît le fond de la flamme, c'est-à-dire jusqu'à environ 5 000 Å. Pour les raies qui se trouvent en dehors de cette région, cette correction peut se faire à l'aide d'une raie émise par un élément introduit en quantité constante dans la solution à analyser. C'est le principe de l'étalon interne. Il a été employé par Gouy (8) dans le but de vérifier la constance des conditions d'excitation de sa flamme, mais l'application courante de ce procédé a été proposée par Gerlach (5). L'emploi de l'étalon interne permet d'éliminer non seulement les fluctuations de la flamme mais aussi les variations dans l'alimentation de la source. Lunde-

gärddh utilise comme élément de référence Cu, Co, Cr, Li, qui naturellement ne doivent pas se trouver initialement dans la solution à analyser, et dont les émissions se trouvent à proximité immédiate de la raie à mesurer. Le noircissement de cette raie est alors exprimé, par définition, par le rapport des déviations du galvanomètre pour la raie et pour l'étalon interne.

Lorsque l'émission de l'élément témoin se trouve à une certaine distance de la raie à mesurer, le procédé de correction est plus compliqué. Dans ce cas, Lundegärddh propose de construire séparément les courbes de transparence pour la raie et pour l'émission de l'étalon interne. Sur cette dernière courbe on détermine les variations de chaque émission de l'élément étalon, ajouté en quantité constante aux solutions à analyser, et avec cette valeur on corrige les valeurs obtenues pour l'élément dosé. Dans tous les cas l'élément qui est destiné à servir d'étalon interne doit être choisi parmi ceux qui présentent aux variations des conditions d'excitation une sensibilité identique à celle des éléments à doser.

Cholak et Hubbard (6) recommandent la technique de l'étalon interne et prennent le cobalt comme élément de référence. Pour les émissions situées dans le domaine de 2 850 à 3 600 Å, ils choisissent la raie Co 3 405,1 Å et pour le domaine de 3 600 à 4 607 Å, la raie Co 3 873,1 Å. La courbe d'étalonnage est constituée en mettant en abscisse le  $\log \frac{F_{\text{métal}}}{F_{\text{cobalt}}}$  et en ordonnée le logarithme de la concentration en métal exprimée en mg/10 cm<sup>3</sup> (fig. VII-13).

## BIBLIOGRAPHIE

## Ouvrages.

1. ORNSTEIN (L. S.), MOLL (W. J.), BURGER (H. C.). — Objective Spektralphotometrie. Ed. F. Vieweg, Braunschweig, 1932.
2. CLERE (L. P.). — Structure et propriétés des couches photographiques. Ed. Revue d'optique théorique et instrumentale, Paris, 1939 ; La technique photographique, 3<sup>e</sup> éd., 1942. Ed. Revue d'optique théorique et instrumentale.
3. VAUCOULEURS (G.). — Éléments théoriques et pratiques de photographie scientifique. Ed. Revue d'optique théorique et instrumentale, Paris, 1946.
4. SCHÖNTAG (A.). — Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse. Thèse. Techn. Hochschule München, 1936 (distribuée par les Ét. R. Fuess, Berlin-Steglitz).
5. NACHTRIEB (N. H.). — Principles and practice of spectrochemical analysis. Ed. McGraw-Hill Book Co, New-York, 1950.

## Articles.

1. HURTER (F.), DRIFFIELD (V. C.). — Journ. Soc. Chem. Ind., 9, 455 (1890).
- FERGUSON (W. B.). — The photographic Researchs of F. Hunter and V. Driffeld. Royal Photographic Society, 1920, London.
2. HÖRMANN (H.), SCHOPPER (E.). — Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung Agfa, 6, 108-134 (1939).
3. HASLER (A.). — Thèse, 1940. Université de Zürich. Ed. Keller et Hofmann, Brugg.
4. GRIGOROVICI (R.), MAVRODINEANU (R.). — Bull. Soc. Roumaine de Phys., 45, n° 82, 33-56 (1944).
5. GERLACH (W.), SCHWEITZER (E.). — Die chemische Emissionsspektral-analyse. Ed. Voss, Leipzig, 1930.
6. CHOLAK (J.), HUBBARD (D.). — Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, n° 12, 728-734 (1944).
7. SCHUFFELEN (A. C.). — Thèse. Université d'Utrecht, 1940, Ed. Veenman et Zonen, Wageningen, Hollande.
8. GOUY (A.). — C. R. Acad. Sci., 85, 70 (1877).

## CHAPITRE VIII

# CONSTITUTION ET MANIPULATION DU DISPOSITIF D'EXCITATION

### I. PRISE DES SPECTRES

#### 11. Flamme air-acétylène.

Dans les chapitres précédents nous avons fait la description et l'analyse des différents éléments qui entrent dans la composition de la source d'excitation. A l'aide de ces données et en assemblant ces éléments, il est possible de réaliser cette source. Les photographies *a* et *b* de la figure VIII-1 représentent l'installation complète de la flamme air-acétylène, alimentée par le pulvérisateur interne. Sa position peut être observée à l'aide de l'écran *E*, sur lequel la lentille *L* projette l'image agrandie. Le raccord élastique et le support ajustable *s*, permettent de rectifier l'emplacement de la flamme et de la ramener à sa position initiale.

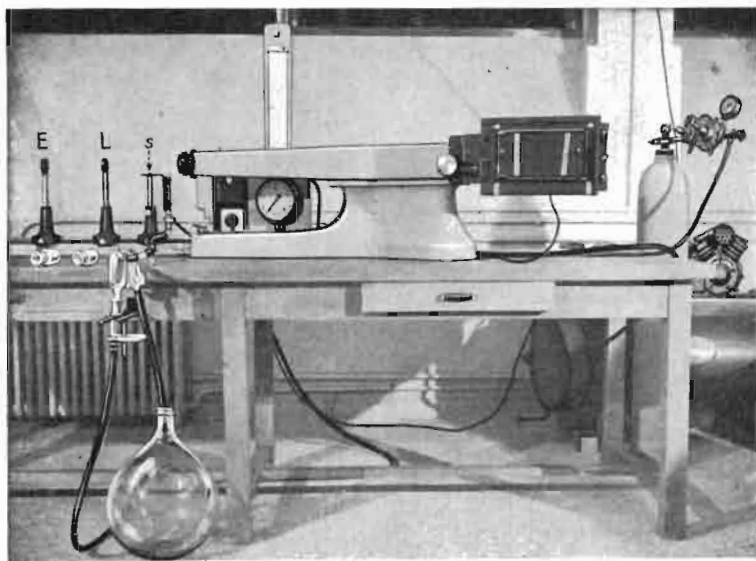


FIG. VIII-1 a. — Installation complète de spectrophotométrie de flamme (air-acétylène) avec pulvérisateur interne.

On distingue, entre le socle et le tube collimateur du spectrographe, le manomètre (cadran circulaire) pour l'air comprimé, et au-dessus, le tube du manomètre pour l'acétylène. Entre la fente du spectrographe et le support réglable *s*, on voit le brûleur relié au pulvérisateur par le raccord de la fig. V-24.

Pour la mise en marche de l'appareil ainsi constitué on procède de la façon suivante :

1° La résistance du brûleur est branchée, et après avoir attendu le temps nécessaire à l'établissement du régime constant, environ 15 mn et 50°C,

2° On ouvre le robinet du récipient à air comprimé et à l'aide du mano-détendeur, la pression indiquée par le manomètre correspondant est réglée à 2,5 kg/cm<sup>2</sup>.

3° On procède de la même manière pour l'acétylène en réglant sa pression, contrôlée par le manomètre, à environ 25 cm d'eau.

4° La flamme est allumée à l'extrémité du brûleur.

5° Les pressions du combustible et du comburant sont ensuite ajustées pour obtenir la flamme normale indiquée dans la fig. I-9 b, p. 16.

6° Après 10 à 15 mn de marche à vide, on vérifie les pressions et on les ajuste, au besoin, à l'aide des robinets à pointeau, aux pressions établies précédemment.

7° La position de la flamme est contrôlée et corrigée, si nécessaire, par rapport à son image projetée sur l'écran *E*.

8° Le pulvérisateur et son récipient sont débranchés après ouverture du robinet.

9° Le volume de liquide nécessaire à son fonctionnement est ajouté dans le récipient (15 cm<sup>3</sup>) et le tout est remis en place.

Entre les opérations 5° et 6° on charge le châssis du spectrographe et on le place dans le porte-châssis de l'appareil. La fente est ouverte à 60  $\mu$ , par exemple, et limitée en hauteur à un peu moins de 2 mm. On ferme l'obturateur et on ouvre le volet du châssis.

10° Après 60 sec de fonctionnement on ouvre l'obturateur et on expose exactement 60 sec, à 1/5 de sec près.

11° A l'aide du tambour, on déplace le châssis de deux divisions, ce qui correspond à 2 nm et on procède à une nouvelle prise de spectre pour la même solution.

Pour enregistrer l'émission de la solution suivante :

12° On déplace le châssis de 2 divisions.

13° On ouvre le robinet et on retire le récipient avec le pulvérisateur.

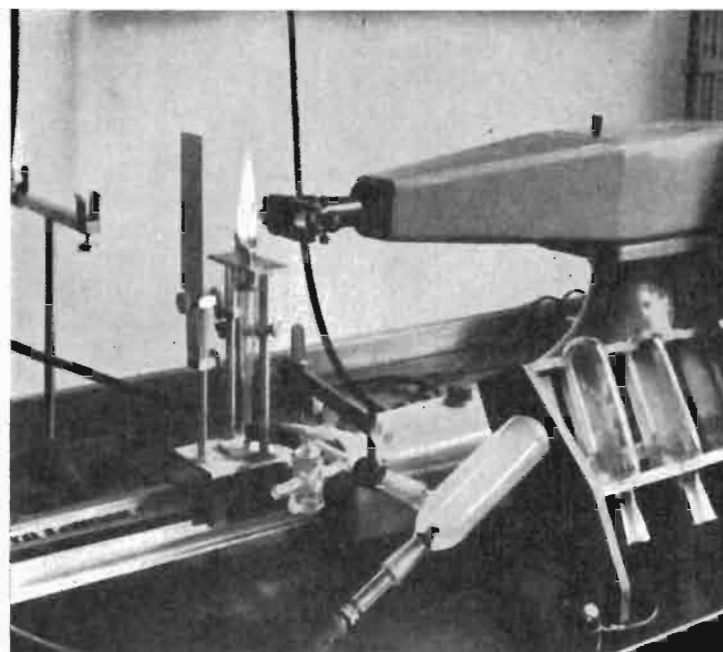
14° Celui-ci est lavé avec la nouvelle solution et adapté à un récipient propre et sec, dans lequel on ajoute 15 cm<sup>3</sup> de cette solution.

15° Le tout est remis en place et après 60 sec de fonctionnement, on passe à la prise de spectre en double comme précédemment.

Dans le cas du pulvérisateur externe les opérations 8°, 9°, 13°, 14° et 15°, ne sont plus nécessaires. Pour le mettre en fonctionnement il suffit de placer le récipient qui contient la solution à pulvériser sous le tube d'alimentation. Celui-ci doit être lavé après chaque changement avec la nouvelle solution à analyser.

## 12. Flamme oxy-acétylénique.

La flamme oxy-acétylénique se monte de la même manière que la flamme air-acétylène alimentée par le pulvérisateur externe, et dans ce cas il est nécessaire d'assurer une bonne étanchéité de l'installation (pour détecter et localiser les fuites on se sert d'une solution aqueuse de savon). Aux manœuvres précédentes s'ajoute la manipulation du robinet qui permet de vider le récipient de pulvérisation, après chaque changement de solution. Pour la mise en marche on ouvre toujours en premier l'oxygène et ensuite l'acétylène, pour arrêter, on ferme toujours d'abord l'acétylène et ensuite l'oxygène. On évite ainsi les retours de flamme qui, dans ce cas, peuvent provoquer la détonation du mélange combustible. La flamme n'est allumée qu'après avoir constaté, à l'aide du manomètre à mercure, que la pression dans le récipient de pulvérisation et par suite dans le brûleur, est à la valeur normale de fonctionnement, c'est-à-dire entre ~ 100 et 150 g/cm<sup>2</sup> ce qui correspond à 75-100 mm de Hg. En même temps on contrôle le robinet pour l'évacuation du récipient où l'on provoque une chute de pression, limitée par le capillaire à environ 60 g/cm<sup>2</sup> ou encore 44 mm de Hg. C'est une valeur limite en dessous de laquelle un retour de flamme est possible. Pour allumer la flamme, il est indiqué de se servir d'un instrument ayant une longueur suffisante, de 15 à 20 cm, pour protéger la main contre la chaleur dégagée par la flamme (Il convient de noter ici que la manipulation de la flamme oxygène-acétylène demande une attention particulière et qu'il est nécessaire de prendre des mesures de protection. Nous recommandons l'emploi d'un écran transparent, incas-



(A. HUGER, constructeur).

FIG. VIII-1 b. — Détails de la liaison entre le pulvérisateur (interne) et le brûleur.

On distingue nettement le robinet à ouvrir pour le changement de solution.

sable et incombustible placé entre l'appareil et l'opérateur. Celui-ci doit être à son tour protégé par une visière confectionnée dans le même matériel et qui couvre toute la figure).

En procédant de cette manière on enregistre sur la même plaque les émissions en double des solutions standards et des solutions inconnues.

Pour arrêter le fonctionnement de l'appareil, on commence toujours par fermer la bouteille d'acétylène et le détendeur correspondant. Une fois la flamme éteinte on ferme le comburant et on débranche le chauffage du brûleur. Il est recommandé de laver le pulvérisateur et le brûleur à l'eau distillée à la fin de l'opération.

## 2. DÉVELOPPEMENT DES PLAQUES

Ces opérations étant faites et le volet du châssis refermé, on transporte celui-ci dans la chambre noire pour le développement de la plaque.

On opère ainsi :

Pour chaque plaque on utilise du révélateur neuf, placé dans une première cuvette de verre, porcelaine ou résine organique de dimensions supérieures à celles

du cliché. Pour les plaques  $9 \times 12$  nous utilisons des récipients  $13 \times 18$ . Une deuxième cuvette de mêmes dimensions reçoit le fixateur. L'opération a lieu dans l'obscurité totale et à  $18^{\circ}\text{C}$ . La plaque est sortie avec soin du châssis sans toucher à la surface sensible. Elle est immergée dans l'eau pendant 30 sec et ensuite dans le révélateur ajouté en quantité suffisante pour la recouvrir. Pendant toute la durée de l'opération — 5 mn — la surface de la plaque est balayée dans tous les sens avec un pinceau à poils très doux. Elle est sortie ensuite du bain, tenue par les bords, lavée pendant 15 sec et posée dans le bain de fixage à  $18^{\circ}\text{C}$ . Il est recommandé de fixer la plaque pendant un temps double de celui nécessaire à la dissolution totale du sel d'argent non impressionné. La plaque fixée est lavée en position verticale, dans un courant d'eau à  $16^{\circ}\text{--}20^{\circ}\text{C}$ , pendant une heure. Si la température de l'eau est inférieure à  $16^{\circ}\text{C}$  ou supérieure à  $20^{\circ}\text{C}$ , on lave le cliché dans un récipient où l'eau à  $18^{\circ}\text{C}$  est changée toutes les 10 mn pendant une heure. L'opération est terminée par un dernier lavage à l'eau distillée, précédé d'un nettoyage rigoureux du dos de la plaque (côté verre) à l'aide d'un tampon de coton mouillé avec de l'eau distillée. Le cliché est ensuite séché à la température de la chambre, en position verticale, dans un endroit sec, à l'abri du soleil et de la poussière.

### 3. MESURE DES NOIRCISSEMENTS

Pour mesurer la transparence (ou la densité) des raies, on place la plaque dans le microphotomètre et on la règle de façon que les raies soient parallèles à la fente de l'appareil. On vérifie la mise au point de la projection, et on règle la déviation du galvanomètre à peu près au maximum (450 divisions sur une échelle de 500 divisions, par exemple), pour la région du fond de la plaque à proximité de la raie à mesurer. Avant de commencer les mesures on attend environ 15 mn pour la mise en régime de l'appareil. On procède ensuite aux mesures en déterminant le minimum de déviation du galvanomètre pour la raie et pour le fond. A l'aide de ces mesures, on construit les courbes dont il a été question au Chap. VII et sur lesquelles on interpole les transparences (ou les densités) pour les solutions analysées.

Comme la précision de ces mesures dépend surtout de la constance de la source lumineuse du microphotomètre, il est indispensable de pouvoir la vérifier à tout moment. Il suffit pour cela de remplacer la plaque photographique par un écran gris dont on a mesuré la transmission avant de commencer l'examen des plaques et dans les mêmes conditions de réglage de l'appareil. Si le fonctionnement est normal, on doit trouver chaque fois la même déviation du galvanomètre.

## CHAPITRE IX

# INTERFÉRENCES DANS L'ÉMISSION DE LA FLAMME

### 1. PRÉCISION DES MESURES

Une des qualités qui déterminent la valeur d'une méthode d'analyse quantitative est la précision. Lundegårdh et de nombreux autres chercheurs ont étudié les possibilités de la flamme et leurs résultats sont résumés dans le tableau IX-1. Il montre l'erreur moyenne (en o/o) que l'on peut faire dans le dosage d'un élément en solution.

### 2. INFLUENCE DES VARIATIONS DE PRESSION DES GAZ

#### 21. Air.

La variation de la pression de l'air a une répercussion sur l'intensité d'émission de la flamme, comme l'indiquent les courbes de la fig. IX-1. Des résultats

TABLEAU IX-1

| Éléments<br>Auteurs | Erreur moyenne (en o/o) |                    |                           |     |                    |                    |                    |                    |                    |                    | Observations |                                   |                               |
|---------------------|-------------------------|--------------------|---------------------------|-----|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------|-----------------------------------|-------------------------------|
|                     | Li<br>λ<br>6 708 Å      | Na<br>λ<br>5 890 Å | K<br>λ<br>4 044 Å 7 699 Å |     | Ca<br>λ<br>4 227 Å | Sr<br>λ<br>4 607 Å | Ba<br>λ<br>5 535 Å | Mn<br>λ<br>4 033 Å | Mg<br>λ<br>2 852 Å | Cu<br>λ<br>3 247 Å |              | Fe<br>λ<br>3 860 Å                |                               |
| Lundegårdh          |                         |                    | de 5 à 7 au maximum       |     |                    |                    |                    |                    |                    |                    |              |                                   | erreur moyenne sur une mesure |
| Hasler (1)          | 4,2                     | 3,8                | 3,1                       | 4,4 | 3,8                | 3,4                | 3,8                | 4,5                | 6,3                | —                  | —            | erreur moyenne sur trois mesures  |                               |
| Schuffelen (2)      | —                       | ~ 5                | ~ 5                       | —   | ~ 5                | —                  | —                  | ~ 5                | ~ 10               | —                  | —            | erreur moyenne sur deux mesures   |                               |
| Mitchell (3)        | —                       | —                  | —                         | —   | —                  | —                  | —                  | 4,5                | —                  | —                  | —            | erreur moyenne sur deux mesures   |                               |
| Cholak (4)          | —                       | 2,95               | 3,2                       | —   | 5,3                | 3,1                | —                  | 3,4                | 8,7                | 4,6                | 3,1          | erreur moyenne sur une mesure<br> |                               |

L'émission de la flamme peut être modifiée au cours d'une analyse par de nombreux facteurs. Leurs interventions multiples et simultanées se traduisent toujours par un seul résultat final qui est l'augmentation de l'erreur. Dans ce qui suit, nous essayerons de signaler et d'examiner séparément ces facteurs ainsi que leur action.

semblables obtenus par Hasler, sont résumés dans le tableau IX-2.

On remarque la même influence sur l'émission du Ca et du Sr, qui diffèrent des autres éléments examinés. Les variations dans la pression de l'air provoquent des modifications des conditions de pulvérisation et de combustion : quantité de brouillard, tem-

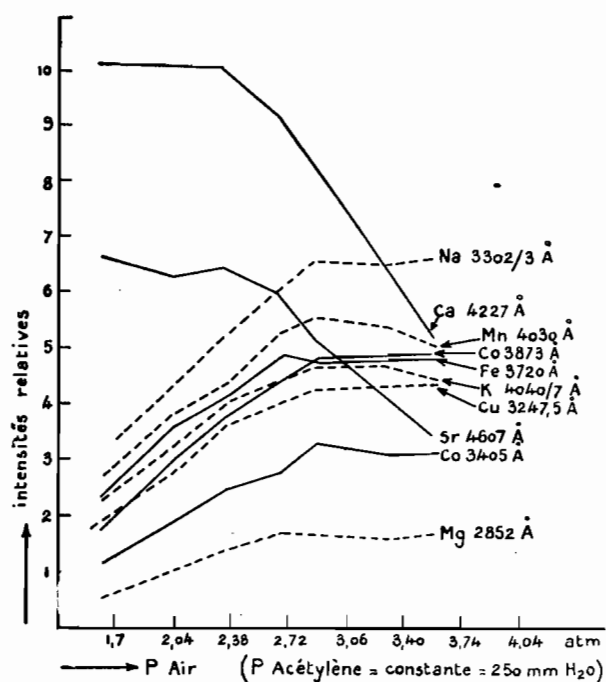


TABLEAU IX-2

| Pression     |                                    | Éléments<br>en concentrations relatives<br>(100 o/o à 5 atm) |       |       |       |       |
|--------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| air<br>(atm) | acétylène<br>(mm H <sub>2</sub> O) | Na                                                           | K     | Sr    | Cu    | Mn    |
| 4            | 250                                | 84,8                                                         | 89,8  | 120,5 | 82,3  | 87,3  |
| 5            | 250                                | 100,0                                                        | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 6            | 250                                | 113,0                                                        | 118,0 | 75,0  | 129,0 | 109,0 |

pérature et dimensions de la flamme, vitesse de passage du brouillard à travers la flamme. Le rendement du pulvérisateur exprimé en mg de brouillard par litre d'air, en fonction de la pression d'alimentation est

FIG. IX-1. — Influence de la pression d'air sur diverses émissions (d'après CHOLAK et HUBBARD (4)).

TABLEAU IX-3

| Distance<br>au-dessus<br>du cône bleu<br>en mm | Éléments<br>Concentrations relatives = 100 o/o pour la position du dard à 5 mm en dessous de la fente |                                              |             |                                                  |                                                   |                                               |                                                  |                                                  |                                               |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                                                | Na<br>$n/10\ 000$<br>$\lambda = 5\ 890\ \text{Å}$                                                     | K<br>$n/500$<br>$\lambda = 4\ 044\ \text{Å}$ |             | Ca<br>$n/5\ 000$<br>$\lambda = 4\ 227\ \text{Å}$ | Sr<br>$n/10\ 000$<br>$\lambda = 4\ 607\ \text{Å}$ | Ba<br>$n/200$<br>$\lambda = 5\ 535\ \text{Å}$ | Mn<br>$n/5\ 000$<br>$\lambda = 4\ 033\ \text{Å}$ | Cu<br>$n/1\ 000$<br>$\lambda = 3\ 247\ \text{Å}$ | Fe<br>$n/200$<br>$\lambda = 3\ 720\ \text{Å}$ |
|                                                |                                                                                                       | $n/10\ 000$                                  | $n/10\ 000$ |                                                  |                                                   |                                               |                                                  |                                                  |                                               |
| 1,5                                            | 91                                                                                                    | 95                                           | 146         | 155                                              | 134                                               | 128                                           | 100                                              | 95                                               | 100                                           |
| 3,0                                            | 96                                                                                                    | 103                                          | 118         | 115                                              | 114                                               | 112                                           | 102                                              | 98                                               | 106                                           |
| 5,0                                            | 100                                                                                                   | 100                                          | 100         | 100                                              | 100                                               | 100                                           | 100                                              | 100                                              | 100                                           |
| 7,5                                            | 100                                                                                                   | 98                                           | 87          | 80                                               | 89                                                | 85                                            | 100                                              | 109                                              | 98                                            |
| 10,0                                           | 96                                                                                                    | 93                                           | 80          | 62                                               | 84                                                | 76                                            | 98                                               | 103                                              | 90                                            |
| 15,0                                           | 96                                                                                                    | 90                                           | 67          | 50                                               | 80                                                | 66                                            | 96                                               | 98                                               | 86                                            |
| Position optimum<br>en mm . . .                | 7 et 7,5                                                                                              | 3                                            | 1,5         | 1,5                                              | 1,5                                               | 1,5                                           | 1,5 ; 3 et 5                                     | 5 et 7,5                                         | 3                                             |
| Influence de la<br>position . . .              | faible                                                                                                | faible                                       | forte       | très forte                                       | forte                                             | forte                                         | très faible                                      | faible                                           | faible                                        |

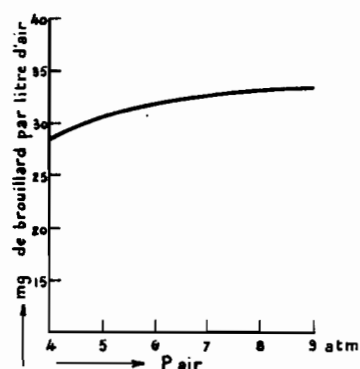


FIG. IX-2. — Influence de la pression de l'air sur la quantité de brouillard pulvérisé par litre d'air (d'après SCHUFFELEN (2)).

résumé, d'après Schuffelen, par le graphique ci-dessus (fig. IX-2). A ces pressions correspondent des vitesses de propagation de la veine d'air supérieures à la vitesse du son. Dans le cas des pulvérisateurs qui fonctionnent sous des pressions inférieures à une atmosphère (régime infra-onique) la variation du rendement en fonction de la variation de pression doit être plus sensible.

Une augmentation de la pression de l'air se traduit, sur la forme de la flamme, par un raccourcissement du dard (fig. IX-3) qui est suivi par une descente de la zone de haute température. Cette variation provoque une variation des conditions d'excitation ainsi que le montrent les mesures de Hasler présentées dans le tableau IX-3.

Ce tableau montre la variation de la concentration relative de l'élément considéré, notée 100 o/o pour la position 5 mm, en fonction de la position du dard au-

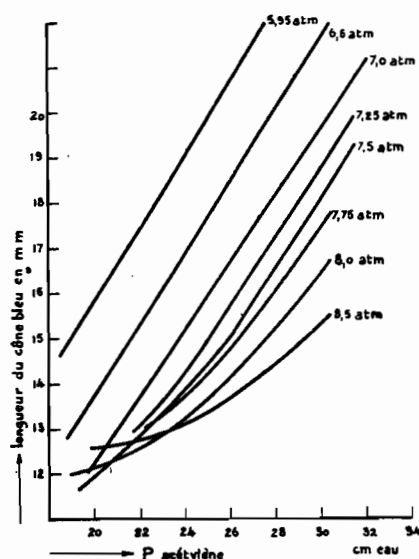


FIG. IX-3. — Variation de la longueur du dard avec la pression d'acétylène, pour diverses pressions d'air (d'après SCHUFFELEN (2)).

dessous de la fente du spectrographe. Dans ce cas les pressions de l'air et de l'acétylène sont maintenues constantes pendant les mesures. Ca, Sr et Ba sont particulièrement sensibles, ce qui permet d'expliquer les différences notées dans la fig. IX-1. Pour obtenir le maximum de sensibilité dans le dosage de ces éléments, il est donc nécessaire de placer la flamme de façon que le dard soit tangent à l'angle solide du spectrographe. Dans ce cas on doit s'attendre à une augmentation de l'erreur d'analyse, provoquée par les oscillations de la flamme, qui sont plus sensibles au niveau du cône bleu. Les mesures de Hasler (tableau IX-4) confirment cette observation.

TABLEAU IX-4

Variations de l'erreur de dosage du K pour différentes positions du dard.

| Distance au-dessus du dard en mm | Erreur o/o |
|----------------------------------|------------|
| 1,5                              | 1,75       |
| 3                                | 1,40       |
| 5                                | 1,25       |
| 7,5                              | 1,27       |
| 10                               | 1,33       |

## 22. Acétylène.

Cette variation provoque des variations importantes des températures (voir Chap. I, § 63, p. 20) en même temps qu'une modification de la forme de la flamme. Contrairement au cas de l'air examiné précédemment, une augmentation de pression produit ici un allongement du dard (fig. IX-3) et un déplacement de la région chaude vers le haut. L'effet sur l'émission des cations doit être opposé à celui constaté dans le cas de l'air (fig. IX-1) surtout pour Ca, Sr, Ba (fig. IX-4).

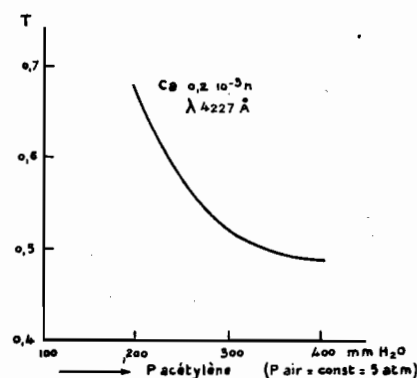


FIG. IX-4. — Variation de la transparence de l'enregistrement de la raie  $\lambda = 4227 \text{ \AA}$  de Ca ( $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ N}$ ) avec la pression d'acétylène (d'après HASLER (1)).

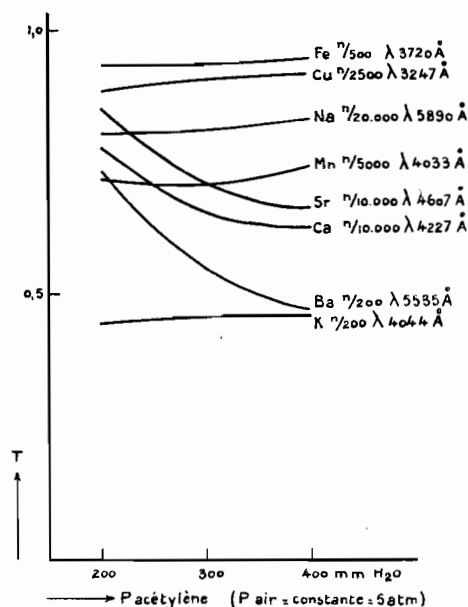


Fig. IX-5. — Variation de la transparence de l'enregistrement de quelques émissions, avec la pression d'acétylène, le dard étant maintenu à 5 mm au-dessous du bas de la fente.

En maintenant le haut du dard à 5 mm au-dessous du bas de la fente du spectrographe et la pression de l'air à 5 atm, l'effet de la variation de la pression de l'acétylène sur l'émission de quelques éléments est représentée dans la fig. IX-5. Il pourrait être attribué à la variation de la température de la flamme, à laquelle Ca, Sr, Ba paraissent plus sensibles, mais pour confirmer une telle hypothèse il serait nécessaire de disposer de mesures parallèles de températures.

### 3. INTERFÉRENCES DUES A LA PULVÉRISATION

Le pulvérisateur peut donner lieu à des interférences qui ont pour origine la variation de la tension superficielle. Bien entendu, il est admis que les orifices de l'appareil sont rigoureusement propres et que leur diamètre ne varie pas au cours des mesures.

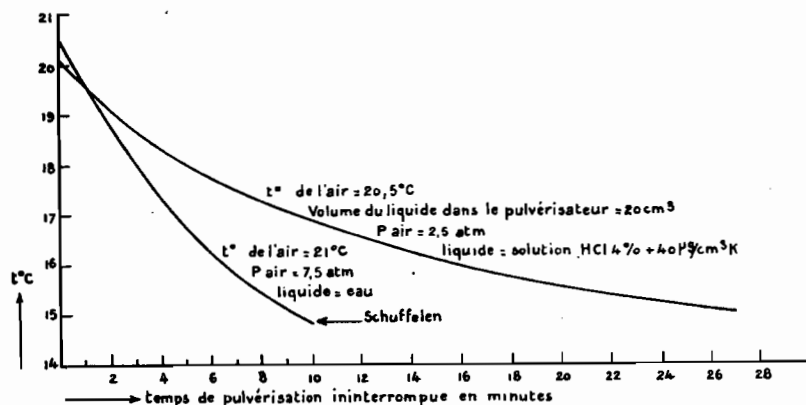


Fig. IX-6. — Variation de la température avec la durée de la pulvérisation.

La variation de la tension superficielle peut être provoquée soit par une variation de la température du liquide pulvérisé soit par une variation de la composition des solutions. Dans le cas du pulvérisateur interne, où la même solution traverse le pulvérisateur en circuit fermé, la température joue un rôle important, car elle varie pendant l'atomisation. La détente de l'air à la sortie du pulvérisateur produit un abaissement de température qui est d'autant plus important que la vitesse (pression) du gaz est plus grande, comme l'indiquent les mesures de la fig. IX-6. A cette variation correspond une variation de la tension superficielle (fig. IX-7).

Des mesures du rendement du pulvérisateur, en fonction de la température, ont donné les résultats suivants :

| Température de pulvérisation (°C) | mg de brouillard par litre d'air |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| 13                                | 12,5                             |
| 17,5                              | 15                               |

pour une solution de HCl 4 o/o + 40 g/cm³ de K.

Pour la radiation de la flamme, nous avons constaté par photométrie photoélectrique directe que, dans le cas du potassium par exemple, par addition de 20 o/o d'alcool éthylique (ce qui diminue la tension super-

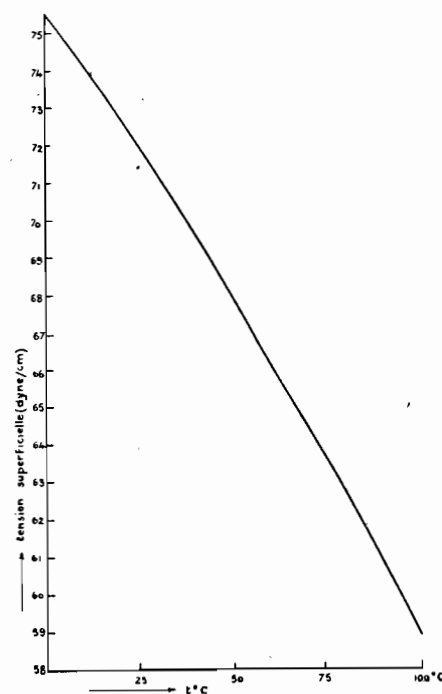


Fig. IX-7. — Variation de la tension superficielle de l'eau avec la température.

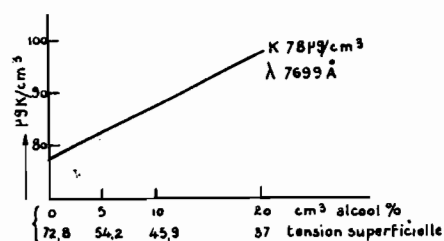


FIG. IX-8. — Variation de l'intensité d'émission pour la même solution de K ( $78 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) exprimée en  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ , en fonction de la teneur en alcool éthylique.

ficielle de 72,8 à 37 dyne/cm), on obtient un accroissement de 25 o/o de l'intensité de la raie  $\lambda 7699 \text{ Å}$  (fig. IX-8).

Les mesures de Bills, Mac Donald, Niedermeier et Schwartz (5), concernant l'interférence provoquée par une variation de la tension superficielle sur l'émission de Na et K, confirment nos observations.

Les courbes suivantes (fig. IX-9 et IX-10) expriment la variation de la tension superficielle pour quelques solutions aqueuses de composés minéraux et organiques, en fonction de la concentration.

On voit que les acides et l'ammoniaque abaissent la

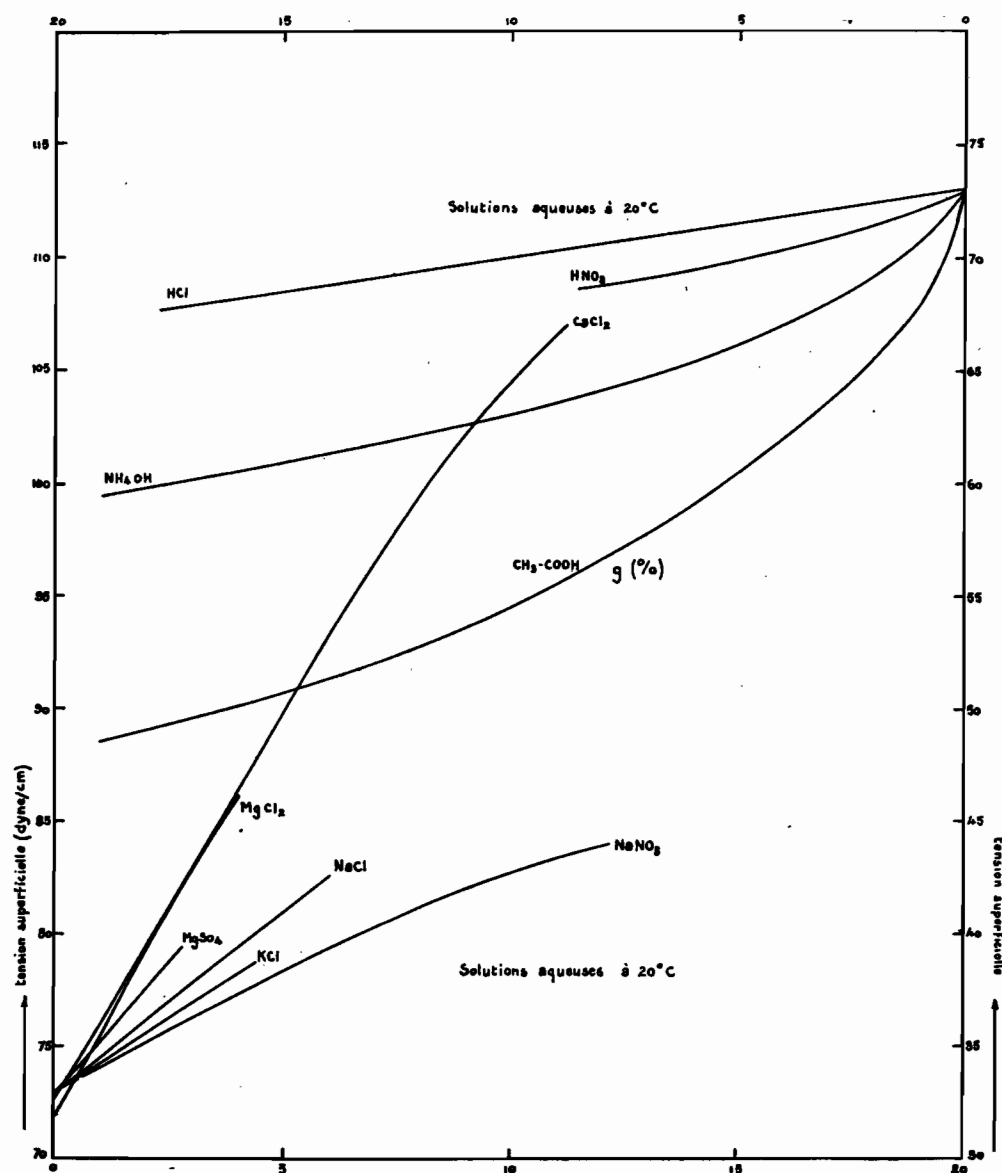


FIG. IX-9. — Tension superficielle de quelques solutions aqueuses.  
Solutions salines : échelles en bas (mol.g. o/o) et à gauche.  
Solutions acides (et  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) : échelles en haut (mol.g. o/o) et à droite  
(pour  $\text{CH}_3-\text{COOH}$ , les abscisses représentent des grammes o/o).

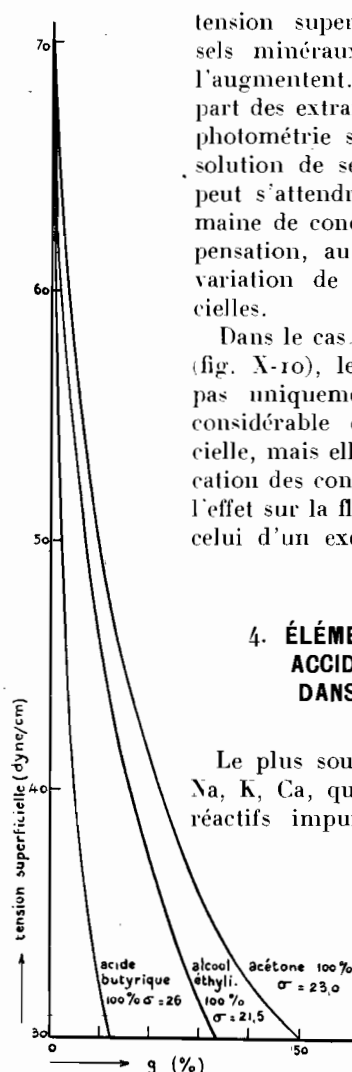


FIG. IX-10. — Tension superficielle de quelques solutions aqueuses de corps organiques.

tension superficielle tandis que les sels minéraux en solution aqueuse l'augmentent. Étant donné que la plupart des extraits analysés par spectrophotométrie sont constitués par une solution de sels en milieu acide, on peut s'attendre, pour un certain domaine de concentrations, à une compensation, au moins partielle, de la variation de leurs tensions superficielles.

Dans le cas des solvants organiques (fig. X-10), leur action ne se limite pas uniquement à un abaissement considérable de la tension superficielle, mais elle provoque une modification des conditions de combustion ; l'effet sur la flamme est comparable à celui d'un excès d'acétylène.

#### 4. ÉLÉMENTS INTRODUITS ACCIDENTELLEMENT DANS LA FLAMME

Le plus souvent ces éléments sont Na, K, Ca, qui peuvent provenir des réactifs impurs, des récipients, ou d'une atmosphère polluée. Bills, Mac Donald, Niermeier et Schwartz (5) signalent les difficultés qu'ils ont rencontrées pour doser Na, Ca, K, dans une atmosphère chargée de poussières, à la

suite d'une tem-  
pête (dans le Texas, U. S. A.), ou à proximité de la mer. Les poussières de savon et la fumée de tabac peuvent provoquer des erreurs de dosage, de même que le travail prolongé dans un laboratoire mal aéré. Les papiers-filtres qualitatifs (non lavés à l'acide chlorhydrique), les rodages constamment manipulés, le grattage des parois des récipients de verre avec des baguettes de verre, et les tubes neufs en caoutchouc, dont l'intérieur est généralement enduit de talc au moment de la fabrication, sont susceptibles d'introduire des quantités appréciables d'alcalins. Les mêmes erreurs peuvent être provoquées par l'emploi de récipients de verre neufs ; pour éviter ces erreurs, il est recommandé de laver ces récipients pendant plusieurs jours avec de l'eau distillée. Ces interférences peuvent être détectées et localisées par l'analyse des échantillons

« blancs » constitués par le solvant qui a subi tous les traitements appliqués aux solutions à analyser.

#### 5. INTERACTION DES CATIONS ET DES ANIONS

L'émission d'un métal excitable dans la flamme est, dans de larges limites, indépendante de l'anion auquel il est lié et des autres cations, excités ou non, qui peuvent se trouver dans la même solution. Ainsi les mesures de Gouy (9), sur le rayonnement d'une même quantité de Na et Li, introduite dans la flamme sous différentes combinaisons, montrent que l'intensité de l'émission, notée 1 pour le nitrate, est indépendante de l'anion (tableau IX-5).

TABLEAU IX-5

| Anion                  | Cation |       |
|------------------------|--------|-------|
|                        | Na     | Li    |
| Azotate . . . . .      | 1      | 1     |
| Sulfate acide. . . . . | 1,001  | 1,003 |
| Chlorure . . . . .     | 1,010  | 0,992 |
| Bromure . . . . .      | 0,991  | 1,008 |
| Iodure . . . . .       | 0,990  | 1,009 |
| Phosphate . . . . .    | 1,013  | 0,996 |
| Carbonate . . . . .    | 0,998  | 0,998 |
| Tartrate . . . . .     | 1,014  | 0,992 |

Les différences sont de l'ordre des erreurs expérimentales.

Dans certains cas et au delà de certaines limites de concentration, on a constaté des variations de cette émission, qui peuvent être attribuées à :

- 1° une variation de l'émission propre de la source ou du « fond de flamme » ;
- 2° une superposition de bandes sur les émissions de raies ;
- 3° une superposition de raies ;
- 4° des réactions dans la flamme.

Les troubles causés par la variation du fond de la flamme peuvent être éliminés en grande partie par les mesures de transmission ou de densité des noircissements, qui imposent des lectures de fond. Ces lectures constituent un élément important de correction. Les interférences signalées aux points 2 et 3 s'évitent par le choix judicieux de la largeur de fente et de la dispersion du spectrographe. Dans ces trois cas la connaissance des émissions de la flamme et celle des éléments excitables est indispensable. Dans ce but nous avons enregistré les spectres d'émission de la plupart des métaux excitables dans la flamme air-acétylène, et oxy-

gène-acétylène. A l'aide des reproductions des planches I à XI, qui figurent à la fin de l'ouvrage, il est possible d'imaginer un grand nombre de mélanges d'éléments qui peuvent se présenter à l'analyse et de choisir, par la suite, les meilleures conditions de travail. L'explication du mécanisme qui mène à ces émissions, et leur analyse sera donnée plus loin (Chap. XIV et XV).

### 6. INTERFÉRENCES DUES AUX RÉACTIONS DANS LA FLAMME

Le problème des réactions dans la flamme sera traité ultérieurement (Chap. XV, § 33). Nous donnons ici quelques indications sur leurs conséquences analytiques.

Les interférences provoquées à la suite de réactions dans la flamme se réduisent actuellement à trois exemples : l'action d'une grande quantité de NaCl, KCl, NaBr et NaF, sur l'émission d'une faible quantité de RbCl ou de CsCl, l'action de P et celle de Al sur l'émission de Ca, Sr, Ba.

Dans le premier cas, signalé par Borovick-Romanova (6) on observe une diminution sensible de l'émission du Rb, à la concentration de 0,001 0/0, provoquée par la présence de NaCl, NaBr et KCl, à la concentration de 0,1 à 4 0/0. Par contre NaF, dans le même ordre de concentrations, est sans effet. L'explication du phénomène a été donnée par Mandelstam (7). L'intensité d'émission du Rb est fonction du nombre d'atomes de Rb libres, fournis par la dissociation du sel RbCl. Pour une température donnée de la flamme on a :

$$\frac{P_{\text{Rb}} \times P_{\text{Cl}}}{P_{\text{RbCl}}} = K_p.$$

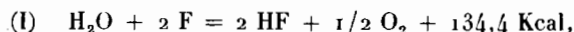
Le tableau IX-6 donne les valeurs de cette constante pour divers halogénures à 2 000°K (d'après Mandelstam).

La présence d'une grande quantité de NaCl, NaBr ou KCl, augmente considérablement la concentration en atomes de Cl ou Br qui agissent sur la dissociation du RbCl en ré-

TABLEAU IX-6

| Sel            | $K_p$               |
|----------------|---------------------|
| RbCl . . . . . | $6,3 \cdot 10^{-6}$ |
| RbBr . . . . . | $4,0 \cdot 10^{-5}$ |
| RbF . . . . .  | $4,0 \cdot 10^{-9}$ |
| NaCl . . . . . | $6,3 \cdot 10^{-6}$ |
| NaBr . . . . . | $1,1 \cdot 10^{-4}$ |
| NaF . . . . .  | $4,0 \cdot 10^{-9}$ |
| KCl . . . . .  | $2,5 \cdot 10^{-6}$ |

duisant la pression partielle et par suite l'intensité d'émission du Rb. Dans le cas du NaF, le fluor libéré par la dissociation du sel est fixé conformément à l'équation (I) par les molécules d'eau présentes dans la flamme, suivant la réaction :



qui réduit la concentration en atomes de fluor libres et annule son action sur la dissociation du RbCl.

Huldt a observé un phénomène analogue pour

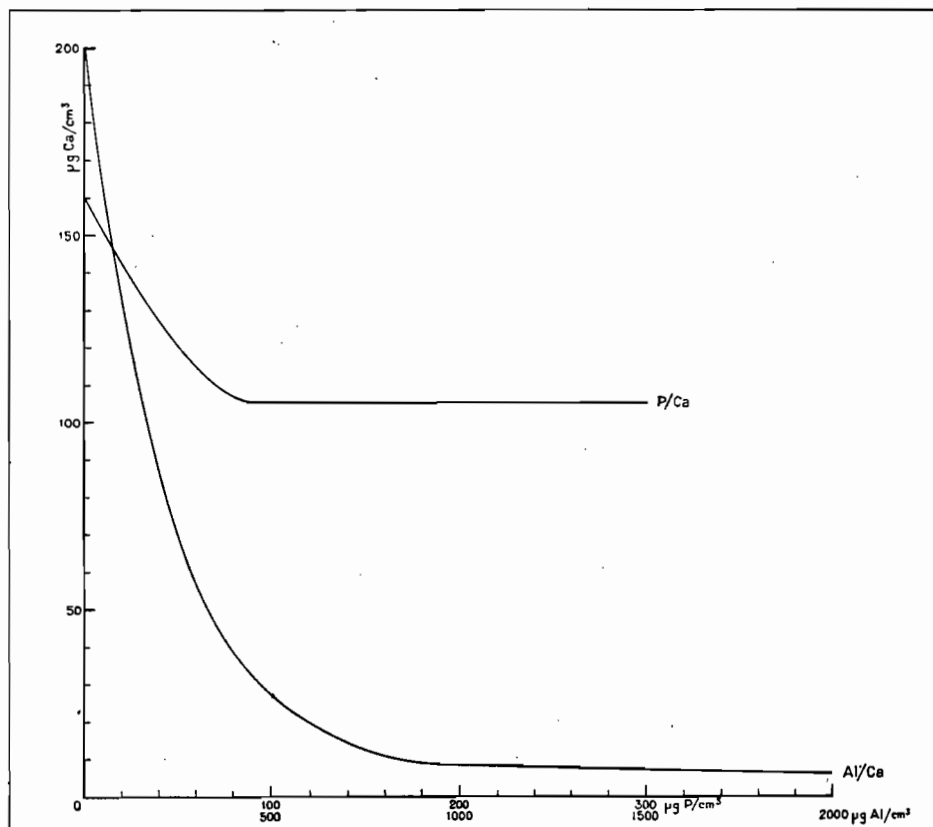


FIG. IX-11. — Influence de P et de Al sur l'émission de Ca.

l'émission de Cs en présence d'un grand excès de KCl. L'explication est identique.

L'action de l'acide phosphorique sur l'émission du Ca, Sr et Ba, a été signalée par Gouy (9). En comparant la radiation d'une même quantité de Ca et Sr sous différentes formes, il a constaté que les phosphates acides donnent des spectres sensiblement plus faibles que les chlorures, bromures, acétates ou nitrates. Nous avons étudié cette interférence à l'aide d'une solution de  $\text{CaCl}_2$ , de titre connu, à laquelle nous avons ajouté des quantités croissantes d'acide phosphorique. Les résultats sont rassemblés dans le graphique de la fig. IX-11 (courbe P/Ca). Il montre la variation de l'intensité d'émission, pour les bandes  $\text{CaO}$  à  $\lambda$  6 200 Å, émises par une série de 10 solutions, contenant chacune 160  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ . Elle est exprimée en  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  de Ca en fonction de la teneur en P. A partir d'une concentration donnée de P l'émission de Ca est constante et correspond à une quantité de 106  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  de Ca. On remarque le même phénomène sur la raie  $\lambda$  4 227 Å et sur les bandes vertes de la molécule  $\text{CaO}$  à  $\lambda$  5 550 Å. Cette réduction de l'intensité est probablement due à une diminution, dans la source d'excitation, du nombre d'atomes de Ca libres et de molécules  $\text{CaO}$ . Ils doivent, vraisemblablement, être fixés par les atomes de phosphore pour donner naissance à une nouvelle combinaison difficilement dissociable à la température de la flamme air-acétylène. Son émission n'a pu être mise en évidence et ce fait peut être attribué, soit à un potentiel d'excitation élevé que la flamme n'est pas capable de fournir, soit, dans le cas où une excitation a lieu, à une émission diffuse et difficile à observer ou se trouvant en dehors du domaine spectral étudié (2 000 à 9 500 Å).

Un phénomène semblable d'interférence, produite par l'aluminium sur l'émission du calcium, du strontium et probablement du baryum, a été observé par Mitchell et Robertson (10) et analysé systématiquement par Huldt (11). L'effet consiste en un affaiblissement de l'émission de Ca et Sr, provoqué par la présence de Al. Pour expliquer cette interaction, Huldt admet la formation, dans la flamme, d'une liaison Al-Ca, qui fixe les atomes libres de Ca. Nous nous sommes servis de cette interprétation pour expliquer l'interférence précédente Ca-P. La fig. IX-11 (courbe Al/Ca) présente le résultat de nos mesures, relatives à des doses croissantes d'Al sur une série de 10 solutions de Ca contenant chacune 200  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  de Ca. La variation d'intensité d'émission pour la bande  $\text{CaO}$  à  $\lambda$  6 200 Å est exprimée en  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  de Ca. Des résultats similaires ont été obtenus pour la bande  $\text{CaO}$  à  $\lambda$  5 550 Å et la raie  $\lambda$  4 227 Å. Huldt a essayé de détecter l'émission de la molécule Al-Ca formée, mais sans succès, comme dans le cas de Ca-P.

## 7. CONCLUSION

Les considérations précédentes concernant les différents facteurs susceptibles de modifier l'émission normale de la flamme, permettent de définir les conditions générales de travail qui assurent l'obtention des résultats les plus précis. Dans tous les cas il est indispensable de veiller à la constance des conditions de production de la flamme et à la position de ses différentes zones par rapport à la fente du spectrographe. Pour éviter, dans de larges limites, l'influence de la composition de la solution sur les éléments à doser et l'interaction de ces éléments, il est absolument nécessaire de donner aux solutions étalons une composition aussi rapprochée que possible de celles que l'on veut analyser. Dans le cas où le dosage des alcalino-terreux doit se faire en présence de Al ou de P, il est préférable de séparer chimiquement ces éléments avant l'analyse. Si cette opération n'est pas possible, il est alors indispensable d'ajouter, dans le cas du phosphore, à toutes les solutions une quantité de P suffisante pour se placer dans la partie horizontale de la courbe indiquée par le graphique de la fig. IX-11.

En même temps on doit s'assurer du fonctionnement correct de l'installation, par des vérifications à l'aide de solutions connues, et par des analyses chimiques.

## BIBLIOGRAPHIE

### Ouvrages.

1. LUNDEGÅRDH (H.). — Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, II<sup>e</sup> partie, 1934. Ed. Fischer, Iena.
2. HULDT (L.). — Eine spektroskopische Untersuchung des electrischen Lichtbogens und der Azetylen-Luftflamme. Thèse. Uppsala, 1948.

### Articles.

1. HASLER (A.). — Thèse, 1940. Université de Zürich. Ed. Keller et Hofmann, Brugg.
2. SCHUFFELEN (A. C.). — Thèse, 1940. Université d'Utrecht, Ed. Veenman, Wageningen.
3. MITCHELL (R.). — Journ. Soc. Chem. Industry, **60**, 95 (1941).
4. CHOLAK (J.), HUBBARD (D.). — Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **16**, n° 12, 728-734 (1944).
5. BILLS (C.), MAC DONALD (F.), NIEDERMEIER (W.), SCHWARTZ (M.). — Anal. Chem., **21**, n° 9, 1076 (1949).
6. BOROVIK-ROMANOVA (T. F.). — C. R. Acad. Sci., U. R. S. S., **21**, n° 7 (1938).
7. MANDELSTAM (S.). — C. R. Acad. Sci., U. R. S. S., **22**, n° 7, 403 (1939).
8. LUNDEGÅRDH (H.). — Lantbrukshögskolans annaler, **3**, 49-97 (1936).
9. GOUY (A.). — C. R. Acad. Sci., **85**, 70 (1877).
10. MITCHELL (R.), ROBERTSON (J.). — Journ. Soc. Chem. Ind., **55**, 269 (1936).
11. HULDT (L.). — Arkiv för matematik, astronomi och fysik, **33 A**, n° 5, 1-22 (1946).

## CHAPITRE X

# PHOTOMÉTRIE DIRECTE DES ÉMISSIONS DE LA FLAMME

### 1. COMPARAISON DE LA PHOTOMÉTRIE PHOTOGRAPHIQUE ET DE LA PHOTOMÉTRIE DIRECTE

Les plaques photographiques possèdent des propriétés qui justifient leur utilisation comme instruments de réception et de mesure des radiations. Les plus importantes de ces propriétés sont : l'intégration de l'énergie lumineuse, un domaine étendu de sensibilité spectrale, une grande sensibilité et l'enregistrement simultané des émissions. En même temps le négatif constitue un document permanent auquel il est possible de se reporter à tout moment. Parmi les défauts on compte : la longueur des opérations de développement et de mesure du noircissement et surtout le domaine étroit dans lequel la densité du noircissement est une fonction linéaire du logarithme de l'intensité lumineuse. L'écart des concentrations, qui peuvent être mesurées, est donc limité et, dans le cas où l'intensité d'émission d'un ou plusieurs éléments excités dans la flamme se trouve en dehors des limites, il est nécessaire de répéter l'enregistrement avec des solutions de concentration convenable. Tous ces défauts se traduisent par une perte de temps qui réduit une des qualités fondamentales de l'analyse spectrale : la rapidité.

Pour ne pas perdre cet avantage on a songé à remplacer la plaque photographique par des récepteurs capables de mesurer directement les radiations. Ce sont l'œil, les photo-éléments à couche d'arrêt, les photo-cellules à vide ou à gaz, et les photomultiplicateurs d'électrons. L'œil est un instrument de mesure subjective, dont la principale qualité est la sensibilité. Son domaine d'application est limité à une région spectrale assez étroite : environ  $\lambda = 4\,500$  à  $7\,000$  Å, pour laquelle il est sensible. De plus, l'œil est un instrument de zéro et ne peut être utilisé que pour des mesures par comparaison. Les instruments photosensibles traduisent une émission lumineuse en un courant électrique dont la grandeur est une fonction bien définie de l'intensité d'une radiation. Ils permettent des mesures objectives et

possèdent une sensibilité spectrale étendue grâce aux différentes couches sensibles. Mais leur sensibilité est nettement inférieure à celle de l'œil ou de la plaque photographique et leur emploi impose en général des dispositifs d'amplification. Un examen critique des instruments de photométrie appliqués aux flammes a été donné par Boon (1). Nous n'insisterons pas sur les nombreuses possibilités de mesures qu'offrent ces instruments et nous limiterons ce chapitre à la description sommaire d'un dispositif de photométrie subjective, appliqué au dosage de Na, Ca, Sr, et à la description d'une installation de mesure objective, appliquée au dosage de K, Na, Ca, Mn, Sr, Fe, Tl, Cu, Ag.

### 2. SPECTROPHOTOMÉTRIE SUBJECTIVE

Parmi les éléments excitables dans la flamme air-acétylène, qui émettent dans la région accessible à l'œil et qui jouent en même temps un rôle important dans les réactions biologiques, on compte Na, Ca, Sr. Pour

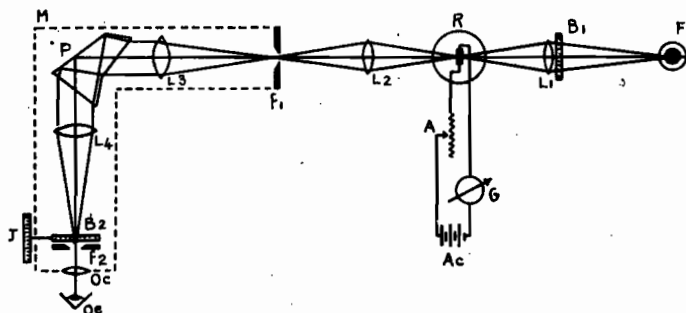


FIG. X-1. — Dispositif de photométrie subjective.

A, rhéostat à pas fin. — Ac, accumulateur. — B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, polariseurs. — F, flamme. — f<sub>1</sub>, f<sub>2</sub>, respectivement fentes d'entrée et de sortie du spectroscopie. — G, milliampermètre. — J, tambour gradué. — L<sub>1</sub>, lentille projetant la flamme sur le ruban de platine. — L<sub>2</sub>, lentille projetant le filament sur la fente d'entrée du spectroscopie. — L<sub>3</sub>, lentille collimatrice. — L<sub>4</sub>, objectif de chambre. — M, spectroscopie à déviation constante. — Oc, oculaire. — Oe, œil. — P, prisme de PELLIN-BROCA. — R, lampe à ruban de platine.

mesurer l'intensité des radiations de ces éléments, à l'aide de l'œil, il est nécessaire de disposer de deux plages lumineuses de même couleur, de dimensions convenables (quelques degrés), séparées par un trait aussi fin que possible. L'une de ces plages provient de l'élément à doser, l'autre provient de la source de référence. Un dispositif d'affaiblissement, placé sur le parcours de l'un ou des deux faisceaux lumineux, permet d'obtenir et de mesurer l'égalisation de la brillance des plages photométriques. Grigorovici et Mavrodineanu (2) ont réalisé un dispositif qui répond à ces conditions et s'inspire du pyromètre de Kurlbaum, Henning et Tingwaldt (voir fig. I-16 et 17, pp. 19 et 20). Il est constitué (fig. X-1) par un spectroscopie *M*, muni de deux fentes  $f_1$  et  $f_2$ , et d'un oculaire *Oc*, réglé sur la fente  $f_2$ . À l'aide de la lentille  $L_1$  on forme l'image de la flamme de Lundegårdh *F* sur le ruban de platine *R* d'une ampoule évacuée qui constitue la source de comparaison. La lentille  $L_2$  projette l'ensemble des images sur la fente  $f_1$  du spectroscopie. L'alimentation du filament *R* est assurée par un accumulateur *Ac*, de grande capacité et peut être réglée à l'aide d'une résistance variable à pas fin. La variation du courant, fixé à 2 A pour le ruban de platine utilisé et qui peut être mesuré à l'aide du milliampèremètre *G*, ne doit pas dépasser  $\pm 0,002$  A, c'est-à-dire 0,1 o/o.

Avec ce dispositif, on observe dans l'oculaire du spectroscopie l'image d'un spectre continu, provenant du ruban incandescent, entrecoupé par les raies du spectre discontinu excitées dans la flamme *F*. La fente  $f_2$  permet d'isoler la raie et la portion correspondante du spectre continu qui intéressent la mesure et qui peuvent être placées au milieu de l'oculaire par une rotation convenable du prisme *P*. La photométrie se fait à l'aide du filtre analyseur  $B_2$ , commandé par le tambour gradué *J*, qui permet d'égaliser la brillance de la raie, polarisée par le filtre  $B_1$ , à celle du filament témoin réglé à une valeur constante.

À l'aide de ce dispositif il a été possible de doser Na sur le doublet confondu  $\lambda$  5 890,0/95,9 Å ; Ca sur la bande CaO à  $\lambda$  5 500 Å environ et Sr sur la raie  $\lambda$  4 607 Å, à partir d'une concentration de 0,15  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  de Na, 2  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  de Ca, et 4  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  de Sr, avec une erreur de  $\pm 2$  o/o sur deux lectures.

L'appareil décrit précédemment peut être simplifié en remplaçant le spectroscopie par un autre dispositif capable de séparer les radiations des éléments à analyser. Ainsi l'emploi de filtres colorés a permis aux mêmes auteurs (3) de réaliser une installation de spectrophotométrie visuelle pour le dosage de Na et Ca, en présence de K, Sr, Mg, Mn, dans un extrait de sol. Les filtres ont été composés avec des verres colorés de Schott et Gen. (Icna) suivant la formule indiquée dans le tableau X-1.

Le dispositif de mesure est constitué par le photomètre de Pulfrich (construit par C. Zeiss, Iéna) équipé avec les filtres décrits précédemment, placés à la sor-

TABLEAU X-1

Composition des filtres permettant d'isoler la radiation du :

| Na            |           |        | Ca            |           |        |
|---------------|-----------|--------|---------------|-----------|--------|
| Type du verre | Epaisseur | Nombre | Type du verre | Epaisseur | Nombre |
| OG 3          | 2 mm      | 1      | BG 11         | 8 mm      | 1      |
| VG 3          | 1 mm      | 3      | VG 9          | 2 mm      | 2      |
| BG 18         | 2 mm      | 1      | BG 20         | 2 mm      | 2      |
|               |           |        | OG 5          | 2 mm      | 2      |
|               |           |        | BG 18         | 2 mm      | 1      |

tie de l'appareil. Devant les fentes d'entrée se trouvent la flamme *Fl* de Lundegårdh et la source-témoin *L*, constituée par une lampe à incandescence de 6 V et 3,5 A (fig. X-2). La photométrie se fait

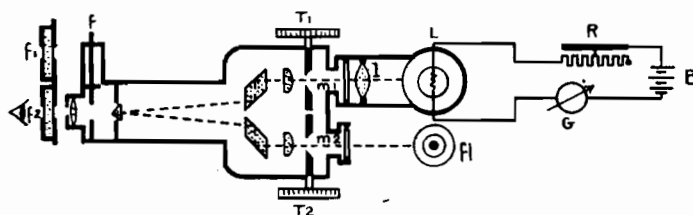


FIG. X-2. — Coupe d'un photomètre de PULFRICH modifié.

*B*, accumulateur (6 V). — *f*, support des filtres livrés avec l'appareil (inutilisé). — *fl*, flamme. —  $f_1$ ,  $f_2$ , filtres montés sur support rotatif. — *G*, galvanomètre. — *L*, source témoin (lampe à incandescence, 6 V). — *l*, lentille. —  $m_1$ ,  $m_2$ , disques en verre dépoli. — *R*, rhéostat. — *T*<sub>1</sub>, *T*<sub>2</sub>, tambours commandant les diaphragmes.

à l'aide du tambour  $T_1$ . Le spectrophotomètre ainsi constitué a permis le dosage de Na et Ca à partir de 1  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  pour Na et 15  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  pour Ca, avec une erreur de  $\pm 2$  à 3 o/o sur deux lectures.

### 3. SPECTROPHOTOMÉTRIE OBJECTIVE

La mesure directe des émissions de flammes à l'aide d'une cellule photoélectrique, suivie d'un amplificateur et d'un galvanomètre, a été faite par Lundegårdh (4). Les radiations sont analysées à l'aide d'un monochromateur à optique de quartz, qui permet d'isoler successivement les émissions des éléments à doser. Ce dispositif est à la base des nombreux travaux de photométrie de flamme. Nous limitons notre examen à celui de Heyes (5) et de Mitchell (6).

Heyes utilise un montage optique semblable à celui

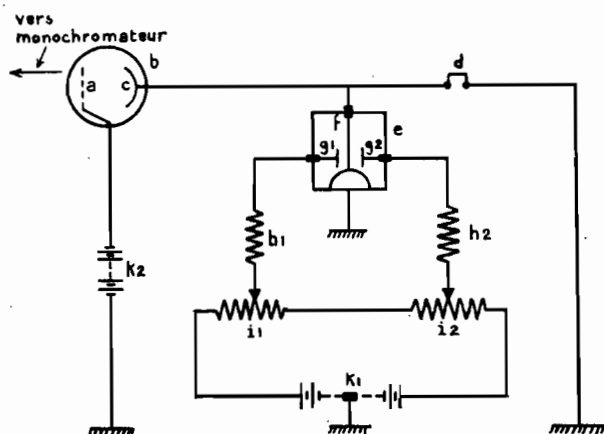


FIG. X-3. — Montage de HEYES pour la mesure des flux lumineux à l'aide d'une cellule photoémissive et d'un électromètre.

de Lundegårdh, mais il mesure le photocourant avec un électromètre de Lindemann. Le temps nécessaire pour charger l'appareil à un potentiel donné permet d'établir une relation entre la concentration des cations à analyser et l'émission des raies correspondantes. La fig. X-3 indique le montage qui permet de mesurer des photocourants de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-13}$  A, montage utilisé par Heyes pour le dosage de Mn et Cr dans les aciers.

Mitchell utilise comme récepteurs des photocellules à multiplicateurs d'électrons (11) placées dans le châssis d'un spectrographe devant les radiations à mesurer. La lecture se fait à l'aide d'un galvanomètre sensible. Avec ce dispositif il a été possible de doser Ca et Na dans des extraits de sol à partir de  $30 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de Ca et  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  de Na.

Il existe aujourd'hui dans le commerce des dispositifs semblables (construits, par exemple, par les Ét. A. Hilger à Londres, qui se montent sur le spectrographe moyen à optique de quartz décrit au Chap. VI, § 41, p. 73). Ces dispositifs sont constitués par un boîtier s'adaptant au châssis du spectrographe, à la place de la plaque photographique. À l'intérieur se trouve un photo-multiplicateur, placé à la suite d'une fente réglable, qui se déplacent à l'aide d'un moteur ou d'un tambour à main, le long du champ spectral et permettent ainsi d'explorer les émissions. La mesure se fait par un galvanomètre sensible à miroir et une échelle graduée, placés sur le coffre d'alimentation de l'appareil.

Les photomètres de flamme sont particulièrement répandus aux États-Unis et nous citerons parmi les plus connus ceux de Beckmann, Perkin-Elmer et Weichselbaum-Varney. Tous ces appareils comprennent généralement, en dehors de la flamme de

Lundegårdh plus ou moins modifiée, un monochromateur et une ou plusieurs cellules photoélectriques, dont le courant est amplifié et mesuré par compensation, dans la plupart des cas. Étant donné que la réalisation de tels appareils se réduit à l'utilisation de dispositifs de mesure de photocourants connus et parfaitement étudiés, nous préférons indiquer ici les publications qui permettent de choisir et de construire de tels montages. Les ouvrages de Strong et ses collaborateurs, et de Boutry, cités à la fin du chapitre nous ont paru répondre le mieux à ces questions.

#### 4. EMPLOI DE FILTRES EN PHOTOMÉTRIE DIRECTE

L'analyse des émissions d'une flamme peut se faire par de nombreux dispositifs. Les spectrographes et monochromateurs, qui permettent l'examen de spectres plus complexes dont il a été question, utilisent le prisme comme élément de dispersion. La faible luminosité absolue de ces appareils impose, pour la photométrie directe des spectres, l'emploi d'amplificateurs ou d'électromètres dont la manipulation est toujours délicate. Étant donnée la simplicité des spectres de flammes il est possible, dans certains cas, d'utiliser des moyens de séparation moins sélectifs, comme par exemple les filtres optiques en verre, gélatine ou solutions colorées. La diversité de leur transmission permet de composer des filtres qui séparent les différentes régions du spectre avec une transparence suffisante pour pouvoir mesurer leurs émissions à l'aide d'un photoélément au sélénium à couche d'arrêt, suivi d'un galvanomètre à miroir.

Schuhknecht (7) a utilisé un dispositif semblable pour la photométrie de K en présence de Ca, Na, Mn, Mg, et de traces de Sr. L'émission de cet élément est donnée dans la planche III-1 et ce sont les raies de résonance à  $\lambda$  7665 Å et 7699 Å qui ont été choisies pour la mesure, étant donné leur position à une extré-

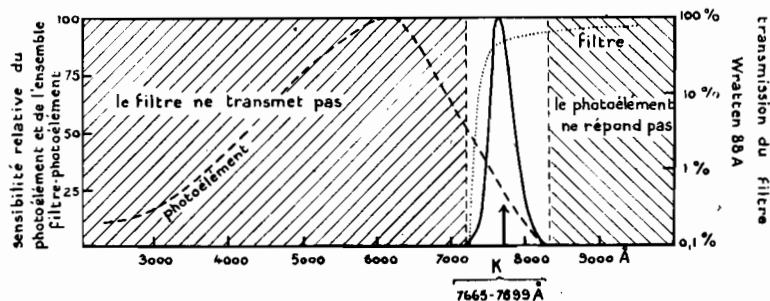


FIG. X-4. — Réponse spectrale de l'ensemble constitué par un filtre WRATTEN 88 A et un photoélément à couche d'arrêt. ...., transmission du filtre. - - - - -, sensibilité du photoélément. —, réponse de l'ensemble (multipliée par 4 environ pour donner la valeur 100 à la réponse maximum). — Les émissions qui se trouvent dans la partie non hachurée sont accessibles aux mesures, avec une sensibilité plus ou moins grande.

mité du spectre. Avec un filtre rouge il est possible d'absorber les émissions des éléments qui se trouvent dans la même solution et dont le rayonnement se place dans la région ultra-violette et visible. L'émission propre de la flamme dans l'infra-rouge est sans influence sur le photoélément choisi car il est pratiquement insensible aux radiations qui dépassent  $\lambda$  8 500 Å (fig. X-4). Le dispositif de mesure se réduit donc à la source de Lundegårdh devant laquelle on place directement le filtre suivi d'un photoélément à couche d'arrêt relié à un galvanomètre à miroir. La grande simplicité et la robustesse de cette installation, qui ne

demande pratiquement aucun entretien et qui est toujours prête à fonctionner, explique sa diffusion dans de nombreux laboratoires (elle est construite par les Ét. C. Zeiss, Iéna et les Ét. Siemens, Berlin). Étant donné ces qualités, plusieurs chercheurs ont essayé de généraliser le dispositif de Schuhknecht pour l'utiliser au dosage d'autres éléments tels que Ca, Na, Li, etc..., dont les émissions sont séparées à l'aide de combinaisons de filtres convenablement choisis. Nous citons parmi ceux-ci : Bonn (1), Riehm (8), Barnes, Richardson, Berry et Hood (9), Fox (10), etc...

Sur ce même principe nous avons réalisé un montage qui permet le dosage de Na, Ca, K, en présence de Mn, Mg, et de traces de Sr, dans des extraits de sol. Les filtres ont été composés à l'aide d'écrans de gélatine colorée de Wratten (Kodak) et de liquides colorés. Les écrans de verres colorés sont préférables. Nous citons parmi les fabricants : Schott et Gen., Iéna ; American Opt. Co ; Bausch et Lomb ; Chicago Eye Shield ; Corning Glass, etc... Leur transmission est donnée dans le *Handbook of Chemistry and Physics*, publié chaque année par les Éd. Chemical Rubber Pub. (Cleveland, Ohio, U. S. A.).

La fig. X-5 présente l'installation en coupe verticale et la fig. X-6 est une photographie de l'appareillage complet en état de marche. Le filtre pour le dosage de K est placé en 11 A et isole les radiations  $\lambda$  7 665 Å et 7 699 Å. Il est composé de trois feuilles de gélatine n° 88 A, serrées entre deux plaques de verre. Le filtre pour le dosage de Na isole le doublet  $\lambda$  5 890,0/5 895,9 Å et il est formé de deux feuilles de gélatine n° 23, d'une couche de 3 cm d'une solution de  $\text{SO}_4\text{Cu}$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ , contenant 20 g pour 100 cm<sup>3</sup>, et d'un filtre antithermique Calflex. Les radiations du Ca, dans le rouge aux environs de  $\lambda$  6 200 Å sont isolées à l'aide de deux feuilles de gélatine n° 29, précédées d'une couche de 1 cm de  $\text{CuCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ , contenant 10 g pour 100 cm<sup>3</sup>, et d'un filtre antithermique Calflex. Ces derniers sont fabriqués par les Établissements Balzers (Trübbach, Suisse) et éliminent par réflexion les rayonnements au delà de  $\lambda$  8 000 Å (ils ne sont pas indiqués sur la figure). Le nombre de feuilles de gélatine et les concentrations

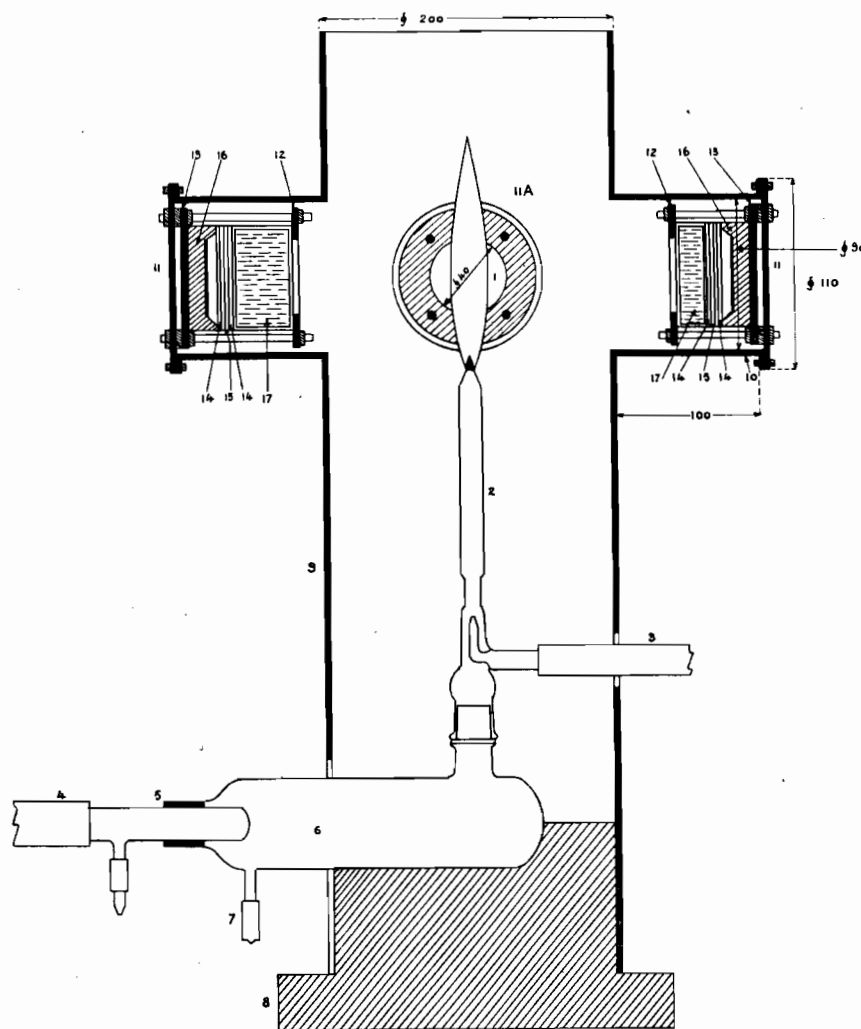


FIG. X-5. — Montage à filtre et photoélément à couche d'arrêt pour le dosage de Na, Ca, K en présence de Mn, Mg et traces de Sr (cotes en mm).

- 1, flamme air-acétylène. — 2, brûleur (fig. IV-3). — 3, arrivée de l'acétylène. — 4, arrivée de l'air. — 5, pulvérisateur externe (fig. V-25). — 6, récipient de pulvérisation (fig. V-26). — 7, évacuation. — 8, support en bois. — 9, support en tôle de zinc. — 10, quatre ramifications latérales cylindriques dont trois contiennent les filtres et les photocellules. — 11, disques circulaires en aluminium fermant ces ramifications. — 12, rondelles en aluminium, percées d'une ouverture circulaire. — 13, rondelles pleines en aluminium. — 14, plaques circulaires en verre. — 15, filtres en gélatine colorée. — 16, photocellules à couche d'arrêt; diamètre : 40 mm, diaphragmé à 30 mm. — 17, cuve en verre Pyrex à parois planes parallèles; diamètre intérieur : 45 mm.

des solutions sont donnés ici à titre d'indication. Ces données pourront varier suivant la sensibilité et le diamètre des photocellules à couche d'arrêt, la sensibilité du galvanomètre et le rapport dans lequel se trouvent les éléments à doser. Dans notre cas nous utilisons des cellules ayant un diamètre de 40 mm, diaphragmées à un diamètre utile de 30 mm et un galvanomètre à miroir ayant une sensibilité de  $10^{-9}$  A/mm à 1 m. Il peut être branché successivement sur chacune des cellules à l'aide d'une série de trois clefs, une quatrième servant à court-circuiter le galvanomètre au repos.

Ces filtres permettent le dosage simultané de K, Ca, Na, pour des concentrations de l'ordre de  $10$  à  $160\text{ }\mu\text{g/cm}^3$ . Les interférences réciproques de ces éléments, dues à l'imperfection des filtres, sont résumées dans le tableau X-2 où l'on constate que la seule interférence importante se manifeste sur le filtre de Na, qui est influencé par l'émission des bandes CaO du Ca. Dans le cas du dosage de Na en présence de grandes quantités de Ca, il est donc indispensable de séparer

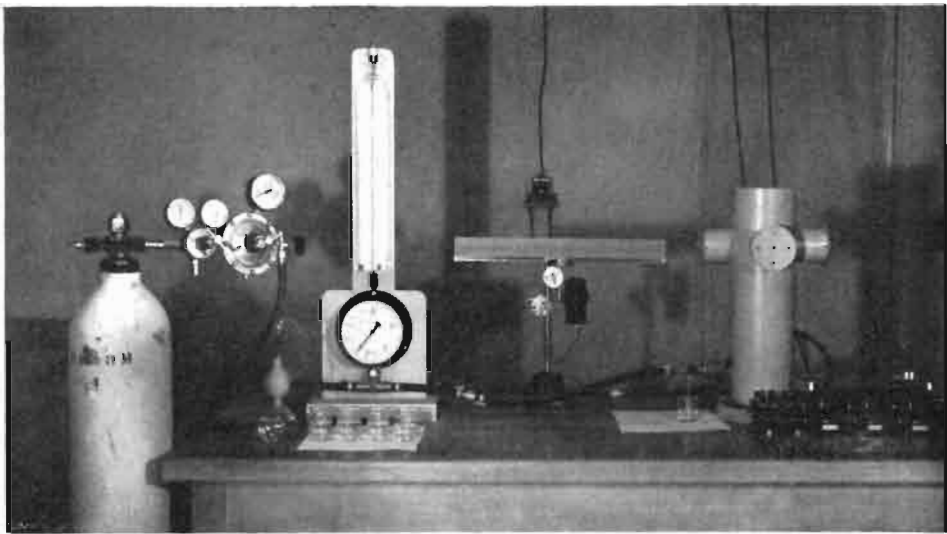


FIG. X-6. — Photographie du dispositif d'analyse de Na, Ca, K par filtre et cellule photoélectrique.

ce dernier par précipitation. Les émissions de Mn, Mg et Sr, pour des concentrations de l'ordre de quelques centaines de  $\mu\text{g/cm}^3$  ne gênent pas les dosages.

La manipulation de l'instrument se fait conformément aux indications données dans un chapitre précédent, auxquelles s'ajoutent les lectures du galvanomètre, branché successivement sur les trois cellules, sur une échelle étalonnée à l'aide de solutions standards.

Lundegårdh et Boratynski (12) ont étudié les interférences de certains éléments sur un filtre destiné au dosage de K par spectrophotométrie directe. Il était composé d'une série de verres de Schott : B. G. 3 (3 mm), R. G. 19 (2 mm), R. G. 8 (10 mm) suivis d'une photocellule à gaz de Pressler. Le tableau X-3 rassemble les résultats de ces mesures.

TAB. X-2

| Interfé-<br>rence<br>du →<br>sur le<br>dosage<br>du<br>↓ | K                                                                                   | Na                                                                                    | Ca                                                                                                                                                                            |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| K . . . . .                                              |                                                                                     | $10\,000\text{ }\mu\text{g/cm}^3$<br>de Na<br>→ $10\text{ }\mu\text{g/cm}^3$<br>de K  | $10\,000\text{ }\mu\text{g/cm}^3$<br>de Ca<br>→ $15\text{ }\mu\text{g/cm}^3$<br>de K                                                                                          |
| Na . . . . .                                             | $10\,000\text{ }\mu\text{g/cm}^3$<br>de K<br>→ $0\text{ }\mu\text{g/cm}^3$<br>de Na |                                                                                       | $1\,000\text{ }\mu\text{g/cm}^3$<br>de Ca<br>→ $17\text{ }\mu\text{g/cm}^3$<br>de Na<br>$5\,000\text{ }\mu\text{g/cm}^3$<br>de Ca<br>→ $125\text{ }\mu\text{g/cm}^3$<br>de Na |
| Ca . . . . .                                             | $10\,000\text{ }\mu\text{g/cm}^3$<br>de K<br>→ $0\text{ }\mu\text{g/cm}^3$<br>de Ca | $10\,000\text{ }\mu\text{g/cm}^3$<br>de Na<br>→ $72\text{ }\mu\text{g/cm}^3$<br>de Ca |                                                                                                                                                                               |

TAB. X-3

| Elément      | Déviations du galvanomètre en mm |          |         |         |
|--------------|----------------------------------|----------|---------|---------|
|              | 0,002 mol                        | 0,01 mol | 0,1 mol | 0,5 mol |
| Li . . . . . | 0                                | 3        | 13      | 61      |
| Na . . . . . | 0                                | 2        | 8       | 33      |
| K . . . . .  | 344                              | 890      | —       | —       |
| Rb . . . . . | 337                              | 925      | —       | —       |
| Cs . . . . . | 87                               | 313      | —       | —       |
| Mg . . . . . | 0                                | 0        | 0       | 1       |
| Ca . . . . . | 0                                | 3        | 20      | 65      |
| Sr . . . . . | 1                                | 7        | 43      | —       |
| Ba . . . . . | 19                               | 88       | 625     | —       |
| Cu . . . . . | 0                                | 0        | 0       | 2       |
| Mn . . . . . | 0                                | 3        | 24      | 101     |
| Fe . . . . . | 0                                | 4        | 40      | 167     |

## BIBLIOGRAPHIE

## Ouvrages.

1. STRONG (J.), NEHER (H. V.), WITFORD (A. E.), CARTWRIGHT C. H.), HAYWARD (R.). — *Procedures in Experimental Physics*. Ed. Prentice-Hall, New-York, 1948.
2. BOUTRY (G. A.). — *Les phénomènes photoélectriques et leurs applications*. Ed. Hermann, Paris, 1936.  
Voir sur le même sujet :
3. SEMIG (R.). — *Objective photometrie*. Ed. Springer, Berlin, 1935.
4. KORTÜM (G.). — *Kolorimetrie und spectralphotometrie*. Ed. Springer, Berlin, 1948.
5. LALLEMAND (A.), MUNSCH (M.). — Les cellules photoélectriques, dans « *Techniques générales du laboratoire de Physique* », vol. 4, Ed. du Centre de Documentation du C. N. R. S., 1947, Paris.
6. LANGE (B.). — *Die Photoclemente und ihre Anwendung I et II*, Leipzig, 1940 (traduction anglaise d'après l'édition de 1938, New-York).

## Articles.

1. BOON (S. D.). — *Thèse*, 1945. Université d'Amsterdam. Ed. N. V. D. B. Centn's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam.
2. GRIGOROVICI (R.), MAVRODINEANU (R.). — *Bull. Soc. Roumaine Fiz.*, **45**, n° 82, 33-56 (1944).
3. *Idem.* — *Bull. Soc. Roumaine Fiz.*, **45**, n° 82, 57-67 (1944).
4. LUNDEGÅRDH (H.). — *Die quantitative Spektralanalyse der Elemente II*, p. 104, 1934. Ed. Fischer, Jena.
5. HEYES (J.). — *Angew. Chemie*, **50**, 871 (1937).
6. MITCHELL (R. L.). — *Spectrochimica Acta*, **4**, n° 1, 62 (1950).
7. SCHUBKNECHT (W.). — *Angew. Chem.*, **50**, 299 (1937).
8. RIEHM (H.). — *Zschr. Anal. Chem.*, **128**, 243 (1948).
9. BARNES (R.), RICHARDSON (D.), BERRY (J.), HOOD (R.). — *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 605 (1945).
10. FOX (C. L.). — *Analytical Chem.*, **23**, 137 (1951).
11. ENGSTROM (R. W.). — *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **37**, n° 6, 420 (1947).  
KESSLER (K. G.), WOLFE (R. A.). — *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **37**, n° 3, 133 (1947).
12. LUNDEGÅRDH (H.), BORATYNSKI (K.). — *Svensk Kemisk Tidsskrift*, **50**, n° 6, 135 (1938).

*DEUXIÈME PARTIE*

**ANALYSE DES ÉMISSIONS  
DANS LA FLAMME**

---



## CHAPITRE XI

# GÉNÉRALITÉS

### 1. NATURE DE LA LUMIÈRE

#### 11. Aspect ondulatoire.

On sait, depuis Newton, que la lumière blanche est complexe, et qu'on peut la décomposer, à l'aide d'un prisme ou d'un réseau par exemple, en une infinité de rayonnements dont la couleur varie continûment du rouge au violet. Chacun de ces rayonnements simples est dit « monochromatique ».

Depuis Fresnel, on considère qu'un rayonnement monochromatique est un phénomène périodique qui se propage, dans le vide, avec la vitesse  $c = 299\,776\text{ km/s}$  (cette vitesse est une constante universelle indépendante de la radiation considérée). Comme tout phénomène périodique, il est caractérisé par une période  $T$ , intervalle de temps séparant deux instants où le phénomène est redevenu identique à lui-même. L'inverse de la période est la fréquence  $\nu$  du phénomène :

$$\nu = \frac{1}{T} \quad (\text{XI-1})$$

$T$  étant exprimé en secondes et  $\nu$  en cycles par seconde (ou Hertz).

L'existence d'une vitesse de propagation  $v$  (qui dépend du milieu traversé et de la radiation considérée) et d'une période  $T$  dans le temps, a pour conséquence l'existence d'une période spatiale appelée « longueur d'onde » et désignée par  $\lambda$  : la vibration lumineuse est la même en deux points situés à la distance  $\lambda$  dans la direction de propagation de la radiation. Ces quantités sont liées par la relation :

$$\lambda = vT \quad (\text{XI-2})$$

où d'après (XI-1) :

$$\lambda = \frac{v}{\nu} \quad (\text{XI-2'})$$

(dans un système cohérent d'unités :  $v$  en cm/sec,  $T$  en sec,  $\nu$  en cycle/sec et  $\lambda$  en cm).

Pour le vide, les relations (XI-2) et (XI-2') deviennent :

$$\lambda_0 = cT = \frac{c}{\nu} \quad (\text{XI-3})$$

où  $\lambda_0$  désigne la longueur d'onde de la même radiation dans le vide.

Si  $n$  est l'indice de réfraction d'un milieu où la vitesse de propagation est  $v$ , les trois quantités  $n$ ,  $v$  et  $c$  sont liées par la relation :

$$v = \frac{c}{n} \quad (\text{XI-4})$$

(pour un milieu donné,  $n$  et  $v$  varient avec chaque radiation).

Il en résulte que les longueurs d'onde d'une radiation considérée, dans le vide ( $\lambda_0$ ) et dans un milieu ( $\lambda$ ) d'indice  $n$  sont liées par la relation :

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{v}{c} = \frac{1}{n}$$

ou :

$$\lambda_0 = n\lambda. \quad (\text{XI-5})$$

L'emploi des réseaux d'abord, puis des méthodes interférentielles, a permis de faire des mesures absolues très précises des longueurs d'onde des radiations monochromatiques et même de les comparer au mètre étalon. On a constitué ainsi une liste de repères de longueurs d'onde qui permettent de déterminer, par extrapolation, les longueurs d'onde d'autres radiations monochromatiques. Le système de longueurs d'onde le plus couramment employé comme repère est constitué par celles des radiations de l'arc au fer. Les longueurs d'onde indiquées dans les tables sont celles rapportées à l'air standard (air sec à 15°C, sous une pression correspondant à 760 mm de mercure à 0°C en un lieu où  $g = 980,665\text{ cm/sec}^2$ , et contenant 0,03 o/o de  $\text{CO}_2$  en volume). Elles diffèrent très peu des longueurs d'onde dans le vide, car l'indice de l'air standard est très voisin de 1, comme le montre le tableau XI-1 calculé à partir de la formule :

$$(n - 1)10^8 = 272,279 + 1,4814/\lambda^2 + 0,02039/\lambda^4 \quad (\text{XI-6})$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde, exprimée en microns dans l'air standard (1).

Les radiations violettes ont une longueur d'onde voisine de 0,4  $\mu$ , les radiations rouges de 0,7  $\mu$ . Au delà

de ces limites, il existe des radiations auxquelles la rétine de l'œil n'est plus sensible, mais qui sont de même nature que les radiations visibles : l'infrarouge s'étend de 0,7  $\mu$  environ à quelques centaines de microns, l'ultra-violet de 0,4  $\mu$  environ à moins de 0,1  $\mu$ .

TABLEAU XI-1

Variation de l'indice de l'air avec la longueur d'onde.

| $\lambda$ en $\mu$ | $(n-1)10^6$ | $n$          |
|--------------------|-------------|--------------|
| 0,4                | 282,78      | 1,000 282 78 |
| 0,6                | 277,00      | 1,000 277 00 |
| 0,8                | 275,09      | 1,000 275 09 |

rouge s'étend de 0,7  $\mu$  environ à quelques centaines de microns, l'ultra-violet de 0,4  $\mu$  environ à moins de 0,1  $\mu$ .

L'unité de longueur la plus couramment employée en spectroscopie est l'angstrom ( $\text{\AA}$ ) :

$$1 \text{ \AA} = 10^{-4} \mu = 10^{-8} \text{ cm.}$$

Comme nous le verrons plus loin, il est nécessaire, pour certaines questions, de connaître la fréquence d'une radiation. On peut la déduire des relations (XI-2') et (XI-4) que l'on écrira :

$$\nu = \frac{v}{\lambda} = \frac{c}{n\lambda}. \quad (\text{XI-7})$$

Mais comme  $c$  n'est pas encore connu avec une précision aussi bonne que les longueurs d'onde, on préfère utiliser le « nombre d'ondes »  $\sigma$ , défini comme l'inverse de la longueur d'onde dans le vide :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda_0} = \frac{1}{n\lambda} = \frac{\nu}{c}. \quad (\text{XI-8})$$

On peut encore le définir comme le nombre de longueurs d'onde (dans le vide) contenues dans l'unité de longueur. On l'exprime en  $\text{cm}^{-1}$ .

Le caractère ondulatoire des radiations lumineuses a été brillamment démontré, au siècle dernier, par les expériences d'interférences et de diffraction de Young, Fresnel et leurs successeurs. Cependant la nature intrinsèque de la lumière était l'objet de vives discussions : nous avons employé tout à l'heure l'expression de « vibration lumineuse », mais nous n'avons pas défini l'objet de cette vibration. C'est Maxwell, en 1865, qui mit fin aux controverses en prévoyant l'existence des ondes électromagnétiques (ondes de T. S. F.), mises en évidence par Hertz peu de temps après, et en mon-

trant que les radiations lumineuses en font partie. Le tableau XI-2 représente le domaine des ondes électromagnétiques, que l'on peut suivre d'une manière continue sans variations brusques de leurs propriétés, depuis les grandes ondes utilisées en T. S. F. ( $\lambda$  de l'ordre du kilomètre au mètre) jusqu'aux rayons  $\gamma$  ( $\lambda$  de l'ordre de 0,001  $\text{\AA}$ ), en passant par les ondes décimétriques, centimétriques (radar), millimétriques, l'infrarouge, le visible (qui constitue un tout petit domaine des ondes électromagnétiques), l'ultra-violet et les rayons X. On trouvera dans ce même tableau : une échelle de correspondance entre les longueurs d'onde, les fréquences et les nombres d'onde ; le domaine d'utilisation des appareils dispersifs (en n'indiquant dans chaque domaine que les appareils qui conviennent le mieux) ; le domaine d'utilisation des divers détecteurs ; les sources d'ondes électromagnétiques couramment employées. Les domaines d'utilisation sont donnés à titre d'indication et leurs limites ne sont pas, en général, aussi brusques que l'indiquent les flèches.

## 12. Aspect corpusculaire.

Si la théorie ondulatoire explique admirablement toute une catégorie de phénomènes, elle est impuissante devant d'autres, comme l'effet photoélectrique (émission d'électrons par une plaque métallique éclairée), l'émission et l'absorption de la lumière par les corps, etc... Tous ces phénomènes ont ceci de commun qu'il y a interaction entre la matière et le rayonnement.

Pour expliquer cette catégorie de phénomènes, s'est édifiée, au début de ce siècle, une théorie corpusculaire de la lumière à la suite des travaux de Planck, Einstein et Bohr. Dans cette théorie, la lumière, et plus généralement les ondes électromagnétiques, ne doivent plus être considérées comme un phénomène continu dans le temps et dans l'espace : un rayonnement de fréquence  $\nu$  est formé d'un ensemble de paquets indivisibles, appelés quanta de lumière, ou *photons*, transportant chacun l'énergie  $h\nu$  ( $= h\nu$ ) où  $h$  désigne une constante universelle, appelée constante de Planck, et qui a la valeur :  $6,623 \cdot 10^{-27}$  erg. sec.

A partir de cette hypothèse, Planck (1901) a pu rendre compte de la répartition spectrale de l'émission des corps chauffés (émission thermique), et Einstein (1906) de toutes les particularités de l'effet photoélectrique. L'application qu'en fit Bohr aux spectres optiques fait l'objet du chapitre suivant.

Il ne faudrait pas croire que la théorie corpusculaire de la lumière ait conduit à abandonner la théorie ondulatoire. On voit qu'à la base même de la nouvelle théorie, intervient une grandeur typiquement ondulatoire : la fréquence. Il faut considérer que la théorie corpusculaire et la théorie ondulatoire nous fournissent deux aspects complémentaires d'une même réalité.

TABLEAU XI-2

| Longueur d'onde   |                  |                  | Domaine                | Origine                                  | Sources                                                          | Appareils dispersifs                                                       | Détecteurs                                                                 | fréq.<br>c/s     | Nomb.<br>d'onde<br>cm. <sup>-1</sup> | Energ.<br>eV     |
|-------------------|------------------|------------------|------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------------------|------------------|
| cm                | μ                | Å                |                        |                                          |                                                                  |                                                                            |                                                                            |                  |                                      |                  |
| 10 <sup>-10</sup> | 10 <sup>-8</sup> | 10 <sup>-2</sup> | rayons γ               | Noyaux                                   | Rayons cosmiques<br>Radioactivité naturelle ou artificielle      |                                                                            | Compteurs à scintillation<br>Chambres d'ionisation                         | 10 <sup>20</sup> | 10 <sup>10</sup>                     | 10 <sup>6</sup>  |
| 10 <sup>-9</sup>  | 10 <sup>-7</sup> | 10 <sup>-1</sup> |                        |                                          |                                                                  |                                                                            |                                                                            |                  |                                      |                  |
| 10 <sup>-8</sup>  | 10 <sup>-6</sup> | 1                | rayons X durs          | Electrons internes (atomes)              | Tubes Coolidge                                                   | cristaux                                                                   |                                                                            | 10 <sup>18</sup> | 10 <sup>8</sup>                      | 10 <sup>4</sup>  |
| 10 <sup>-7</sup>  | 10 <sup>-5</sup> | 10               | rayons X mous          |                                          |                                                                  |                                                                            |                                                                            |                  |                                      |                  |
| 10 <sup>-6</sup>  | 10 <sup>-4</sup> | 10 <sup>2</sup>  | ultra-violet           | Electrons externes (atomes et molécules) | Arc - étincelle - décharge dans les gaz<br>Écaille haute tension | Réseau tangent<br>Réseau concave dans le vide                              | Emulsions photographiques<br>Cell photovoltaïques<br>Cell photoélectriques | 10 <sup>16</sup> | 10 <sup>6</sup>                      | 10 <sup>2</sup>  |
| 10 <sup>-5</sup>  | 10 <sup>-3</sup> | 10 <sup>3</sup>  |                        |                                          |                                                                  |                                                                            |                                                                            |                  |                                      |                  |
| 10 <sup>-4</sup>  | 1                | 10 <sup>4</sup>  | visible                | Vibra. moléculaires                      | Flammes<br>Émission thermique                                    | NaCl<br>CaF <sub>2</sub><br>LiF<br>SiO <sub>2</sub><br>Verre<br>KCl<br>KBr | Récepteurs thermosensibles                                                 | 10 <sup>14</sup> | 10 <sup>4</sup>                      | 1                |
| 10 <sup>-3</sup>  | 10               | 10 <sup>5</sup>  | infra-rouge            |                                          |                                                                  |                                                                            |                                                                            |                  |                                      |                  |
| 10 <sup>-2</sup>  | 10 <sup>2</sup>  | 10 <sup>6</sup>  | Rotations moléculaires | Générateurs électromagnétiques           | Réseaux                                                          |                                                                            | Récepteurs électromagnétiques                                              | 10 <sup>12</sup> | 10 <sup>2</sup>                      | 10 <sup>-2</sup> |
| 10 <sup>-1</sup>  | 10 <sup>3</sup>  | 10 <sup>7</sup>  |                        |                                          |                                                                  |                                                                            |                                                                            |                  |                                      |                  |
| 1                 | 10 <sup>4</sup>  | 10 <sup>8</sup>  | ondes centimétr.       |                                          |                                                                  |                                                                            |                                                                            | 10 <sup>10</sup> | 1                                    | 10 <sup>-4</sup> |
| 10                | 10 <sup>5</sup>  | 10 <sup>9</sup>  |                        |                                          |                                                                  |                                                                            |                                                                            | 10 <sup>18</sup> | 0,1                                  |                  |

## 2. LES DIVERSES FORMES D'ÉNERGIE

$$hc\sigma = 6,6234 \cdot 10^{-27} \cdot 2,99776 \cdot 10^{10} \cdot \sigma = 1,9855 \cdot 10^{-16} \cdot \sigma \text{ ergs.}$$

## 21. Énergie lumineuse et énergie mécanique.

 A 1 cm<sup>-1</sup> correspond l'énergie :

$$1,9855 \cdot 10^{-16} \text{ ergs} \quad (\text{XI-9})$$

Nous venons de voir qu'un rayonnement de nombre d'ondes  $\sigma(\text{cm}^{-1})$  est constitué de photons ayant chacun l'énergie :

D'autre part, une particule électrisée de masse  $m$ , de charge  $e$ , initialement au repos, soumise à une dif-

férence de potentielle  $V$ , acquiert une vitesse  $v$  donnée par la relation :

$$eV = \frac{1}{2}mv^2$$

qui ne fait qu'exprimer le principe de la conservation de l'énergie. On peut donc exprimer une énergie par le produit d'une charge électrique par une différence de potentiel.

En physique atomique où les énergies mises en jeu sont faibles, du fait de la petitesse de  $e$  (et de  $m$ ), on exprime en général l'énergie en électron-volts : l'électron-volt (en abrégé : eV) est l'énergie prise par un électron (charge  $e = 4,8024 \cdot 10^{-10}$  unités électrostatiques de charge) soumis à une différence de potentiel de 1 V (= 1/299,79 unités électrostatiques de différence de potentiel) :

$$1 \text{ eV} = \frac{4,8024 \cdot 10^{-10}}{299,79} = 1,6020 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (\text{XI-10})$$

ou :

$$1 \text{ erg} = \frac{1}{1,6020 \cdot 10^{-12}} \text{ eV} = 6,2422 \cdot 10^{11} \text{ eV}. \quad (\text{XI-10'})$$

Les relations (XI-9) et (XI-10') permettent de transformer les énergies exprimées en  $\text{cm}^{-1}$  en énergies exprimées en eV : à 1  $\text{cm}^{-1}$  correspond  $1,9855 \cdot 10^{-16}$ .  $6,2422 \cdot 10^{11} \text{ eV} = 1,2394 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$  (XI-11).

## 22. Énergie chimique.

L'énergie dégagée ou absorbée dans une réaction chimique est, le plus souvent, exprimée en grandes ou petites calories, et rapportée à 1 molécule-gramme, c'est-à-dire à  $N = 6,0235 \cdot 10^{23}$  molécules réelles.

On a la correspondance :

$$1 \text{ petite calorie} = 4,1846 \cdot 10^7 \text{ erg}.$$

Si on veut transformer l'énergie exprimée en petites calories par molécule-gramme en ergs par molécule, il faut diviser par  $N$  :

$$1 \text{ petite cal/mol.g.chim}^{(1)} = \frac{4,1846 \cdot 10^7}{6,0235 \cdot 10^{23}} \left. \vphantom{\frac{4,1846 \cdot 10^7}{6,0235 \cdot 10^{23}}} \right\} \quad (\text{XI-12})$$

$$= 6,945 \cdot 10^{-17} \text{ erg/mol}$$

Nous verrons par la suite que les énergies de dissociation des molécules peuvent se déduire de l'étude des spectres moléculaires, où elles sont tout naturellement exprimées en  $\text{cm}^{-1}$  et rapportées à 1 molécule. Des relations (XI-9) et (XI-12), on déduit la correspondance :

$$1 \text{ cm}^{-1} = \frac{1,9855 \cdot 10^{-16}}{6,945 \cdot 10^{-17}} \left. \vphantom{\frac{1,9855 \cdot 10^{-16}}{6,945 \cdot 10^{-17}}} \right\} \quad (\text{XI-13})$$

$$= 2,8589 \text{ petite cal/mol.g.chim}$$

(1) La dénomination « chimique » après mol.g. rappelle que le calcul est fait en supposant que les masses atomiques sont exprimées dans l'échelle chimique : masse atomique de O naturel = 16,000. Dans l'échelle physique (masse atomique de  $^{16}\text{O}$  = 16,000), la valeur du nombre d'Avogadro est légèrement différente (voir Tableau XI-4).

Cette formule (XI-13) permet de transformer immédiatement les énergies de dissociation exprimées en  $\text{cm}^{-1}$  pour 1 mol., en petites calories pour 1 mol.g.

## 23. Énergie thermique.

Il existe encore une autre manifestation de l'énergie, qui est liée à la température, et qui est donc importante pour l'étude des phénomènes se produisant dans une flamme. On l'appelle l'énergie thermique.

231. **Énergie de translation.** — Considérons un gaz formé de molécules ou d'atomes à la température absolue  $T$ , enfermé dans une enceinte. Les particules (molécules ou atomes) de ce gaz sont animées d'un mouvement désordonné, dans tous les sens ; elles se choquent entre elles et sur les parois de l'enceinte. La vitesse d'une particule qui subit un choc varie en grandeur et en direction ; il y a donc variation de son énergie cinétique de translation  $mv^2/2$ . Mais on démontre, en théorie cinétique des gaz, qu'au bout d'un certain temps, il s'établit un équilibre tel que, si la vitesse de chaque particule varie toujours constamment en grandeur et en direction, le nombre  $dn$  de particules dont la vitesse est comprise entre 2 valeurs voisines  $v$  et  $v + dv$  ne varie pas au cours du temps, et est donné par l'équation :

$$dn = n \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left( \sqrt{\frac{m}{kT}} \right)^3 v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (\text{XI-14})$$

$n$  : nombre total de particules,

$m$  : masse de chaque particule,

$k$  : constante de Boltzmann =  $\frac{\text{constante des gaz parfaits}}{\text{nombre d'Avogadro}}$   
 $= 1,3803 \cdot 10^{-16} \text{ erg/degré}$

$\pi = 3,14159$ .

$e$  : base des logarithmes népériens (= 2,718).

Cette répartition, dite de Maxwell-Boltzmann, caractérise l'équilibre thermique.

En introduisant explicitement l'énergie cinétique de translation  $E = mv^2/2$ , l'expression précédente peut s'écrire :

$$dn = n \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{E}{kT}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} d\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{XI-15})$$

et donne maintenant le nombre  $dn$  de particules dont l'énergie cinétique de translation est comprise entre 2 valeurs voisines  $E$  et  $E + dE$ . L'énergie cinétique de translation des  $n$  particules du gaz est :

$$\mathcal{E} = \int_0^\infty E dn = \int_0^\infty n \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{E}{kT}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} d\left(\frac{E}{kT}\right) \left. \vphantom{\int_0^\infty} \right\} \quad (\text{XI-16})$$

$$= \frac{3}{2} n k T$$

Si cette énergie était répartie également entre toutes les particules, chacune d'elles aurait l'énergie cinétique de translation :

$$\bar{E}_{\text{transl}} = \frac{\mathcal{E}}{n} = \frac{3}{2} k T. \quad (\text{XI-17})$$

Cette énergie moyenne est proportionnelle à la température absolue, elle est donc d'autant plus grande que celle-ci est plus élevée (Notons, au passage, que c'est ainsi qu'on explique l'augmentation de pression d'un gaz avec la température).

La relation (XI-17) établit une correspondance entre la température et l'énergie. On peut donc exprimer une température dans une échelle d'énergie, et réciproquement. Par exemple, une énergie moyenne de 1 eV ( $= 1,602 \cdot 10^{-12}$  erg) correspondra à une température :

$$T = \frac{1,602 \cdot 10^{-12}}{\frac{3}{2} \cdot 1,3803 \cdot 10^{-16}} = \frac{2}{3} \cdot 11606 = 7740^\circ \text{K}.$$

Mais, contrairement aux formules de conversion des unités d'énergie des §§ 21 et 22 qui ne sont soumises à aucune restriction, cette dernière formule n'est valable que s'il y a équilibre thermique.

**232. Énergie de vibration.** — L'équation (XI-17) peut s'étendre à d'autres types d'énergie à condition de prendre certaines précautions. On démontre que le facteur  $3/2$  de la formule (XI-17) provient du fait que le mouvement de translation d'une particule peut être considéré comme la résultante de 3 déplacements s'effectuant chacun suivant un axe de coordonnées d'un système de coordonnées trirectangle. On dit que la particule possède 3 degrés de liberté de translation, à chacun desquels on associe l'énergie cinétique moyenne  $kT/2$ . C'est le principe d'« équipartition de l'énergie » qui se généralise à d'autres types de mouvement.

Considérons le cas particulier d'une molécule biatomique : la distance entre les deux atomes qui la constituent peut osciller autour de la valeur correspondant à l'équilibre (voir plus loin Chap. XII, § 43). La molécule a un mouvement interne de vibration. Au point de vue mécanique, ce mouvement possède 2 degrés de liberté, car l'énergie totale de vibration, qui reste constante au cours du mouvement, est la somme d'une énergie cinétique et d'une énergie potentielle provenant de la force qui tend à ramener les atomes à leur distance d'équilibre. A chaque degré de liberté, on associe l'énergie moyenne  $kT/2$ , ce qui donne comme énergie moyenne de vibration d'une molécule :

$$\bar{E}_{\text{vib}} = \underbrace{\frac{kT}{2}}_{\text{(énergie cinétique)}} + \underbrace{\frac{kT}{2}}_{\text{(énergie potentielle)}} = kT \quad (\text{XI-18})$$

Cela veut dire que la somme des énergies de vibration d'un très grand nombre  $n$  de molécules biatomiques identiques, à la température absolue  $T$  est :

$$\mathcal{E}_{\text{vib}} = nkT. \quad (\text{XI-19})$$

La loi de répartition des molécules suivant l'énergie de vibration, à l'équilibre thermique, est :

$$dn = n \cdot e^{-\frac{E}{kT}} d\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{XI-20})$$

où  $dn$  est le nombre de molécules dont l'énergie de vibration est comprise entre deux valeurs voisines  $E$  et  $E + dE$ .

La relation (XI-18) fournit une seconde correspondance entre la température et l'énergie. Avec cette loi, une énergie moyenne de vibration de 1 eV correspondra à une température :

$$T = \frac{1,060 \cdot 20 \cdot 10^{-12}}{1,380 \cdot 3 \cdot 10^{-16}} = 11606^\circ \text{K} \approx 11600^\circ \text{K}.$$

Il nous faut faire la remarque essentielle que si l'équation (XI-17), déduite des lois de la physique classique, est valable pour l'équilibre thermique à toute température, il n'en est pas de même de l'équation (XI-18), qui n'est valable que si la température  $T$  est suffisamment élevée pour que  $kT$  soit grand devant  $h\nu$ ,  $\nu$  étant la fréquence de vibration des atomes, car le mouvement est quantifié (voir Chap. XII, § 43).

**233. Énergie de rotation.** — Si la condition précédente  $kT \gg h\nu$  est vérifiée pour le mouvement de vibration de la plupart des molécules dans les flammes, il n'en est pas de même du mouvement de rotation. En effet on pourrait penser, *a priori*, qu'une molécule peut tourner autour d'un axe quelconque de l'espace, ce qui conduirait à 3 degrés de liberté de rotation, donc à des résultats identiques à ceux relatifs au mouvement de translation. Mais on démontre, en mécanique quantique, qu'une molécule biatomique ne peut tourner autour de la droite joignant ses deux atomes ; elle ne peut tourner qu'autour d'un axe perpendiculaire à cette droite (cf. fig. XII-5). Cela réduit le nombre de degrés de liberté à 2 et l'énergie cinétique moyenne de rotation est, en physique classique :

$$\bar{E}_{\text{rot}} = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot kT = kT$$

à l'équilibre thermique. Elle est égale à l'énergie moyenne de vibration. Les lois (XI-19) et (XI-20) sont valables pour l'énergie de rotation.

**234. Remarques.** — Les relations que nous venons d'écrire pour les mouvements de vibration et de rotation d'une molécule supposent que ces énergies peuvent prendre toute valeur de zéro à l'infini. Nous verrons au Chap. XII, §§ 42 et 43 qu'il n'en est rien. Répétons que ces équations ne sont qu'une première approximation valable seulement à température élevée. Pour la loi exacte de répartition nous renvoyons aux traités de Mécanique statistique quantique ou à l'ouvrage de G. Herzberg (3).

D'autre part, il peut arriver que les molécules soient en équilibre thermique séparément pour la vibration et la rotation mais à des températures différentes pour chacun de ces mouvements :  $T_1$  pour la rotation,  $T_2$  pour la vibration,  $T_2 \neq T_1$ . Dans ce cas, on dit qu'il n'y a pas équilibre thermique entre les mouvements de vibration et de rotation :  $T_1$  est appelé la température de rotation,  $T_2$  la température de vibration.

TABLEAU XI-3

Facteurs de conversion des unités d'énergie.

| Unité                             | erg                        | cm <sup>-1</sup>          | eV                         | petite cal/mol.g          | °K (translation)          | °K (vibration ou rotation) |
|-----------------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 1 erg . . . . =                   | 1                          | 5,036 4. 10 <sup>15</sup> | 6,242 2. 10 <sup>11</sup>  | 1,439 9. 10 <sup>16</sup> | 4,829 8. 10 <sup>15</sup> | 7,244 8. 10 <sup>15</sup>  |
| 1 cm <sup>-1</sup> . . . . =      | 1,985 5. 10 <sup>-16</sup> | 1                         | 1,239 42. 10 <sup>-4</sup> | 2,858 9                   | 0,959 0                   | 1,438 5                    |
| 1 eV . . . . =                    | 1,602 0. 10 <sup>-12</sup> | 8 068,2                   | 1                          | 2,306. 10 <sup>4</sup>    | 7,737. 10 <sup>3</sup>    | 1,160 6. 10 <sup>4</sup>   |
| 1 petite cal/mol.g =              | 6,945. 10 <sup>-17</sup>   | 0,349 77                  | 4,335. 10 <sup>-5</sup>    | 1                         | 0,335 4                   | 0,503 1                    |
| 1°K (translation) .               | 2,070 4. 10 <sup>-16</sup> | 1,042 77                  | 12,924. 10 <sup>-5</sup>   | 2,980                     | 1                         | —                          |
| 1°K (vibration ou rotation) . . . | 1,380 3. 10 <sup>-16</sup> | 0,695 18                  | 8,616. 10 <sup>-5</sup>    | 1,987                     | —                         | 1                          |

TABLEAU XI-4

Tableau de constantes universelles.

|                                                             |                                        |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Nombre de molécules dans une molécule-gramme :              |                                        |
| dans l'échelle physique ( <sup>16</sup> O = 16,000) . . . . | $N_1 = 6,025 1. 10^{23}$               |
| dans l'échelle chimique (O naturel = 16,00) . .             | $N_2 = 6,023 5. 10^{23}$               |
| Vitesse de la lumière dans le vide . . . . .                | $c = 2,997 76. 10^{10}$ cm/s           |
| Constante de Planck . . . . .                               | $h = 6,623 4. 10^{-27}$ erg/s          |
| Constante de Boltzmann . . . . .                            | $k = 1,380 3. 10^{-16}$ erg/degré      |
| 1/16 de la masse de <sup>16</sup> O . . . . .               | $M_1 = 1/N_1 = 1,659 7. 10^{-24}$ g    |
| Masse de l'électron (au repos). . . . .                     | $m_0 = 9,105 5. 10^{-28}$ g            |
| Charge de l'électron . . . . .                              | $ e  = 4,802 4. 10^{-10}$ u.e.s        |
| Equivalent mécanique de la calorie . . . . .                | $J = 4,184 6. 10^7$ erg/petite calorie |

## 24. Résumé.

Le tableau XI-3 résume et complète toutes les formules de conversion d'énergie énoncées plus haut. Le tableau XI-4 est un tableau des constantes universelles qui ont servi à calculer les valeurs numériques du tableau XI-3 ; elles proviennent du mémoire de J. J. Du Mond et E. R. Cohen (2).

## BIBLIOGRAPHIE

1. BARRELL (H.). — *J. opt. Soc. Amer.*, **41**, n° 5, 295-299 (mai 1951).
2. DUMOND (J. J.), COHEN (E. R.). — *Rev. Mod. Phys.*, U. S. A., **20**, n° 1, 82-108 (1948).
3. HERZBERG (G.). — *Molecular spectra and molecular structure. I. Diatomic molecules*. New-York, D. Van Nostrand Co, Inc., 2<sup>e</sup> éd., 1950.

## CHAPITRE XII

# NOTIONS SUR LA THÉORIE DES SPECTRES ATOMIQUES ET MOLÉCULAIRES

### 1. INTRODUCTION

Dans des conditions variées, un corps peut émettre un rayonnement lumineux, en entendant par là aussi bien un rayonnement infra-rouge ou ultra-violet que visible. L'analyse spectrale conduit à classer les rayonnements suivant la répartition de leur énergie en fonction de la longueur d'onde : cette répartition porte le nom général de *spectre*.

On distingue plusieurs types de spectres : les *spectres continus*, tels le spectre du rayonnement solaire, dans lesquels l'énergie varie continûment avec la longueur d'onde dans un certain domaine en présentant en général un maximum (c'est le cas général du rayonnement émis par les corps chauffés, solides ou liquides), et les *spectres discontinus* où l'énergie est localisée suivant certaines longueurs d'onde. Suivant la disposition de ces longueurs d'onde, on classe les spectres discontinus en deux catégories :

a) **Spectres de raies** : les longueurs d'onde transportant l'énergie sont en général isolées (raies) et sauf rares exceptions, ne forment apparemment pas de suites simples. Les spectres de raies étant attribués aux atomes isolés, on les dénomme aussi *spectres atomiques*.

b) **Spectres de bande** : ces spectres sont formés de raies comme les précédents, mais ces raies se groupent plus ou moins par paquets formant ce que l'on appelle une « bande » : un bord de la bande est net (tête de bande) tandis que l'autre est flou ou estompé (ou même quelquefois caché par la tête d'une autre bande qui se superpose à la première). Le dégradé de la bande peut se faire, suivant les cas, vers les grandes ou les petites longueurs d'onde. Le premier spectre de la planche I est caractéristique des spectres de bande : on y observe dans le visible, des bandes dégradées vers les petites longueurs d'onde, mais dont les raies qui la constituent sont trop serrées pour que le spectrographe utilisé les ait séparées, et, dans l'ultraviolet, des ban-

des dégradées vers les grandes longueurs d'onde, dont chaque raie constituante est séparée de ses voisines. Les spectres de bande sont attribués aux molécules isolées, et sont souvent appelés, de ce fait, *spectres moléculaires*.

On obtient ces spectres de raies ou de bandes en excitant un gaz ou une vapeur (contrairement au rayonnement continu qui provient des corps à l'état condensé). La description des divers modes d'excitation (arc, étincelle, décharge haute fréquence, etc...) n'entre pas dans le cadre de cet ouvrage puisque nous ne nous intéressons qu'à l'excitation dans les flammes, et, plus précisément dans la flamme air-acétylène ou oxygène-acétylène, dont la description a été donnée dans la première partie.

Nous allons exposer le plus succinctement possible les principes fondamentaux qui régissent l'émission des spectres atomiques et moléculaires.

### 2. PRINCIPES FONDAMENTAUX

Bien que ces principes soient les mêmes dans les deux cas nous les exposerons d'abord pour les spectres atomiques pour des raisons de simplicité et de clarté, puis nous verrons comment ils s'appliquent aux spectres moléculaires.

#### 21. Spectres atomiques.

a) On admet, à l'heure actuelle, qu'un atome est formé d'un noyau chargé positivement, autour duquel tournent  $Z$  électrons (cortège électronique) portant chacun une charge négative dont la valeur absolue est :  $e = 4,802 \cdot 10^{-10}$  u. e. s. L'atome étant électriquement neutre, le noyau porte la charge  $Ze$ .

b) L'ensemble des électrons ne peut prendre qu'une suite discontinue d'états d'énergie  $E_n$ ,  $n$  étant un nombre (ou représentant un ensemble de nombres) caracté-

risant la « configuration électronique » (ou l'« état ») possédant cette énergie. Nous verrons par la suite comment on définit ces configurations et ces états. On appelle souvent ces configurations, des configurations stables, pour rappeler que l'atome n'émet alors aucun rayonnement.

c) Le passage de l'atome d'une configuration stable d'énergie  $E_n$  à une seconde d'énergie  $E_m$  peut se faire par émission ou absorption d'un photon dont la fréquence  $\nu$  vérifie la relation :

$$|E_n - E_m| = h\nu \quad (\text{XII-1})$$

ou, en faisant intervenir le nombre d'ondes  $\sigma = \frac{\nu}{c}$  :

$$|E_n - E_m| = hc\sigma$$

ce qui peut encore s'écrire :

$$\sigma = \left| \frac{E_n}{hc} - \frac{E_m}{hc} \right| \quad (\text{XII-2})$$

Si l'énergie de l'état final ( $E_m$ ) est inférieure à celle de l'état initial ( $E_n$ ), il y a émission ; dans le cas contraire il y a absorption. Un tel changement d'état s'appelle une *transition électronique*, ou plus simplement une *transition*.

On voit que les règles fixant l'émission ou l'absorption des rayonnements électromagnétiques, se ramènent à un bilan énergétique : si  $E_m < E_n$ , l'énergie perdue par l'atome se retrouve sous forme d'énergie électromagnétique dans le photon émis ; si, au contraire, l'atome est initialement dans l'état d'énergie  $E_m$  et s'il est frappé par un photon dont la fréquence vérifie la relation XII-1 (écrite sans les barres de valeur absolue), l'énergie du photon est intégralement absorbée par l'édifice atomique, qui passe à l'état d'énergie  $E_n$ .

## 22. Spectres moléculaires.

Dans le cas des molécules, ces principes sont encore valables, le cortège électronique de la molécule étant formé des électrons des atomes qui la constituent. Mais l'énergie totale de la molécule est plus complexe que celle de l'atome, car à l'énergie des électrons s'ajoute celle des noyaux qui peuvent vibrer et tourner. Les énergies correspondantes, de vibration et de rotation, ne peuvent prendre, elles aussi, que des valeurs bien définies. Les équations XII-1 et XII-2 sont toujours valables,  $E_n$  (et  $E_m$ ) désignant alors l'ensemble des énergies électronique, vibrationnelle et rotationnelle ; seul le langage est modifié, on parle de transition de vibration ou de rotation à côté des transitions électroniques.

## 23. Conclusion.

La classification des raies atomiques ou moléculaires consiste donc à déterminer les niveaux d'énergie pour chaque atome ou molécule, ou, ce qui revient au

même, les quantités  $E_n/hc$  que l'on appelle des « termes spectraux » et qui s'expriment en  $\text{cm}^{-1}$  comme les nombres d'onde.

Les spectroscopistes ont dressé expérimentalement les tableaux des termes spectraux de la plupart des atomes et des molécules connus. La confrontation des résultats théoriques et expérimentaux a permis d'élucider la nature des configurations des atomes et des molécules (et, pour ces dernières, de calculer leur moment d'inertie et la distance des noyaux).

## 3. SPECTRES ATOMIQUES

### 31. Théorie de Bohr-Rutherford pour l'atome d'hydrogène.

Bien que l'atome d'hydrogène ne soit pas excité par la flamme, nous commencerons par exposer les résultats principaux relatifs à son spectre, à cause de leur simplicité.

L'expérience a permis de classer les raies émises par l'atome d'hydrogène en diverses séries, qui entrent toutes dans la formule :

$$\sigma = R_H \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (\text{XII-3})$$

où  $\sigma$  désigne le nombre d'ondes d'une raie ;  $R_H$  est la constante de Rydberg relative à l'atome d'hydrogène :

$$R_H = 109\,677,7 \text{ cm}^{-1}$$

$m$  et  $n$  sont deux nombres entiers :

|                                   |                                               |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------|
| pour $m = 1$ et $n = 2, 3, \dots$ | on obtient la série de Lyman (ultra-violet),  |
| pour $m = 2$ et $n = 3, 4, \dots$ | on obtient la série de Balmer (visible),      |
| pour $m = 3$ et $n = 4, 5, \dots$ | on obtient la série de Paschen (infra-rouge). |

La comparaison de cette formule expérimentale XII-3 avec la formule théorique XII-2 montre que les termes spectraux sont de la forme <sup>(1)</sup> :

$$T_n = \frac{E_n}{hc} = -\frac{R_H}{n^2} \quad (\text{XII-4})$$

(à une constante additive près qui ne dépend que de la définition que l'on prend pour l'état d'énergie nulle de l'atome). On résume ces résultats en construisant un diagramme des termes spectraux (fig. XII-1) : cha-

<sup>(1)</sup> Dans la plupart des ouvrages théoriques traitant des spectres atomiques, on définit le terme spectral comme l'opposé de  $E_n/hc$  ( $T_n = -E_n/hc$ ), pour des raisons de simplicité dans la théorie. C'est le seul intérêt de cette définition, qui est appliquée dans la plupart des tables anciennes (voir Chap. XIV, § 2, p. 148).

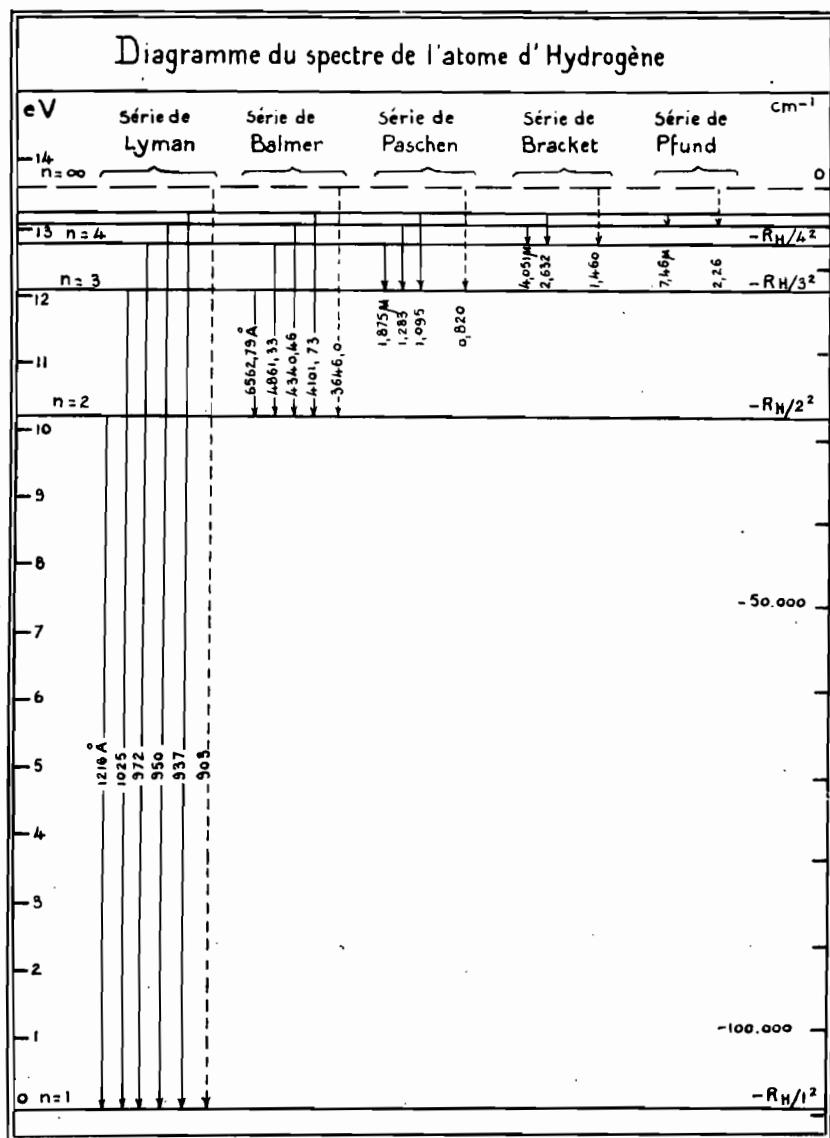


Fig. XII-1.

que terme spectral est représenté par une droite horizontale, d'ordonnée  $-R_H/n^2$  (échelle de droite) ; le terme  $n = 1$  correspond à la configuration d'énergie minimum, donc à la configuration normale de l'atome d'hydrogène : cet état s'appelle l'état fondamental (les autres s'appellent des états excités) ; comme les termes spectraux sont proportionnels aux énergies  $E_n$ , ce diagramme est aussi un diagramme des niveaux d'énergie, à condition de changer l'échelle : c'est ce que l'on a fait en plaçant à gauche du diagramme une échelle en eV, pour laquelle on a pris comme origine des énergies, celle de l'état fondamental ; elle permet de lire directement l'énergie des niveaux correspondants à  $n = 2, 3, 4$ , etc..., ou, plus exactement, leur différence d'énergie avec l'état fondamental.

ANALYSE SPECTRALE

L'explication de ces niveaux a été donnée par Bohr en 1912. C'est à cette occasion qu'il a énoncé, pour la première fois, les principes que nous avons donnés au § 2. L'atome d'hydrogène est formé d'un noyau autour duquel gravite un seul électron ( $Z = 1$ ). Parmi toutes les orbites permises par la mécanique classique, et en ne considérant que les orbites circulaires, Bohr admet que ne sont stables (au sens de 21-b) que celles pour lesquelles le produit de la circonférence de l'orbite par la quantité de mouvement de l'électron est égal à un multiple entier de la constante de Planck,  $h$  :

$$2\pi a.mv = nh \quad (\text{XII-5})$$

$a$  étant le rayon de la circonférence (fig. XII-2) et  $n$  un nombre entier positif. En ajoutant cette condition restrictive aux principes de la mécanique classique, on montre que les seules orbites circulaires permises sont celles dont l'énergie est donnée par la formule :

$$E_n = -\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (\text{XII-6})$$

où  $e$  est la charge de l'électron et  $m$  sa masse. Dans cette formule, on prend comme origine des énergies, celle du système constitué par le noyau seul et l'électron à l'infini (atome d'hydrogène ionisé). Le rayon  $a_n$  de l'orbite correspondante est :

$$a_n = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} \quad (\text{XII-7})$$

Les termes spectraux sont donc :

$$\frac{E_n}{hc} = -\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3 c} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (\text{XII-8})$$

ce qui est exactement la formule expérimentale (XII-4) avec :

$$R_H = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3 c} \quad (\text{XII-9})$$

On a ainsi la signification du nombre  $n$  de la formule expérimentale des termes spectraux.

Le schéma des termes spectraux, une fois construit, permet d'obtenir tous les résultats relatifs à l'émission et à l'absorption optiques de

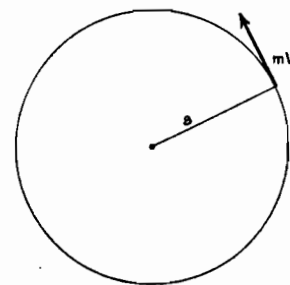


Fig. XII-2. — Orbite circulaire de l'électron autour du noyau.

l'atome d'hydrogène. On représente les raies d'émission par des flèches, dirigées vers le bas, partant du niveau supérieur  $n$  à un niveau inférieur  $m$ . Sur la fig. XII-1, on a classé les raies d'émission par séries telles que le niveau final soit le même pour toutes les raies de la série. La longueur de la flèche est proportionnelle au nombre d'ondes de la raie, donc inversement proportionnelle à sa longueur d'onde : la flèche est d'autant plus courte que la longueur d'onde de la raie est plus grande. On le vérifiera sur la fig. XII-1 en remarquant que la série de Lyman est dans l'ultra-violet lointain, la série de Balmer dans le visible, la série de Paschen dans l'infra-rouge, et les autres dans l'infra-rouge de plus en plus lointain (le nombre indiqué sur chaque flèche est la longueur d'onde dans l'air standard).

La théorie de l'atome d'hydrogène a été raffinée plus tard pour tenir compte de l'existence possible d'orbites elliptiques (Sommerfeld), puis généralisée pour pouvoir étendre son champ d'application aux autres atomes, en même temps que les principes étaient mis sous une forme plus systématique conduisant à la mécanique quantique ou ondulatoire (de Broglie, Heisenberg, Schrödinger, Dirac, etc...). Leur exposé, même simplifié, sortirait du cadre de cet ouvrage. Pour une telle étude, nous renvoyons le lecteur aux traités spécialisés (cf. par exemple, E. Bloch (1) pour une théorie simplifiée ou E. U. Condon et G. H. Shortley (4) pour une théorie complète). Nous donnons seulement sans aucune démonstration, les résultats dont nous aurons besoin par la suite.

### 32. Structure électronique des éléments.

La théorie de Bohr, telle que nous l'avons exposée, ne s'applique qu'à un atome formé d'un noyau et d'un seul électron. Avant d'exposer les résultats relatifs aux éléments autres que l'hydrogène, et qui sont ceux qui nous intéressent, il nous faut rappeler brièvement les résultats essentiels relatifs à la structure électronique des éléments.

**321. Nombres quantiques.** — L'ensemble des  $Z$  électrons qui gravitent autour du noyau ne sont pas équivalents. L'étude des spectres de rayons X et des spectres optiques a montré que, pour caractériser un électron particulier du cortège électronique, il faut quatre nombres quantiques.

1° Un nombre quantique *principal*  $n$  qui fixe, en première approximation, l'énergie mutuelle de l'électron et du noyau, et qui ne peut prendre que des valeurs entières et positives ; comme pour l'atome d'hydrogène, les électrons ne peuvent graviter autour du noyau qu'avec une énergie bien déterminée.

2° Un nombre quantique *azimutal*  $k$  qui fixe la forme de l'orbite parcourue par l'électron et qui ajoute un terme, en général petit, à l'énergie définie par le nombre quantique principal (sauf pour les niveaux

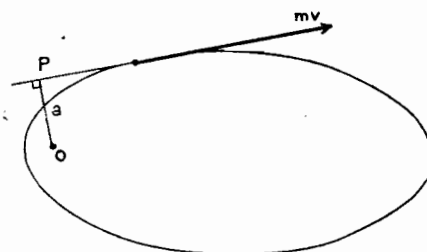


FIG. XII-3. — Orbite elliptique.

d'énergie inférieurs où sa contribution peut être importante). Le nombre quantique azimutal  $k$  est défini, dans l'ancienne mécanique quantique, par la condition XII-5, où  $n$  est remplacé par  $k$ , et où  $a$  désigne la distance du noyau  $O$  à la droite qui porte le vecteur-*vitesse* à un instant donné (fig. XII-3) ; la condition XII-5 est possible parce qu'on démontre que le produit  $a.mv$  (qu'on appelle le moment de la quantité de mouvement ou moment cinétique) reste constant au cours du mouvement : l'équation XII-5 montre que, sur une orbite stable, le moment cinétique est égal à  $kh/2\pi$ . Pour une valeur donnée de  $n$ , l'ancienne mécanique des quanta conduisait à donner à  $k$  une des valeurs entières : 1, 2, ...,  $n$ , correspondant à l'orbite circulaire. La nouvelle mécanique quantique a montré qu'il fallait substituer à  $k$ , le nombre  $l = k - 1$ , que l'on appelle toujours nombre quantique azimutal et qui ne peut prendre qu'une des valeurs 0, 1, ...,  $n - 1$ , cette dernière valeur correspondant à l'orbite circulaire.

3° Un nombre quantique *interne*  $j$  que l'on définit en admettant qu'en plus de sa rotation autour du noyau, l'électron tourne sur lui-même ; à ce dernier mouvement correspond aussi un moment cinétique ou *spin*, toujours égal à  $\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ . Suivant le sens relatif de la rotation de l'électron sur lui-même et de sa rotation autour du noyau, on donne à  $j$  une des deux valeurs  $l + \frac{1}{2}$ , ou  $l - \frac{1}{2}$ .

4° Un nombre quantique *magnétique*  $m$ , qui ne manifeste son existence que quand l'atome est placé dans un champ magnétique (effet Zeemann) ou dans un champ électrique (effet Stark). Il fixe l'orientation de l'orbite par rapport au champ appliqué. Pour une valeur donnée de  $j$ ,  $m$  ne peut prendre qu'une des  $2j + 1$  valeurs :  $j, j - 1, j - 2, \dots, -j + 1, -j$ . En l'absence de champ extérieur, tous les électrons (d'un même atome) ayant mêmes nombres quantiques principal, azimutal et interne, ont la même énergie.

**322. Couches et sous-couches électroniques d'un atome.** — Comme l'énergie mutuelle d'un électron et du noyau dépend principalement du nombre quantique  $n$ , on classe d'abord les électrons suivant les valeurs de ce nombre : on dit que les électrons pour lesquels  $n$  est le même font partie d'une même couche électronique. Chaque couche est désignée arbitraire-

ment par une lettre majuscule d'après le tableau de correspondance XII-1.

TABLEAU XII-1

Nomenclature des couches.

| $n =$  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------|---|---|---|---|---|---|---|
| Couche | K | L | M | N | O | P | Q |

Les électrons de la couche K sont les plus rapprochés du noyau puis viennent ceux de la couche L, ceux de la couche M, etc...

A l'intérieur d'une couche, les électrons sont classés en sous-couches suivant la valeur du nombre quantique azimutal  $l$ . Chaque sous-couche est désignée par une lettre minuscule, d'après le tableau de correspondance XII-2.

TABLEAU XII-2

Nomenclature des sous-couches.

| $l =$       | 0 | 1 | 2 | 3 |
|-------------|---|---|---|---|
| Sous-couche | s | p | d | f |

Un électron faisant partie d'une sous-couche s est appelé un électron s, etc...

**3a3. Principe de Pauli et remplissage des couches et sous-couches électroniques.** — La répartition des électrons du cortège électronique d'un atome suivant les diverses couches et sous-couches est régie par le principe de Pauli qui s'énonce ainsi :

« Dans un atome, il ne peut y avoir deux ou plusieurs électrons dont les quatre nombres quantiques soient identiques ».

Appliquons ceci aux électrons de la couche K. Puisque  $n = 1$ ,  $l$  ne peut prendre que la valeur 0 et  $j$  la valeur  $1/2$  ;  $m$  ne peut prendre qu'une des deux valeurs  $+1/2$  et  $-1/2$ . La couche K ne peut donc contenir au maximum que 2 électrons (et ce sont des électrons s puisque  $l = 0$ ). On dit que la couche K est saturée avec 2 électrons.

Pour les électrons de la couche L :  $n = 2$  ;  $l$  peut donc être égal à 0 ou à 1. Si  $l = 0$ , nous sommes dans une situation analogue à celle de la couche K : il y a 2 électrons s, au plus. Si  $l = 1$ ,  $j$  peut être égal à  $1 + 1/2 = 3/2$  ou à  $1 - 1/2 = 1/2$  ; pour cette dernière valeur, nous avons encore 2 électrons au maximum (mais ce sont maintenant des électrons p puis-

que  $l = 1$ ) ; dans le cas où  $j = 3/2$ ,  $m$  ne peut avoir qu'une des 4 valeurs  $3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ , d'où 4 électrons possibles. La sous-couche p comprend donc au maximum  $2 + 4 = 6$  électrons. La couche L est saturée avec 8 électrons : 2 électrons s et 6 électrons p.

Ces résultats sont rassemblés dans le tableau XII-3.

TABLEAU XII-3

Remplissage des couches K et L.

| Couche | $n$ | $l$ | $j$   | $m$                                                                                        |
|--------|-----|-----|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| K      | 1   | 0   | $1/2$ | $\left\{ \begin{array}{l} +1/2 \\ -1/2 \end{array} \right\}$ 2 électrons s                 |
| L      | 2   | 0   | $1/2$ | $\left\{ \begin{array}{l} +1/2 \\ -1/2 \end{array} \right\}$ 2 électrons s                 |
|        |     | 1   | $1/2$ | $\left\{ \begin{array}{l} +1/2 \\ -1/2 \end{array} \right\}$                               |
|        |     |     | $3/2$ | $\left\{ \begin{array}{l} +3/2 \\ +1/2 \\ -1/2 \\ -3/2 \end{array} \right\}$ 6 électrons p |

Le lecteur construira facilement les tableaux correspondant aux couches suivantes M, N, O, etc..., il constatera qu'une sous-couche s est saturée avec 2 électrons, une sous-couche p avec 6, une sous-couche d avec 10 et une sous-couche f avec 14. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau XII-4.

TABLEAU XII-4

Nombre maximum d'électrons dans les sous-couches.

| s | p | d  | f  |
|---|---|----|----|
| 2 | 6 | 10 | 14 |

On en déduit le nombre maximum d'électrons dans les couches K, L, M, etc... (tableau XII-5).

TABLEAU XII-5

Nombre maximum d'électrons dans les couches K, L, M et N.

| K | L | M  | N  |
|---|---|----|----|
| 2 | 8 | 18 | 32 |



TABLEAU XII-6 (suite)

| Z  | Élément | Énergies (en eV) |              |                                               | K<br>1s | L<br>2s 2p |    | M<br>3s 3p 3d |    |    | N<br>4s 4p 4d 4f |    |     |     | O<br>5s 5p 5d 5f |    |    |    | P<br>6s 6p 6d |    |    | Q<br>7s |
|----|---------|------------------|--------------|-----------------------------------------------|---------|------------|----|---------------|----|----|------------------|----|-----|-----|------------------|----|----|----|---------------|----|----|---------|
|    |         | de résonance     | d'ionisation | de résonance<br>de l'atome<br>ionisé une fois |         | 2s         | 2p | 3s            | 3p | 3d | 4s               | 4p | 4d  | 4f  | 5s               | 5p | 5d | 5f | 6s            | 6p | 6d |         |
| 26 | Fe      | 3,21             | 7,90         | 5,20                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 6  | 2                |    |     |     |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 27 | Co      | 3,57             | 7,86         | 5,83                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 7  | 2                |    |     |     |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 28 | Ni      | 3,54             | 7,63         | 6,39                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 8  | 2                |    |     |     |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 29 | Cu      | 3,79             | 7,72         | 8,26                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 1                |    |     |     |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 30 | Zn      | 4,03             | 9,39         | 5,91                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                |    |     |     |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 31 | Ga      | 3,07             | 6,00         | 8,78                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 1  |     |     |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 32 | Ge      | 4,64             | 8,13         | 8,06                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 2  |     |     |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 33 | As      | 6,28             | 9,81         | 9,14                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 3  |     |     |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 34 | Se      | 6,32             | 9,75         | 10,39                                         | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 4  |     |     |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 35 | Br      | 8,32             | 11,84        | 12,21                                         | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 5  |     |     |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 36 | Kr      | 10,03            | 13,99        | 15,82                                         | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 6  |     |     |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 37 | Rb      | 1,59             | 4,17         | 17,8                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 6  |     | 1   |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 38 | Sr      | 2,69             | 5,69         | 2,94                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 6  |     | 2   |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 39 | Y       | 1,99             | 6,57         | 2,91                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 6  | 1   | 2   |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 40 | Zr      | 2,02             | 6,95         | 3,47                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 6  | 2   | 2   |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 41 | Nb      | 2,97             | 6,77         | 4,13                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 6  | 4   | 1   |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 42 | Mo      | 3,18             | 7,18         | 6,08                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 6  | 5   | 1   |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 43 | Tc      | 2,88             | 7,45         | 4,68                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 6  | (5) | (2) |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 44 | Ru      | 3,26             | 7,5          | 6,29                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 6  | 7   | 1   |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 45 | Rh      | 3,35             | 7,7          | 4,97                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 6  | 8   | 1   |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 46 | Pd      | 4,22             | 8,33         | 8,12                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 6  | 10  |     |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 47 | Ag      | 3,66             | 7,58         | 11,1                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 6  | 10  | 1   |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 48 | Cd      | 3,80             | 8,99         | 5,47                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 6  | 10  | 2   |                  |    |    |    |               |    |    |         |
| 49 | In      | 3,02             | 5,78         | 7,82                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 6  | 10  | 2   | 1                |    |    |    |               |    |    |         |
| 50 | Sn      | 4,30             | 7,33         | 7,30                                          | 2       | 2          | 6  | 2             | 6  | 10 | 2                | 6  | 10  | 2   | 2                |    |    |    |               |    |    |         |

TABLEAU XII-6 (suite)

| Z  | Élément | Énergies (en eV) |              |                                               | K<br>1s | L  |    | M  |    |    | N  |    |    |    | O  |    |    |     | P  |    |    | Q<br>7s |
|----|---------|------------------|--------------|-----------------------------------------------|---------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|----|----|---------|
|    |         | de résonance     | d'ionisation | de résonance<br>de l'atome<br>ionisé une fois |         | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d | 4f | 5s | 5p | 5d | 5f  | 6s | 6p | 6d |         |
| 51 | Sb      | 5,36             | 8,64         | 9,56                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 2  | 3  |    |    |     |    |    |    |         |
| 52 | Te      | 5,78             | 9,01         | 8,82                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 2  | 4  |    |    |     |    |    |    |         |
| 53 | I       | 7,67             | 10,44        | 10,04                                         | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 2  | 5  |    |    |     |    |    |    |         |
| 54 | Xe      | 8,44             | 12,13        | 11,27                                         | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  |    |    |     |    |    |    |         |
| 55 | Cs      | 1,38             | 3,89         | 15,2                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  |    |    | 1   |    |    |    |         |
| 56 | Ba      | 2,24             | 5,21         | 2,51                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  |    |    | 2   |    |    |    |         |
| 57 | La      | 1,64             | 5,61         | 1,75                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 1  |    | 2   |    |    |    |         |
| 58 | Ce      |                  | 6,91 (a)     | 2,72                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  |    |    | 2 ? |    |    |    |         |
| 59 | Pr      |                  | 5,76 (a)     | 2,81                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 3  | 2  | 6  |    | 2 ? |    |    |    |         |
| 60 | Nd      |                  | 6,31 (a)     | 2,63                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 4  | 2  | 6  |    | 2 ? |    |    |    |         |
| 61 | Pm      |                  |              |                                               | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 5  | 2  | 6  |    | 2 ? |    |    |    |         |
| 62 | Sm      | 1,71             | 5,6          | 2,63                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 6  | 2  | 6  |    | 2   |    |    |    |         |
| 63 | Eu      | 1,74             | 5,67         | 2,95                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 7  | 2  | 6  |    | 2   |    |    |    |         |
| 64 | Gd      | 1,665            | 6,16         | 3,18                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 7  | 2  | 6  | 1  | 2   |    |    |    |         |
| 65 | Tb      |                  | 6,74 (a)     |                                               | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 8  | 2  | 6  | 1  | 2 ? |    |    |    |         |
| 66 | Dy      |                  | 6,82 (a)     |                                               | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 9  | 2  | 6  | 1  | 2 ? |    |    |    |         |
| 67 | Ho      |                  |              |                                               | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 10 | 2  | 6  | 1  | 2 ? |    |    |    |         |
| 68 | Er      |                  |              |                                               | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 11 | 2  | 6  | 1  | 2 ? |    |    |    |         |
| 69 | Tm      | 2,62 ?           |              | 2,68                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 13 | 2  | 6  |    | 2   |    |    |    |         |
| 70 | Yb      | 2,23             | 6,2          | 3,35                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  |    | 2   |    |    |    |         |
| 71 | Lu      | 2,16 ?           | 5,0          | 3,38                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 1  | 2   |    |    |    |         |
| 72 | Hf      | 2,19             | 5,5          | 3,43                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 2  | 2   |    |    |    |         |
| 73 | Ta      | 2,44             | 6            | 3,63                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 3  | 2   |    |    |    |         |

(a) Valeurs tirées de (9).

TABLEAU XII-6 (fin)

| Z  | Élément | Énergies (en eV) |              |                                               | K<br>1s | L  |    | M  |    |    | N  |    |    |    | O  |    |    |    | P  |    |    | Q<br>7s |
|----|---------|------------------|--------------|-----------------------------------------------|---------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---------|
|    |         | de résonance     | d'ionisation | de résonance<br>de l'atome<br>ionisé une fois |         | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d | 4f | 5s | 5p | 5d | 5f | 6s | 6p | 6d |         |
| 74 | W       | 2,49             | 7,98         | 4,48                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 4  | 2  |    |    |    |         |
| 75 | Re      | 3,57             | 7,88         |                                               | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 5  | 2  |    |    |    |         |
| 76 | Os      | 2,80             | 8,7          |                                               | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 6  | 2  |    |    |    |         |
| 77 | Ir      | 4,65             | 9,2          |                                               | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 7  | 2  |    |    |    |         |
| 78 | Pt      | 4,04             | 8,97         | 6,38                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 9  | 1  |    |    |    |         |
| 79 | Au      | 4,63             | 9,22         | 7,81                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 1  |    |    |    |         |
| 80 | Hg      | 4,89             | 10,43        | 6,38                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 2  |    |    |    |         |
| 81 | Tl      | 3,28             | 6,11         | 9,38                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 2  | 1  |    |    |         |
| 82 | Pb      | 4,33             | 7,42         | 7,35                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 2  | 2  |    |    |         |
| 83 | Bi      | 4,04             | 8,0 (b)      | 8,63                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 2  | 3  |    |    |         |
| 84 | Po      |                  | 7,25 (b)     |                                               | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 2  | 4  |    |    |         |
| 85 | At      |                  |              |                                               | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 2  | 5  |    |    |         |
| 86 | Rn      | 6,78             | 10,75        |                                               | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  |    |    |         |
| 87 | Fr      |                  |              |                                               | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 1  |    |         |
| 88 | Ra      | 2,57             | 5,28         | 2,65                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 2  |    |         |
| 89 | Ac      |                  |              |                                               | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 1  |    |         |
| 90 | Th      |                  |              | 2,12                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 2  |    |         |
| 91 | Pa      |                  |              |                                               | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 1  |    |         |
| 92 | U       | 1,44             | ~ 4          | 3,21                                          | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 3  | 2  | 1  |    |         |
| 93 | Np      |                  |              |                                               | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 4  | 2  | 1  |    |         |
| 94 | Pu      |                  |              |                                               | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 5  | 2  | 1  |    |         |
| 95 | Am      |                  |              |                                               | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 7  | 2  |    |    |         |
| 96 | Cm      |                  |              |                                               | 2       | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 10 | 7  | 2  | 1  |    |         |

(b) Valeurs tirées de (2) p. 174.

On démontre facilement que le nombre maximum d'électrons de nombre quantique principal  $n$  est égal à  $2n^2$ .

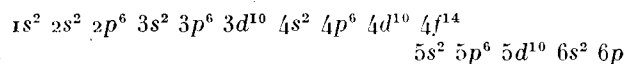
Dans le tableau XII-5, on n'a pas indiqué les valeurs correspondant aux couches  $O$ ,  $P$ , et  $Q$ , celles-ci n'étant saturées dans aucun élément.

**324. Répartition des électrons dans les éléments.** — Nous donnons p. 116 le tableau de la répartition des électrons entre les couches pour tous les éléments (supposés dans leur état fondamental), classés par numéro atomique croissant (Tableau XII-6). Il contient 3 colonnes relatives aux énergies de résonance, d'ionisation et de résonance de l'atome ionisé qui seront définies et que nous utiliserons par la suite.

Ce tableau appelle quelques remarques d'ordre général. On constate que les métaux alcalins sont caractérisés par la présence d'un électron  $s$  sur la couche externe, les alcalino-terreux par celle de 2 électrons  $s$ , etc..., les gaz rares par une couche externe de 8 électrons (sauf l'hélium, qui n'en a que deux). On constate que les éléments de transition (Sc à Ni, Y à Pd, Lu à Pt) sont caractérisés par un remplissage successif de la sous-couche  $d$  (des couches  $M$ ,  $N$  et  $O$  respectivement) alors que la couche suivante a déjà ses électrons  $s$ . On peut ainsi rendre compte de la similitude plus ou moins grande des propriétés chimiques de ces éléments de transition, et de l'existence de plusieurs valences possibles pour un même élément.

Dans le même ordre d'idées, on constate que les terres rares (série des lanthanides) sont caractérisées par une saturation progressive de la sous-couche  $4f$  (de la couche  $N$ ) alors que les sous-couches  $s$  et  $p$  de la couche  $O$ , et la sous-couche  $s$  de la couche  $P$  sont déjà remplies. On comprend que les propriétés chimiques, qui dépendent principalement des électrons externes, soient extrêmement voisines chez tous les corps de cette série ; les différences entre eux sont surtout d'ordre physique. On constate un même état de chose pour la série des actinides (Pa, U, Np, etc...).

Pour représenter la configuration électronique d'un atome, on écrit pour chaque sous-couche la valeur du nombre quantique principal de la couche dont elle fait partie, suivie de la lettre ( $s$ ,  $p$ ,  $d$  ou  $f$ ) caractéristique de la sous-couche ; à droite et en haut de cette lettre, on indique le nombre d'électrons faisant partie de cette sous-couche. On classe les sous-couches par couches, en commençant par la couche  $K$ , et, à l'intérieur d'une même couche, en les mettant dans l'ordre  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , c'est-à-dire dans l'ordre des nombres quantiques azimutaux croissants (On n'écrit pas le symbole d'une sous-couche entièrement vide). Par exemple, le cortège électronique de l'atome de Tl, pris dans son état fondamental, se représente ainsi :



ce qui exprime le fait que, dans son état fondamental, cet atome contient :

- 2 électrons  $1s$  ( $n = 1$ ,  $l = 0$ ) (couche  $K$  saturée) ;
- 2 électrons  $2s$  ( $n = 2$ ,  $l = 0$ ) et 6 électrons  $2p$  ( $n = 2$ ,  $l = 1$ ) (couche  $L$  saturée) ;
- 2 électrons  $3s$  ( $n = 3$ ,  $l = 0$ ), 6 électrons  $3p$  ( $n = 3$ ,  $l = 1$ ) et 10 électrons  $3d$  ( $n = 3$ ,  $l = 2$ ) (couche  $M$  saturée) ;
- 2 électrons  $4s$  ( $n = 4$ ,  $l = 0$ ), 6 électrons  $4p$  ( $n = 4$ ,  $l = 1$ ), 10 électrons  $4d$  ( $n = 4$ ,  $l = 2$ ) et 14 électrons  $4f$  ( $n = 4$ ,  $l = 3$ ) (couche  $N$  saturée) ;
- 2 électrons  $5s$  ( $n = 5$ ,  $l = 0$ ), 6 électrons  $5p$  ( $n = 5$ ,  $l = 1$ ) et 10 électrons  $5d$  ( $n = 5$ ,  $l = 2$ ) (couche  $O$ ) ;
- 2 électrons  $6s$  ( $n = 6$ ,  $l = 0$ ) et 1 électron  $6p$  ( $n = 6$ ,  $l = 1$ ) (couche  $P$ ).

### 33. Modèle vectoriel de l'atome.

Ces considérations sont encore insuffisantes pour caractériser complètement l'énergie du cortège électronique dans son ensemble. En effet, jusqu'à présent, nous avons considéré isolément chaque électron de l'atome, mais nous n'avons pas tenu compte de l'orientation relative des orbites électroniques les unes par rapport aux autres : la réaction des électrons les uns sur les autres a pour conséquence d'empêcher les orbites d'être orientées d'une manière quelconque. Ces réactions sont désignées par le terme général de *couplage*.

**331. Définition de l'orientation des orbites et de l'orientation de l'électron sur son orbite.** — On définit l'orientation du plan de l'orbite d'un électron par rapport à un repère quelconque, mais fixe, par un vecteur  $\vec{l}$  perpendiculaire au plan de l'orbite, dont la direction est liée au sens de parcours de l'électron sur l'orbite, et dont la grandeur est égale au produit par  $h/2\pi$  du nombre quantique azimutal de l'électron.

$$\text{Longueur de } \vec{l} = l \frac{h}{2\pi}.$$

Ce vecteur porte le nom de moment cinétique.

Nous avons déjà dit qu'à chaque électron, il fallait associer un nombre quantique de spin  $s$ , toujours égal à  $1/2$  en valeur absolue, et qui caractérise la rotation de l'électron sur lui-même. A ce nombre quantique de spin, nous associons un vecteur  $\vec{s}$  parallèle à l'axe de rotation de l'électron sur lui-même et de longueur  $\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ .

$$\text{Longueur de } \vec{s} = \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}.$$

**332. Modes de couplage. Cas des sous-couches saturées.** — La théorie prévoit plusieurs modes possibles de couplage. Le premier qui se présente à l'esprit est le suivant : les vecteurs  $\vec{l}_i$  et  $\vec{s}_i$  d'un même électron  $i$  se couplent d'abord pour donner une résultante  $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$  ; puis ces vecteurs  $\vec{j}_i$  se couplent entre eux pour

donner une résultante  $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$ . Ce mode de couplage s'appelle le *couplage j-j* et ne se rencontre que dans les atomes très lourds (Il semble bien exister aussi dans les couches profondes des électrons du cortège : c'est ce qui nous a permis au § 321 d'associer un nombre quantique interne à chaque électron). Il conduit à des phénomènes très complexes que l'on ne rencontre pratiquement pas dans les spectres de flamme.

Il existe un autre mode de couplage, de beaucoup le plus important pour les spectres optiques : les moments cinétiques  $\vec{l}_i$  de chaque électron se couplent suivant des règles que nous indiquons ci-dessous pour donner une résultante  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$  ; les vecteurs de spin  $\vec{s}_i$  se couplent aussi pour donner une résultante  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ . Finalement les vecteurs  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  se couplent à leur tour pour donner une résultante  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Ce mode de couplage s'appelle le *couplage L-S* ou *couplage Russell-Saunders*.

Dans un cas comme dans l'autre, il semble que  $\vec{J}$  (ainsi que  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  dans le second cas) puisse prendre un grand nombre de valeurs, dès que l'atome est entouré de quelques électrons. Il n'en est heureusement rien, car on démontre que les résultantes respectives des vecteurs  $\vec{l}_i$ , des vecteurs  $\vec{s}_i$  et des vecteurs  $\vec{j}_i$  des électrons d'une sous-couche saturée sont nulles toutes les trois, quel que soit le mode de couplage. Ce résultat réduit grandement le nombre de possibilités, car il n'y a à considérer que les électrons de la ou des sous-couches non saturées.

### 333. Couplage Russell-Saunders (ou couplage L-S).

— On démontre que les orbites individuelles s'orientent de manière que le vecteur  $\vec{L}$ , somme des vecteurs moments cinétiques des électrons, ait une longueur qui soit un multiple entier de  $h/2\pi$  :

$$\text{Longueur de } \vec{L} = L \frac{h}{2\pi}$$

$L$  désignant un nombre entier, positif ou nul :

$$L = 0, 1, 2, \text{ etc...}$$

A partir de la résultante  $\vec{S}$  des vecteurs de spin, on définit un nombre  $S$  par une relation analogue :

$$\text{Longueur de } \vec{S} = S \frac{h}{2\pi}$$

le couplage des spins se faisant de telle façon que  $S$  soit un multiple de  $1/2$  :

$$S = 0, 1/2, 1, 3/2, \text{ etc...}$$

A partir de la résultante  $\vec{J}$  des vecteurs  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$ , on définit un nombre  $J$  par la relation :

$$\text{Longueur de } \vec{J} = J \frac{h}{2\pi}$$

Le vecteur  $\vec{S}$  s'oriente par rapport au vecteur  $\vec{L}$  de manière que, si  $L \geq S$ ,  $J$  ne puisse prendre qu'une des  $2S + 1$  valeurs :

$$L + S, L + S - 1, \dots, L - S + 1, L - S.$$

Si  $L < S$ , les seules valeurs possibles pour  $J$  sont au nombre de  $2L + 1$  :

$$S + L, S + L - 1, \dots, S - L + 1, S - L.$$

A chaque valeur de  $J$ , correspond une valeur particulière de l'énergie de la configuration électronique. Pour des valeurs données de  $L$  et de  $S$ , il y aura donc  $2S + 1$  (ou  $2L + 1$ ) niveaux d'énergie, en général voisins : on dit qu'ils forment un multiplet.

Il suffit donc des 3 nombres  $L$ ,  $S$  et  $J$  pour caractériser un état électronique dans son ensemble. On a l'habitude de caractériser les valeurs de  $L$  par une lettre majuscule, suivant le tableau XII-7.

TABLEAU XII-7

Nomenclature des états atomiques.

| $L$    | 0         | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | etc... |
|--------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|
| Niveau | $S^{(1)}$ | $P$ | $D$ | $F$ | $G$ | $H$ | $I$ |        |

En haut et à gauche de la lettre, on indique la multiplicité  $2S + 1$  (même si  $L < S$ ), en bas et à droite la valeur de  $J$ . Par exemple l'état fondamental de  $\text{Ti}$  est caractérisé par  $^2P_{1/2}$ , ce qui indique que, dans cet état,  $L = 1$ ,  $2S + 1 = 2$  donc  $S = \frac{1}{2}$ , et  $J = \frac{1}{2}$  ( $= L - S$ ). Dans cet exemple, où la multiplicité est 2 (on dit que le niveau est double), il existe un autre état d'énergie très voisine qui ne diffère que par la valeur de  $J$  (c'est-à-dire par l'orientation de  $S$  par rapport à  $\vec{L}$ ) et qui est représenté par  $^2P_{3/2}$ , car la seule autre valeur possible pour  $J$  est ici :

$$J = L + S = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}.$$

On voit qu'à une même configuration peuvent correspondre plusieurs états, suivant les orientations relatives des orbites des électrons et de leurs spins.

**334. Parité des niveaux.** — Considérons la somme arithmétique des nombres quantiques azimutaux  $l$  de chaque électron, dans un état donné. Si cette somme

(1) Ne pas confondre la lettre  $S$ , symbole de l'état  $L = 0$ , avec la grandeur  $S$  de la résultante des spins ; ni la lettre  $s$  désignant l'état  $l = 0$  d'un électron avec son spin.

est paire, on dit que le niveau est pair ; il est impair dans le cas contraire. Il faut bien remarquer que cette parité n'a rien à voir avec celle du nombre  $L$  et en est totalement indépendante : rien n'empêche qu'un niveau correspondant à une valeur impaire de  $L$  ( $P$ ,  $F$ ,  $H$ , etc...) soit pair et réciproquement.

Les états impairs sont caractérisés par le signe  $^{\circ}$  placé en haut et à droite de la lettre majuscule caractérisant l'état.

La parité de la somme des nombres quantiques azimutaux est facile à calculer si l'on remarque que la somme arithmétique des  $l$  des électrons d'une sous-couche saturée est toujours paire (une sous-couche saturée comprend toujours un nombre pair d'électrons). Il en résulte qu'il suffit de calculer la parité de la somme des  $l$  des électrons de la ou des sous-couches non-saturées.

Par exemple, l'état fondamental des atomes d'Al, Ga, In ou Tl est un état impair, car la seule sous-couche non saturée est la sous-couche extérieure  $p$  ( $l = 1$ ), qui ne contient qu'un électron (cf. tableau XII-6) ; on le note  $2P^{\circ}_{1/2}$ .

A la suite des symboles représentant le cortège électronique d'un atome, et que nous avons définis à la fin du § 324, on ajoute le symbole que nous venons de définir. L'état fondamental de Tl se représente ainsi :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2 P^{\circ}_{1/2}$$

Indiquons tout de suite que les spectres optiques excités dans les flammes ne font intervenir que les électrons de la ou des sous-couches externes non saturées (ou de la sous-couche saturée externe, s'il n'y a pas de sous-couche non saturée, comme dans le cas des alcalino-terreux). Il est inutile d'écrire les symboles relatifs aux électrons des couches et sous-couches internes, qui restent les mêmes dans les divers états et configurations rencontrés ; on écrira donc, pour représenter l'état fondamental de Tl :  $6p^2 P^{\circ}_{1/2}$ .

Des états excités de Tl sont représentés de la même façon :  $7s^2 2S_{1/2}$ ,  $6d^2 D_{3/2}$ , etc... (Dans le cas particulier du thallium et des éléments de cette famille, Al, Ga, In, on peut encore supprimer la lettre minuscule, car la seule sous-couche non saturée ne contenant qu'un électron, les nombres  $l$  et  $L$  sont identiques. Cette remarque est valable aussi pour les alcalins).

### 34. Application aux spectres optiques. Règles de sélection dans le cas du couplage Russell-Saunders.

On a pu construire expérimentalement et théoriquement les termes spectraux des divers niveaux des atomes. Mais on constate que, dans les conditions normales d'émission ou d'absorption (qui sont celles des flammes), certaines transitions sont interdites : il ne suffit pas de prendre deux termes spectraux quelconques et de calculer leur différence pour obtenir nécessairement le nombre d'ondes d'une raie observée ; les nom-

bres d'onde que l'on pourrait calculer ainsi en faisant toutes les combinaisons possibles des termes spectraux deux à deux sont en bien plus grand nombre que ceux réellement observés.

On a déterminé expérimentalement, puis justifié théoriquement, les règles qui fixent les transitions « permises ». Ces règles portent le nom général de *règles de sélection*. Nous ne les énoncerons que dans le cas du couplage Russell-Saunders, en nous en tenant simplement aux règles correspondant aux phénomènes observés dans les flammes.

**341. Règles générales.** — 1° Il n'y a de transitions qu'entre un niveau pair et un niveau impair, et réciproquement. On dit que les niveaux de même parité ne se « combinent » pas entre eux.

2° Dans une transition, seul un électron voit ses nombres quantiques modifiés. On l'appelle l'électron optique.

Il faut maintenant distinguer les cas où l'électron optique est seul dans sa sous-couche, et celui où il est accompagné d'autres électrons (nous plaçons dans ce dernier cas, celui où il existe une ou plusieurs autres sous-couches non saturées, comme dans les éléments de transition ou la série des terres rares).

**342. Règles particulières au cas où l'électron optique est seul dans sa sous-couche et où toutes les autres sous-couches sont vides ou saturées.** — C'est le cas des alcalins et celui des éléments Al, Ga, In et Tl dans les états excités rencontrés dans les flammes.

1° Dans une transition le nombre quantique azimutal  $l$  de l'électron optique ne peut varier que d'une unité :

$$\Delta l = \pm 1.$$

Si  $l'$  est le nombre quantique azimutal de l'électron dans l'état initial et  $l''$  sa valeur dans l'état final, on ne peut avoir que :

$$l'' = l' + 1 \quad \text{ou} \quad l'' = l' - 1$$

(sauf si  $l' = 0$ , où la seule transition permise correspond à  $l'' = l' + 1$ , car  $l$  ne peut être négatif). Si on écrit les états  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , dans cet ordre, il ne peut donc y avoir de transitions qu'entre états placés côte à côte, comme le montre la fig. XII-4.

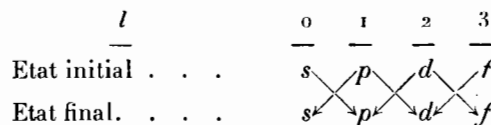


FIG. XII-4. — Règles de sélection de  $l$ .

2° Dans une transition, le nombre quantique interne  $j$  de l'électron optique reste constant ou ne varie que d'une unité :

$$\Delta j = \pm 1 \quad \text{ou} \quad 0$$

avec la restriction que la transition  $j = 0 \rightarrow j = 0$  est interdite. On a donc, avec des notations évidentes, si  $j'$  est différent de zéro :

$$j'' = j' + 1, j'' = j' \text{ ou } j'' = j' - 1;$$

si  $j' = 0$ , on ne peut avoir que  $j'' = j' + 1 = 1$ .

3° Dans une transition, la variation du nombre quantique principal  $n$  de l'électron optique n'est soumise à aucune restriction :  $\Delta n$  est quelconque, positif, négatif ou nul.

**343. Règles particulières au cas où l'électron optique n'est pas seul dans sa sous-couche et (ou) où il existe d'autres sous-couches non saturées.** — 1° Dans la transition, les nombres quantiques  $l$ ,  $j$  et  $n$  de l'électron optique sont soumis aux mêmes règles de sélection que s'il était seul :

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= \pm 1 \text{ ou } 0 \quad (0 \rightarrow 0) \\ \Delta n &\text{ quelconque.} \end{aligned}$$

2° Dans la transition, le nombre quantique  $J$  reste constant ou varie d'une unité :

$$\Delta J = \pm 1 \text{ ou } 0$$

avec la restriction que la transition  $J = 0 \rightarrow J = 0$  est interdite.

3° Dans la transition, le nombre quantique  $L$  reste constant ou varie d'une unité :

$$\Delta L = \pm 1 \text{ ou } 0.$$

On peut représenter ceci par une figure analogue à la fig. XII-4, en remplaçant les lettres minuscules par les majuscules correspondantes et en ajoutant des flèches verticales.

4° Dans la transition, le nombre quantique  $S$  reste constant :

$$\Delta S = 0.$$

Autrement dit, il n'y a pas de variation de la multiplicité au cours de la transition : les transitions ne peuvent avoir lieu qu'entre niveaux de même multiplicité.

**344. Exceptions : raies d'intercombinaison.** — Ces règles, strictement valables dans le cas du couplage Russell-Saunders pur, seront d'autant mieux vérifiées que ce mode de couplage sera plus près d'être réalisé, ce qui est le cas des atomes légers. Dans le cas des atomes lourds, le couplage est « intermédiaire » entre un couplage Russell-Saunders pur, et un couplage  $j-j$  pur. Il en résulte que certaines des règles énoncées plus haut peuvent être violées : nous rencontrerons quelques exemples qui ne vérifient pas la règle de non-variation de la multiplicité  $\Delta S = 0$ . En effet, dans la plupart des éléments de transition, il existe des transitions entre niveaux de multiplicité différente, et qui correspondent à  $\Delta S = \pm 1$ . Le même phénomène se présente dans le cas du mercure où la raie 2 537 Å provient d'un niveau faisant partie d'un triplet pour

aboutir à un niveau simple. De telles raies s'appellent des *raies d'intercombinaison*.

**345. Niveaux et raies de résonance.** — Le premier niveau excité (ou les premiers niveaux excités, quand il s'agit d'un multiplet), susceptible de se combiner avec l'état fondamental suivant les règles énoncées plus haut pour donner lieu à une transition observable, s'appelle un *niveau de résonance*, et la raie émise dans cette transition s'appelle une raie de résonance. Dans l'excitation par la flamme, la raie de résonance est la plus intense de toutes les raies émises par l'atome.

**346. Exemple de transition.** — Soit, par exemple, la raie  $\lambda = 3\,175,1$  Å de l'étain, provenant d'une transition entre l'état initial  $5p6s\ ^3P_1^0$  et l'état final  $5p^2\ ^3P_2$  (suivant la convention énoncée plus haut nous n'écrivons pas les symboles des autres électrons, qui font partie de sous-couches saturées, lesquelles ne subissent aucune modification au cours de la transition).

On constate qu'il s'agit bien d'une transition entre deux niveaux de parité différente, avec saut d'un seul électron qui, de  $6s$  devient  $5p$ .

Le tableau XII-8 indique les caractéristiques des états initial et final et permet de voir que toutes les règles énoncées aux §§ 341 à 343 sont vérifiées.

TABLEAU XII-8

Vérification des règles de sélection pour la transition  $5p6s\ ^3P_1^0 \rightarrow 5p^2\ ^3P_2$  ( $\lambda = 3\,175,1$  Å) de Sn.

| Caractéristiques                                 | Etat initial                                                            | Etat final                                               | Vérification des règles                                |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Etat des électrons de la sous-couche externe.    | $5p6s\ ^3P_1^0$<br>1 électron $5p(l_1 = 1)$<br>1 électron $6s(l_2 = 0)$ | $5p^2\ ^3P_2$<br>2 électrons $5p$<br>( $l_1 = l_2 = 1$ ) | Il n'y a saut que d'un électron de $6s \rightarrow 5p$ |
| Parité.                                          | impair<br>( $l_1 + l_2 = 1$ )                                           | pair<br>( $l_1 + l_2 = 2$ )                              | impair $\rightarrow$ pair                              |
| Nombre quantique azimutal de l'électron optique. | $l_2 = 0$                                                               | $l_2 = 1$                                                | $\Delta l = +1$                                        |
| $L$                                              | 1 (état P)                                                              | 1 (état P)                                               | $\Delta L = 0$                                         |
| $J$                                              | 1                                                                       | 2                                                        | $\Delta J = +1$                                        |
| $S$                                              | $\frac{1}{2}$<br>(puisque $2S + 1 = 3$ )                                | $\frac{1}{2}$<br>(puisque $2S + 1 = 3$ )                 | $\Delta S = 0$                                         |

Cette raie fait partie d'un ensemble de raies provenant des autres transitions possibles entre les 3 niveaux supérieurs  $5p6s\ ^3P_{0,1,2}^0$  et les trois niveaux inférieurs  $5p^2\ ^3P_{0,1,2}$ . L'ensemble de ces raies serait au nombre de 9 si toutes les transitions entre ces niveaux étaient permises, mais certaines sont interdites par les règles de sélection du nombre quantique  $J$  et leur nombre est réduit à 6 comme le montre le tableau XII-9 où l'on a indiqué les valeurs de  $J$  du niveau initial et du niveau final, et la longueur d'onde de la raie correspondante quand la transition est permise.

TABLEAU XII-9

Multiplet  $5p6s\ ^3P_{0,1,2}^0 \rightarrow 5p^2\ ^3P_{0,1,2}$  de Sn.

| $J$ initial | $J$ final | $\lambda$ en Å                                      |
|-------------|-----------|-----------------------------------------------------|
| 2           | 2         | 2 840,0                                             |
|             | 1         | 2 709,5                                             |
|             | 0         | interdit car $\Delta J = -2$                        |
| 1           | 2         | 3 175,1                                             |
|             | 1         | 3 009,1                                             |
|             | 0         | 2 863,3                                             |
| 0           | 2         | interdit car $\Delta J = +2$                        |
|             | 1         | 3 034,1                                             |
|             | 0         | interdit car on ne peut avoir $J=0 \rightarrow J=0$ |

Un tel ensemble de raies dont les niveaux initiaux et finaux ne diffèrent que par la valeur de  $J$  forment un multiplet (Ne pas confondre un multiplet de raies avec un multiplet de niveaux : l'un est la conséquence de l'autre).

#### 4. SPECTRES MOLÉCULAIRES

##### 41. Généralités.

En première approximation, l'énergie  $E$  d'une molécule isolée peut être considérée comme la somme de plusieurs quantités :

$$E = E_t + E_r + E_v + E_e \quad (\text{XII-10})$$

$E_t$  : énergie cinétique de translation qui n'intervient pas directement pour l'émission (ni pour l'absorption) des raies spectrales mais qui est une cause d'élargissement (voir ci-dessous, § 5).

$E_r$  : énergie cinétique de rotation, à laquelle correspond le terme spectral :  $F = E_r/hc$  ;

$E_v$  : énergie de vibration, à laquelle correspond le terme spectral :  $G = E_v/hc$  ;

$E_e$  : énergie d'excitation électronique, à laquelle correspond le terme spectral :  $T_e = E_e/hc$ .

Ces trois dernières énergies sont quantifiées et per-

mettent d'expliquer complètement la structure des spectres de bande. En négligeant le mouvement de translation, qui n'est pas quantifié, les termes spectraux d'une molécule isolée sont de la forme :

$$T = T_e + G + F \quad (\text{XII-11})$$

Nous ne considérons, sauf exception, que le cas des molécules biatomiques, le mot molécule étant pris dans un sens large qui comprend les systèmes d'atomes chimiquement instables, ou radicaux, comme OH, LaO, AlO, CN, etc... : leur existence, bien qu'éphémère ( $10^{-2}$  sec en général) est cependant suffisamment longue devant la durée de vie des états excités (de l'ordre de  $10^{-8}$  sec) pour qu'ils puissent se manifester par leur spectre d'émission, avant de disparaître par réaction chimique.

Nous ne ferons qu'un exposé élémentaire, donnant simplement les grandes lignes de la théorie des spectres moléculaires. Pour un exposé plus complet, mais encore assez simple, on pourra consulter G. Bruhat (3) ou G. Guinier (7) ; on trouvera une théorie complète dans le traité de G. Herzberg (8) et des renseignements particulièrement intéressants pour les spectres de flammes dans l'ouvrage de A. G. Gaydon (6).

##### 42. Énergie de rotation et spectres de rotation pure.

###### 421. Expression quantique de l'énergie de rotation.

— Soit une molécule dans son état électronique fondamental et ne vibrant pas. Elle peut tourner autour d'un axe perpendiculaire à la droite joignant les centres A et B des atomes et passant par leur centre de gravité G (fig. XII-5). Si  $I$  désigne le moment d'inertie de la molécule par rapport à cet axe et  $\omega$  la vitesse angulaire de rotation autour de cet axe, on démontre en mécanique quantique, que les seules rotations stables sont celles dont l'énergie vérifie la relation :

$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{h}{8\pi^2 I} K(K+1) \quad (\text{XII-12})$$

$h$  : constante de Planck,

$K$  : nombre quantique de rotation ne pouvant prendre que des valeurs entières positives ou nulles.

Les termes de rotation pure sont donc de la forme :

$$F = \frac{E_r}{hc} = BK(K+1) \quad (\text{XII-13})$$

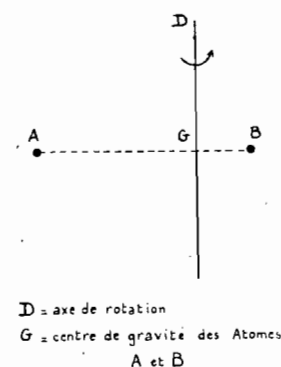


FIG. XII-5. — Rotation d'une molécule biatomique.

en posant :

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \quad (\text{XII-14})$$

Les transitions entre les divers niveaux de rotation pure, qui sont régies par la règle de sélection :

$$\Delta K = K' (\text{état initial}) - K'' (\text{état final}) = \pm 1,$$

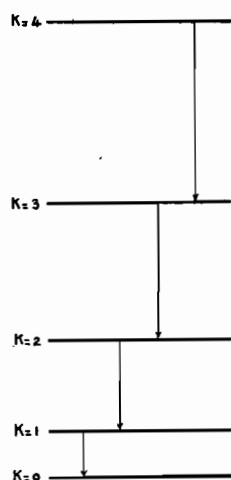


FIG. XII-6. — Schéma des niveaux de vibration d'une molécule biatomique.

donnent lieu à un spectre situé dans l'infra-rouge lointain et quelquefois dans le domaine des ondes millimétriques ou centimétriques, du fait de la petitesse de  $B$  (pour OH :  $B = 18,515 \text{ cm}^{-1}$ , pour CN :  $B = 1,8905 \text{ cm}^{-1}$ , pour  $C_2$  :  $B = 1,6242 \text{ cm}^{-1}$ , etc., etc.).

Ces spectres ne pouvant s'observer qu'en absorption, nous ne les décrivons pas. On a simplement dessiné, fig. XII-6, le schéma des niveaux de rotation, avec des flèches indiquant les transitions permises.

**422. Influence de la force centrifuge.** — Les formules XII-12 et XII-13 ne tiennent pas compte de la distorsion par la force centrifuge. Si on

la prend en charge, on démontre que le terme de rotation devient :

$$F = BK(K+1) - DK^2(K+1)^2 \quad (\text{XII-15})$$

$D$  étant une nouvelle constante, toujours positive, liée à  $B$  et à la fréquence de vibration de la molécule, que nous définirons au § suivant. Elle est toujours beaucoup plus petite que  $B$  (pour OH :  $D = 0,00187 \text{ cm}^{-1}$ , pour CN :  $D = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  ; pour  $C_2$  :  $D = 7,02 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ).

#### 43. Énergie de vibration et spectres de vibration-rotation.

**431. Énergie d'un vibreur harmonique.** — Au mouvement de rotation, s'ajoute un mouvement de vibration des atomes autour



FIG. XII-7. — Vibration d'une molécule biatomique.

de leur position d'équilibre, le long de la droite qui les joint (fig. XII-7). Il en résulte une énergie de vibration composée de deux termes : l'énergie cinétique des noyaux et

l'énergie potentielle due à la force de rappel responsable de la cohésion de la molécule, qui tend à ramener les noyaux à leur distance d'équilibre  $r_e$ . Au cours

du mouvement, il y a échange entre l'énergie potentielle et l'énergie cinétique, leur somme restant constante.

Cette somme s'appelle l'énergie de vibration de la molécule. En première approximation, la vibration est une oscillation sinusoïdale de fréquence  $c\omega_e$  (« vibreur harmonique »). On démontre quantiquement que le mouvement de vibration ne peut s'effectuer qu'avec une énergie donnée par la formule :

$$E_v = hc\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{XII-16})$$

$v$  étant un nombre entier, positif ou nul, appelé *nombre quantique de vibration*.

Les termes de vibration sont donc de la forme :

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right). \quad (\text{XII-17})$$

La partie gauche de la fig. XII-8 représente les niveaux d'énergie de vibration. On remarque qu'ils sont équidistants et que le niveau inférieur ( $v = 0$ ) a une énergie non nulle ( $hc\omega_e/2$ ) : une molécule a toujours un mouvement de vibration même au zéro absolu.

Si l'on tient compte du mouvement de rotation, les termes spectraux de la molécule deviennent :

$$G(v) + F = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + BK(K+1) \quad (\text{XII-18})$$

(en négligeant, dans cette théorie simplifiée, la distorsion par la force centrifuge).

La partie droite de la fig. XII-8 représente les niveaux d'énergie du vibreur harmonique tournant.

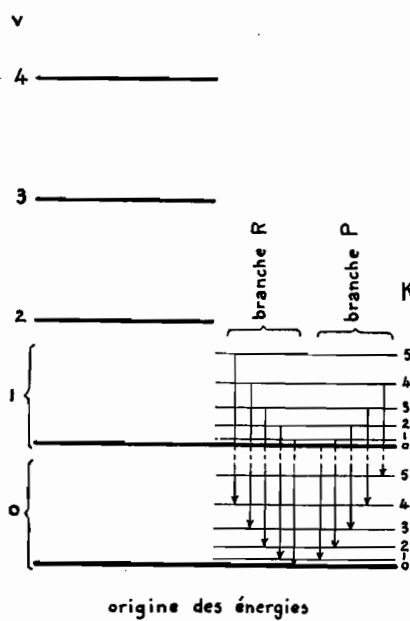


FIG. XII-8. Schéma des niveaux de vibration et de rotation de OH.

$\omega_e$  est toujours beaucoup plus grand que  $B$  (pour OH :  $\omega_e = 3\,735\text{ cm}^{-1}$ ; pour CN :  $\omega_e = 2\,068,70\text{ cm}^{-1}$ ; pour  $C_2$  :  $\omega_e = 1\,641,35\text{ cm}^{-1}$ ). Il en résulte que les niveaux de rotation sont voisins du niveau de vibration qui leur sert de point de départ. Pour que la fig. XII-8 (qui représente les niveaux de vibration-rotation de OH) soit lisible, l'échelle des niveaux de rotation est cinq fois plus grande que celle des niveaux de vibration.

**432. Règles de sélection du vibreur harmonique tournant.** — D'une manière générale, nous mettrons le signe ' aux grandeurs caractéristiques du niveau supérieur et le signe '' à celles du niveau inférieur. Les seules transitions permises en émission sont celles définies par :

$$\Delta v = v' - v'' = +1 \quad (\text{XII-19})$$

avec :

$$\Delta K = K' - K'' = \pm 1 \quad (\text{XII-20})$$

Le nombre d'ondes d'une raie de vibration-rotation est, d'après (XII-18) :

$$\begin{aligned} \sigma &= [G(v') + F'] - [G(v'') + F''] \\ &= \left[ \omega_e \left( v' + \frac{1}{2} \right) + BK'(K' + 1) \right] \\ &\quad - \left[ \omega_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right) + BK''(K'' + 1) \right] \\ &= \omega_e(v' - v'') + B[K'(K' + 1) - K''(K'' + 1)]. \end{aligned}$$

Pour  $\Delta K = +1$ , en posant  $K'' = K$  :

$$\sigma = \omega_e + 2B + 2BK \quad K \geq 0 \text{ (branche R)} \quad (\text{XII-21})$$

Pour  $\Delta K = -1$ , en posant  $K'' = K$  :

$$\sigma = \omega_e - 2BK \quad K \geq 1 \text{ (branche P)} \quad (\text{XII-22})$$

Dans ces 2 formules (XII-21) et (XII-22),  $K$  désigne le nombre quantique de rotation de l'état inférieur. Le spectre est formé d'une succession de raies équidistantes, dans l'échelle des nombres d'onde, et séparées par l'intervalle  $2B$ , sauf au milieu, où l'intervalle est  $4B$  (on passe de  $\omega_e - 2B$  à  $\omega_e + 2B$ ) par suite de l'interdiction de transition sans variation du nombre quantique de rotation. L'ensemble de ces raies forme le spectre de vibration-rotation de la molécule, ou bande de vibration-rotation. On a reproduit, fig. XII-9,

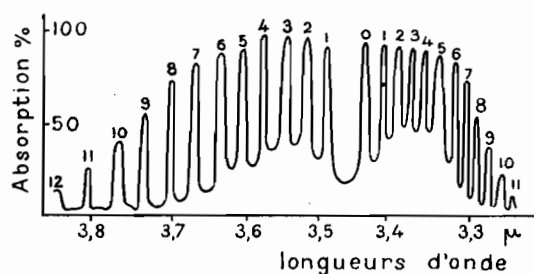


Fig. XII-9. — Spectre de vibration-rotation d'HCl (en absorption).

le spectre de vibration-rotation d'HCl (observé en absorption). L'absence d'une raie au centre est frappante (« missing line ») et divise le spectre en deux parties : celle située vers les grandes longueurs d'onde correspond à  $\Delta K = -1$  et s'appelle la *branche P*; l'autre correspond à  $\Delta K = +1$  et s'appelle la *branche R*. On désigne les raies par la lettre de leur branche suivie du nombre quantique de rotation de l'état inférieur entre parenthèses : ...,  $P(3)$ ,  $P(2)$ ,  $P(1)$ ,  $R(0)$ ,  $R(1)$ , ...

**433. Intensités.** — Toutes ces raies n'ont pas la même intensité. En émission, l'intensité de chacune d'elles dépend de  $K'$  et du nombre de molécules dans le niveau initial, ce dernier étant lié à la température. En représentant schématiquement chaque raie par un segment vertical dont l'ordonnée est proportionnelle à l'intensité, on a l'allure de la fig. XII-10 (a). Quand

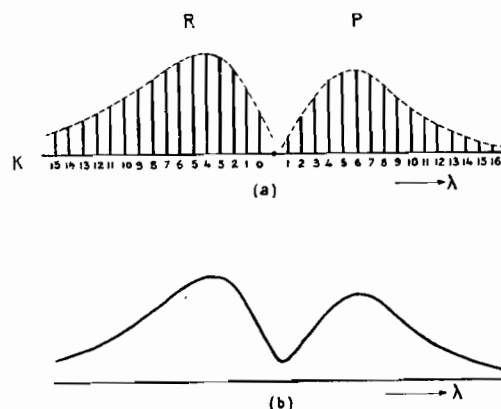


Fig. XII-10. — Répartition d'intensité dans une bande de vibration-rotation d'une molécule biatomique.

a, résolue. — b, non résolue.

la bande de vibration-rotation n'est pas résolue en ses composantes individuelles (raies trop serrées pour l'appareil dispersif employé, ou raies larges empiétant les unes sur les autres), on a l'allure de la fig. XII-10 (b), avec un minimum central et 2 maxima en général non symétriques par rapport au minimum, et inégaux. Les maxima latéraux sont d'autant plus écartés que la température du gaz dont on observe l'émission est plus élevée. L'étude de la répartition d'intensité dans une bande de vibration-rotation est une méthode possible de détermination de la température des molécules du gaz (température de rotation).

Dans le cas de molécules formées de plus de 2 atomes, on peut observer plusieurs bandes de vibration-rotation, chacune d'elles correspondant à un type particulier (mode normal) de vibration des atomes (une molécule triatomique a 3 modes normaux, une molécule tétraatomique en a 6, d'une manière générale, une molécule  $N$ -atomique en a  $3N - 6$ ). Dans ce cas-là,

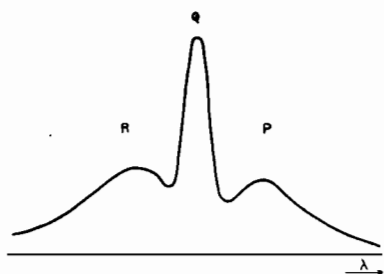


FIG. XII-11. — Répartition d'intensité dans une bande de vibration-rotation non résolue, avec branche Q.

le minimum central est souvent remplacé par un maximum, beaucoup plus grand que les maxima latéraux, qui existent toujours ; ce maximum correspondant à la transition  $\Delta K = 0$ , qui est permise pour les molécules présentant ce phénomène, et s'appelle la branche Q. Quand les raies du spectre ne sont pas résolues (ce qui est le cas général, en émission), la répartition d'intensité a l'allure de la fig. XII-11.

**434. Anharmonicité du mouvement de vibration et énergie de dissociation.** — Nous avons simplifié le problème en admettant que le mouvement de vibration est un mouvement sinusoïdal pur (vibration « harmonique ») de fréquence  $\omega_e$ . On démontre, en mécanique classique, que cela revient à admettre que l'énergie potentielle  $V$  est proportionnelle au carré de la variation de la distance des noyaux  $r - r_e$ , en désignant par  $r_e$  la distance des noyaux au repos :

$$V = k(r - r_e)^2.$$

Autrement dit, on suppose que la courbe représentant la variation de  $V$  avec la distance des noyaux est une parabole d'axe vertical, ayant son sommet au point d'abscisse  $r = r_e$  (fig. XII-12).

Il est facile de voir qu'il ne peut physiquement en être ainsi, sauf, peut-être, au voisinage du sommet de la parabole (c'est-à-dire pour  $r \approx r_e$ ). En effet, l'énergie potentielle, pour une certaine valeur  $r$  de la distance des noyaux, est l'énergie qu'il faut fournir pour amener les noyaux de la distance  $r_e$  à la distance  $r$  (comme quand on comprime ou qu'on étend un ressort). Du fait de l'impénétrabilité des noyaux et du champ de forces nucléaires qui les entoure, les noyaux ne peuvent jamais être amenés au

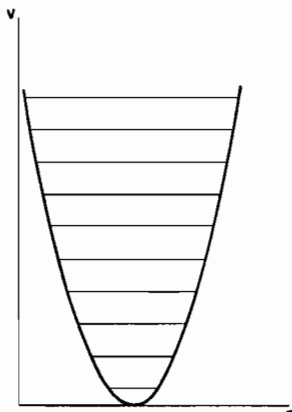


FIG. XII-12. — Courbe d'énergie potentielle parabolique, avec niveaux d'énergie équidistants.

contact et l'énergie qu'il faut fournir pour les rapprocher croît certainement beaucoup plus vite que ne l'indique la branche de gauche de la parabole. Au contraire, pour écarter les noyaux de leur position d'équilibre, l'énergie à fournir ne devient jamais infinie ; elle croît donc certainement moins vite que la branche de droite de la parabole. Pour une certaine valeur de l'énergie, qui est l'énergie de dissociation de la molécule, les 2 atomes sont complètement séparés. La branche de droite de la courbe d'énergie potentielle croît donc de moins en moins rapidement et tend vers une asymptote horizontale dont l'ordonnée est

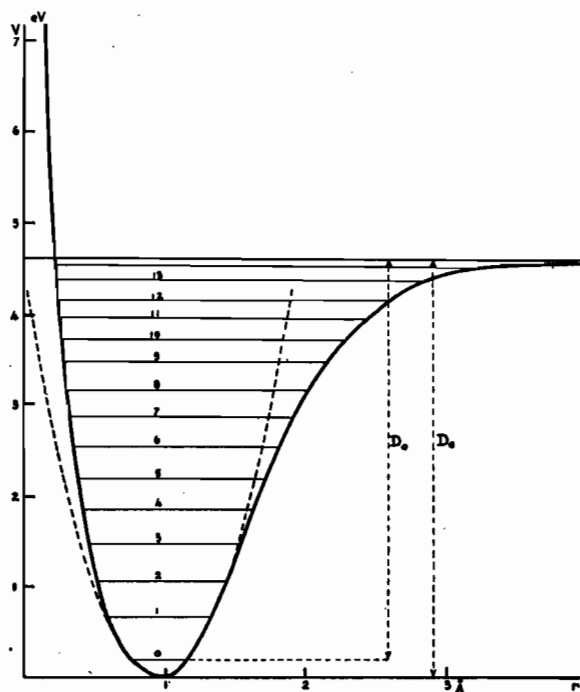


FIG. XII-13. — Courbe réelle d'énergie potentielle d'une molécule diatomique (OH) avec les niveaux de vibration.

égale à l'énergie de dissociation de la molécule. La courbe véritable d'énergie potentielle a l'allure de la fig. XII-13, où l'on a tracé en pointillé la parabole pour comparaison.

L'énergie de dissociation  $D_0$ , est mesurée par la distance entre l'asymptote horizontale et le niveau  $v = 0$ . Dans des problèmes théoriques, il est souvent plus commode d'utiliser la quantité  $D_e$ , distance de l'asymptote au minimum de la courbe de potentiel.

Le fait que la courbe véritable d'énergie potentielle n'est pas une parabole a plusieurs conséquences :

1° Les niveaux d'énergie ne sont plus équidistants, mais se resserrent au fur et à mesure que  $v$  croît.

2° Il peut exister d'autres transitions que celles définies par  $\Delta v = 1$  ; mais elles produisent un spectre d'intensité beaucoup plus faible que le spectre correspondant à  $\Delta v = 1$ .

On a cherché à représenter par une fonction la courbe réelle d'énergie potentielle. Parmi toutes les fonctions proposées, la plus employée est la fonction de Morse :

$$V = D_e [1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2 \quad (\text{XII-23})$$

avec :

$$\beta = \omega_e \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{h D_e}} \quad (\text{XII-24})$$

$\mu$  : masse réduite de la molécule, définie par la relation  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ ,  $m_1$  et  $m_2$  étant les masses de chacun des atomes.

De (XII-23), on déduit les termes de vibration, par application des principes de la mécanique quantique :

$$G(v) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (\text{XII-25})$$

avec :

$$x_e \omega_e = \frac{\omega_e^2}{4 D_e} \quad (\text{XII-26})$$

Ils diffèrent de la formule (XII-17) de la théorie élémentaire par le terme correctif  $-x_e \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$  qui rend compte du resserrement des niveaux, pour les valeurs croissantes de  $v$ . Les valeurs de  $x_e \omega_e$  sont petites devant celles de  $\omega_e$  (pour OH :  $x_e \omega_e = 82,81 \text{ cm}^{-1}$  ; pour CN :  $x_e \omega_e = 13,144 \text{ cm}^{-1}$  ; pour  $\text{C}_2$  :  $x_e \omega_e = 11,67 \text{ cm}^{-1}$ ).

La formule (XII-26) permet de calculer  $D_e$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) à partir des valeurs mesurées de  $\omega_e$  et de  $x_e \omega_e$  exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous nous en tiendrons là pour la théorie de l'énergie de vibration des molécules biatomiques. Le lecteur pourra se reporter à G. Herzberg (8) pour toutes les conséquences de l'anharmonicité des vibrations dans les spectres de vibration-rotation.

**435. Influence de la vibration sur la rotation.** — Jusqu'à présent, nous n'avons pas tenu compte d'une interaction possible entre les mouvements de vibration et de rotation, et nous avons considéré que l'énergie d'une molécule tournant et vibrant est simplement la somme de ses énergies de rotation et de vibration, considérées isolément. On voit bien qu'il ne peut en être ainsi, car la constante de rotation  $B$  dépend du moment d'inertie  $I$ , qui dépend lui-même de la distance des noyaux, donc qui varie au cours de la vibration. Mais la vibration s'effectuant avec une fréquence beaucoup plus grande que la fréquence de rotation, on admet qu'au cours de la rotation  $I$  (ou plutôt  $1/I$ ) n'intervient que par sa valeur moyenne, au cours d'une vibration complète. Il en résulte que l'on conserve à l'énergie de rotation la même forme, mais en admettant que la constante  $B$  (et aussi  $D$ , mais dans une moindre mesure) dépend du niveau de vibration considéré. On prend comme terme de rotation pour une molécule dans le niveau de vibration  $v$ , l'expression :

$$F = B_v K(K+1) - D_v K^2(K+1)^2 \quad (\text{XII-27})$$

avec :

$$B_v = B_e + \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (\text{XII-28})$$

$$D_v = D_e + \beta_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (\text{XII-29})$$

Les formules (XII-28) et (XII-29) sont empiriques. Dans la plupart des cas, les termes en  $\gamma_e$  et  $\beta_e$  sont négligeables et ces constantes ne sont alors pas mentionnées dans les tables (1).

**436. Remarque.** — Toutes les molécules n'ont pas un spectre de vibration-rotation ou de rotation pure. Pour que ces spectres existent, il faut que les molécules vérifient une condition préalable. Pour le spectre de rotation pure, il faut que la molécule présente une dissymétrie qui se traduit par une dissymétrie électrique : les centres de gravité des charges positives (noyaux) et des charges négatives (électrons) doivent être distincts ; on dit alors que la molécule possède un moment électrique permanent. C'est le cas de HCl, mais pas celui des molécules symétriques, comme  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2$ , etc...

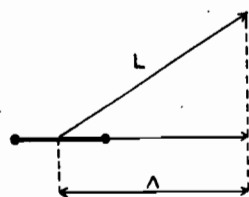
Pour le spectre de vibration-rotation, il faut que, au cours de la vibration, il y ait variation du moment électrique permanent, si la molécule en possède un, ou que la vibration crée elle-même une dissymétrie des charges électriques à l'intérieur de la molécule (moment électrique induit). Les molécules symétriques, comme  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2$ , etc. n'ont pas de spectre de vibration-rotation, alors que OH, qui possède un moment électrique permanent, en a un.

#### 44. Énergie électronique et spectres de bandes électroniques.

**441. Énergie électronique d'une molécule biatomique.** — Ce sujet est très vaste et complexe et nous ne donnerons encore que des principes généraux.

Supposons d'abord les noyaux au repos, les électrons des atomes formant la molécule décrivent des orbites plus ou moins compliquées, à chacune desquelles on associe un moment cinétique orbital. Soit  $\vec{L}$  la résultante de ces moments cinétiques, et  $L$  sa longueur en unité  $h/2\pi$ . Dans les molécules, la quantité importante est la longueur  $\Lambda$  de sa projection sur l'axe internucléaire (droite joignant les noyaux).  $L$  est entier et  $\Lambda$  ne peut prendre que les valeurs 0, 1, 2

(1) Dans la formule (XII-29), ne pas confondre  $D_e$  avec l'énergie de dissociation représentée par le même symbole. Dans les calculs numériques, il n'y a aucune confusion possible, ces 2 quantités étant d'un ordre de grandeur totalement différent : les énergies de dissociation sont de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers de  $\text{cm}^{-1}$ , les constantes  $D_e$  de la formule (XII-29) sont toujours inférieures à  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

FIG. XII-14.  
Définition de  $\Lambda$ .

...  $L$  (fig. XII-14). Par analogie avec les atomes, on représentera par une lettre grecque majuscule l'état d'une molécule suivant la valeur de  $\Lambda$  (Tableau XII-10). La valeur de  $\Lambda$  fixe en première approximation l'énergie électronique de l'état.

TABLEAU XII-10

| $\Lambda =$ | 0        | 1     | 2        | 3      | etc... |
|-------------|----------|-------|----------|--------|--------|
| état        | $\Sigma$ | $\Pi$ | $\Delta$ | $\Phi$ |        |

On considère de même la résultante  $\vec{S}$  des spins des divers électrons et on désigne par  $S$  sa longueur, en unités  $h/2\pi$  ( $S$  est entier si la molécule contient un nombre pair d'électrons, entier  $+ 1/2$  si elle en contient un nombre impair). On désigne par  $\Sigma$  <sup>(1)</sup> la longueur de sa projection sur l'axe internucléaire, toujours en unités  $h/2\pi$ .  $\Sigma$  ne peut prendre qu'une des  $2S + 1$  valeurs :

$$S, S - 1, S - 2, \dots, -S + 1, -S.$$

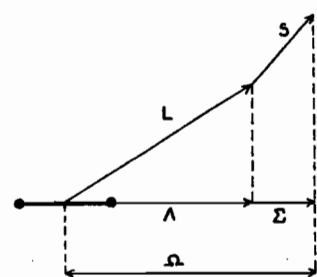
Les valeurs négatives de  $\Sigma$  correspondent au cas où la projection de  $\vec{S}$  sur l'axe internucléaire a un sens opposé à celui de la projection de  $\vec{L}$ .

On considère la somme algébrique de  $\Lambda$  et de  $\Sigma$  (fig. XII-15) :

$$\Omega = \Lambda + \Sigma.$$

Pour une valeur donnée de  $\Lambda$  ( $\neq 0$ ),  $\Omega$  peut prendre  $2S + 1$  valeurs différentes à chacune desquelles correspond une certaine

valeur de l'énergie électronique. Ces valeurs, voisines, forment un multiplet ; la multiplicité du niveau est  $2S + 1$ . On indique la valeur de la multiplicité en haut et à gauche de la lettre grecque représentant l'état, et la valeur de  $\Omega$  en bas et à droite.

FIG. XII-15. — Définition de  $\Omega$ .

Par exemple l'état de la molécule OH où  $\Lambda = 1$ ,  $S = 1/2$ ,  $\Omega = 1/2$ , se représente par le symbole  $^2\Pi_{1/2}$ . On voit l'analogie

<sup>(1)</sup> Ne pas confondre ce nombre quantique avec la lettre  $\Sigma$ , symbole des états  $\Lambda = 0$ .

avec les niveaux atomiques :  $\Lambda$  joue le rôle de  $L$ , et  $\Omega$  celui de  $J$  ; mais, contrairement aux atomes, on ne connaît pas de molécule où  $S$  soit supérieur à 1. Si  $\Lambda = 0$  (état  $\Sigma$ ), le niveau est unique. On indique cependant la valeur de la multiplicité comme pour les autres états.

Comme il peut arriver que des états différents d'une même molécule soient de même nature, on fait précéder la lettre grecque d'une majuscule romaine, la même pour tous les états d'un même multiplet. La lettre  $X$  est réservée à l'état fondamental (par exemple l'état fondamental de OH s'écrit :  $X^2\Pi_{1/2}$ ) ; pour les autres états, on utilise l'ordre alphabétique A, B, C, etc... dans l'ordre des niveaux croissants.

**442. Couplage de la rotation de la molécule avec celle des électrons.** — Jusqu'à présent, nous avons négligé la rotation des noyaux. Si l'on en tient compte, il faut la coupler avec la rotation des électrons et leurs spins. Ce problème est complexe. On constate que le couplage peut se faire de diverses façons, suivant la nature de la molécule et son état électronique. Hundt a été amené à considérer cinq cas possibles de types de couplage. Nous ne les décrirons pas. Nous dirons simplement que, pour les cas qui nous intéressent, les termes spectraux relatifs à l'ensemble de l'énergie électronique et de l'énergie de rotation des noyaux, peuvent, en première approximation, se mettre sous la forme :

$$T_1 = T_e + Bm(m + 1) \quad (\text{XII-30})$$

ou :

$$T_1 = T_e + Bm(m + 1) - Dm^2(m + 1)^2 \quad (\text{X-31})$$

si l'on tient compte de la distorsion sous l'action de la force centrifuge.

$T_e$  est le « terme électronique », défini au § 41,  $B$  et  $D$  ont les significations indiquées au § 42,  $m$  est un nombre quantique entier qui dépend des nombres quantiques  $K$ ,  $\Lambda$  et  $\Sigma$  suivant le type de couplage. Pour simplifier le langage, nous l'appellerons dans la suite, nombre quantique de rotation.

Si l'on tient compte maintenant du mouvement de vibration, les termes spectraux ont finalement la forme :

$$T = T_e + \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_v m(m + 1) - D_v m^2(m + 1)^2 \quad \left. \vphantom{T = T_e + \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2} \right\} (\text{XII-32})$$

(Nous avons mis des indices  $v$  à  $B$  et à  $D$  pour rappeler que leurs valeurs varient avec le nombre quantique de vibration).

Signalons, pour fixer les idées, que le terme électronique  $T_e$  est, en règle générale, toujours beaucoup plus grand que les termes de vibration et de rotation. Il peut atteindre plusieurs dizaines de milliers de  $\text{cm}^{-1}$ .

**443. Règles de sélection.** — Les règles de sélection dépendent du type de couplage et de la nature des

états électroniques supérieurs et inférieurs. Nous ne pouvons les énoncer pour chaque cas. Il existe cependant des règles assez générales qui sont les suivantes :

1° Toute transition électronique est accompagnée, en général, d'une variation du nombre quantique de rotation ; elle peut être accompagnée d'une variation du nombre quantique de vibration.

2° La variation du nombre quantique de vibration est quelconque.

3° Au cours d'une transition électronique :  $\Delta m = \pm 1$  ou 0, avec la restriction que la transition  $m = 0 \rightarrow m = 0$  est interdite.

Dans certains cas, on peut encore avoir :  $\Delta m = \pm 2$ .

Il en résulte qu'une transition électronique qui, dans les atomes, ne donne qu'une raie (ou un multiplet) va donner ici un très grand nombre de raies (ou de multiplets). Du fait des ordres de grandeur de  $T_e$ ,  $\omega_e$  et  $B_v$ , ces raies vont se grouper pour former diverses « bandes » et « systèmes de bandes ».

**444. Structure rotationnelle d'une bande électronique.** — Parmi toutes les raies provenant d'une même transition électronique, considérons toutes celles qui correspondent à la même transition de vibration.

Soit le terme supérieur :

$$\left. \begin{aligned} T' &= T'_e + \omega'_e(v' + 1/2) - x'_e\omega'_e(v' + 1/2)^2 \\ &+ B'_v m'(m' + 1) = A' + B'_v m'(m' + 1) \end{aligned} \right\} \quad (\text{XII-33})$$

et le terme inférieur :

$$\left. \begin{aligned} T'' &= T''_e + \omega''_e(v'' + 1/2) - x''_e\omega''_e(v'' + 1/2)^2 \\ &+ B''_v m''(m'' + 1) = A'' + B''_v m''(m'' + 1) \end{aligned} \right\} \quad (\text{XII-34})$$

(L'excitation électronique d'une molécule modifie profondément son architecture, et par voie de conséquence, ses constantes de vibration et de rotation).

Dans la transition de l'état supérieur à l'état inférieur où le terme électronique passe de  $T'_e$  à  $T''_e$ , le nombre quantique de vibration de  $v'$  à  $v''$  et le nombre quantique de rotation de  $m'$  à  $m''$ , il y a émission d'une raie de nombre d'onde :

$$\sigma = A' - A'' + B'_v m'(m' + 1) - B''_v m''(m'' + 1). \quad (\text{XII-35})$$

Pour les raies d'une même bande,  $A'$  et  $A''$ , qui ne dépendent pas des nombres quantiques de rotation, restent constants et nous pouvons remplacer  $A' - A''$  par une constante  $A$ .

Les transitions  $\Delta m = m' - m'' = -1$  donnent les raies de nombre d'onde :

$$\begin{aligned} \sigma_P &= A - (B'_v + B''_v)m + (B'_v - B''_v)m^2 \quad (\text{XII-36}) \\ &= A - Bm + Cm^2 \quad m \geq 1 \end{aligned}$$

en posant :

$$m'' = m, \quad m' = m - 1, \quad B = B'_v + B''_v, \quad C = B'_v - B''_v.$$

Les transitions  $\Delta m = m' - m'' = +1$  donnent les raies de nombre d'onde :

$$\sigma_R = A + Bm + Cm^2 \quad m \geq 1 \quad (\text{XII-37})$$

en posant, cette fois-ci :

$$m' = m, \quad m'' = m - 1.$$

Les transitions  $\Delta m = m' - m'' = 0$  donnent les raies de nombre d'onde :

$$\sigma_Q = A + Cm + Cm^2 \quad m \geq 1 \quad (\text{XII-38})$$

Ces formules que nous venons d'établir théoriquement, ont été découvertes expérimentalement par Deslandres en 1885.

On écrit souvent l'équation (XII-37) sous une autre forme, en posant  $m' = m + 1$ ,  $m'' = m$ . On a alors :

$$\sigma_R = A + B + C + (B + 2C)m + Cm^2 \quad m \geq 0 \quad (\text{XII-37}')$$

Ceci a l'avantage que, dans les 3 équations (XII-36), (XII-37') et (XII-38),  $m$  désigne toujours le nombre quantique de rotation de l'état inférieur, alors que dans l'équation (XII-37), il désigne celui de l'état supérieur.

Numériquement les coefficients  $B$  et  $C$  sont très petits devant  $A$ . Par exemple, pour la transition  $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ ,  $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$  de OH, on a :

$$\begin{aligned} \sigma_P &= 32477,7 - 35,48 m - 1,554 m^2 \text{ cm}^{-1} \\ \sigma_Q &= 32477,7 - 1,554 m - 1,554 m^2 \text{ cm}^{-1} \\ \sigma_R &= 32477,7 + 35,48 m - 1,554 m^2 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

(avec la notation de l'équation XII-37).

Il en résulte que les nombres d'ondes obtenus en donnant à  $m$  la suite des nombres entiers, sont très voisins. L'ensemble de ces transitions fournit une suite de raies très serrées qui constituent une « bande » d'aspect caractéristique.

Les raies  $\Delta m = -1$  forment la branche  $P$  ; les raies  $\Delta m = 0$ , la branche  $Q$  ; les raies  $\Delta m = +1$ , la branche  $R$ . On numérote les raies de chaque branche par la valeur du nombre quantique de rotation de l'état inférieur, comme dans les spectres de vibration-rotation.

On peut représenter une bande sur un diagramme en axes rectangulaires en portant les nombres d'onde en abscisses et les valeurs de  $m$  en ordonnées. On a ainsi 3 séries de points situés chacun sur une branche de parabole (paraboles de Fortrat), correspondant respectivement aux branches  $P$ ,  $Q$  et  $R$ . La fig. XII-16 représente les branches  $P$ ,  $Q$  et  $R$  de la bande 3 064 Å de OH ( $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ ,  $v' \rightarrow v''$ ). On constate qu'une des branches se replie sur elle-même (ici la branche  $R$ ) ; au voisinage du sommet de la parabole les raies sont très serrées et, quelle que soit la branche, toutes les raies sont situées du même côté de ce sommet : il forme la « tête » de la bande. Ce phénomène est général : si le coefficient  $C$  des équations (XII-36), (XII-37) et (XII-38) est différent de zéro, il y a toujours repliement d'une branche ( $P$  si  $C > 0$ ,  $R$  si  $C < 0$ ) et existence d'une tête de bande. S'il est nul, les paraboles

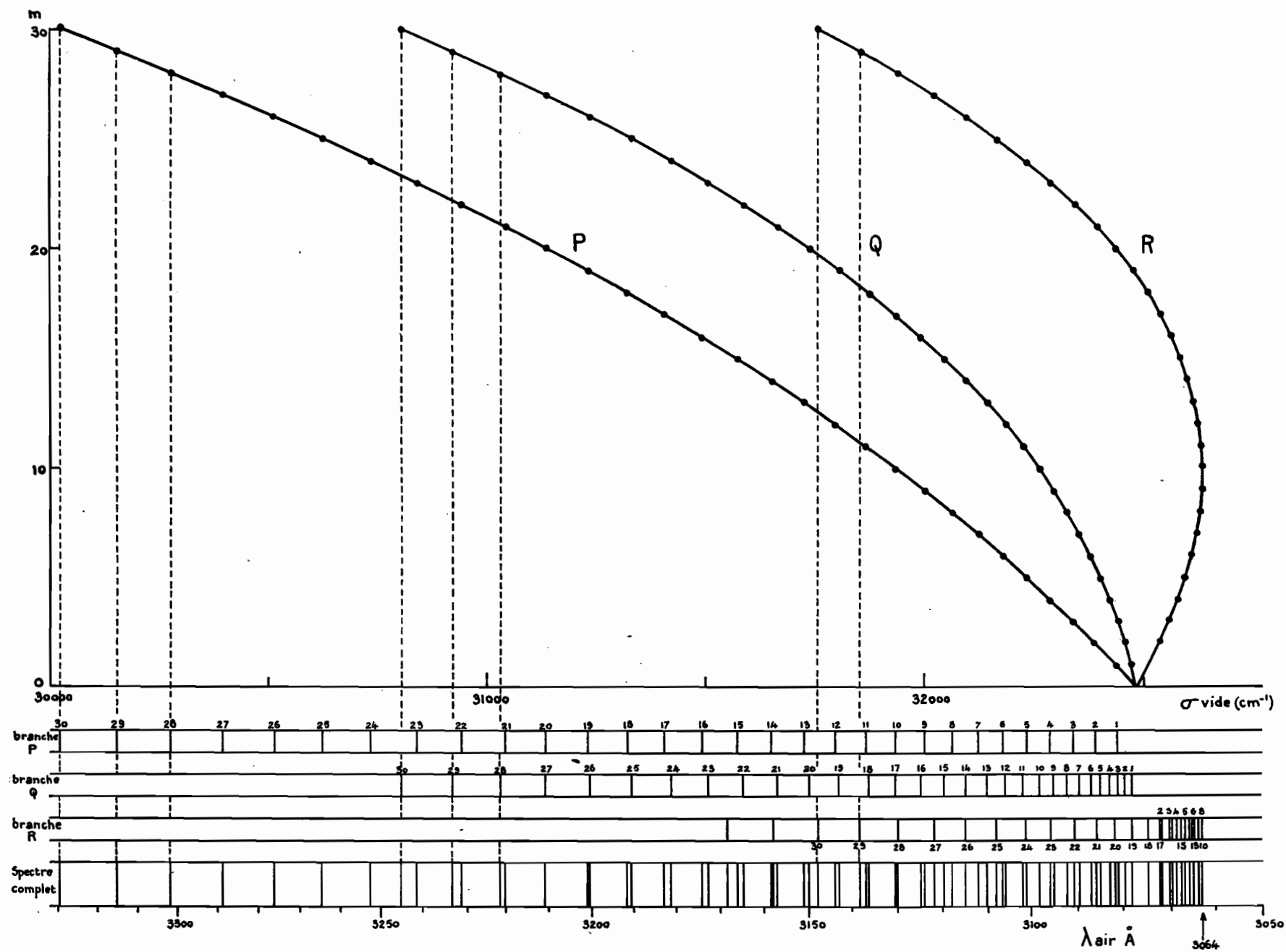


FIG. XII-16. — Branches P, Q, R de la bande  $\lambda$  3 064  $\text{\AA}$  de OH.

les sont remplacées par des droites, et il n'y a plus de tête de bande. On dit qu'on a affaire à une bande sans tête. De telles bandes sont assez rares.

Quand les transitions  $\Delta m = \pm 2$  sont permises, elles donnent lieu à deux autres branches de parabole (O pour  $\Delta m = -2$ , S pour  $\Delta m = +2$ ). Le lecteur en obtiendra facilement les équations en faisant  $m'' = m$  et  $m' = m \pm 2$  dans l'équation (XII-35).

Le nombre de branches dans une bande dépend des règles de sélection, donc des états électroniques initiaux et finaux. Suivant la nature de ces états, on peut avoir jusqu'à 12 branches. Tel est le cas de la transition  $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$  responsable des bandes ultra-violettes de OH ; elles ont toutes été observées dans la bande dont la tête est à 3 064 Å. Les 3 branches de la fig. XII-16, dont rend compte la théorie simple exposée ici, ont été sélectionnées parmi ces 12.

Comme pour les bandes de vibration-rotation, l'intensité de chacune des raies d'une bande dépend de la valeur du nombre quantique de rotation de l'état initial et du nombre de molécules dans cet état, donc de la température. En général, l'intensité commence par croître avec  $m$ , passe par un maximum pour une valeur de  $m$  comprise entre 5 et 15 (suivant la température), puis décroît : par exemple, pour la bande 3 064 Å de OH et à 3 000°K, les raies d'intensité maximum sont les raies  $m' = 8$  dans les 3 branches P, Q et R. Du côté opposé à la tête de bande, on observe donc un dégradé jusqu'à ce qu'il n'y ait aucune émission perceptible. Ce dégradé se produit vers les grandes longueurs d'onde, si  $C < 0$  (c'est le cas de la bande 3 064 Å de OH), vers les petites longueurs d'onde si  $C > 0$  (c'est le cas des bandes de Swan de la molécule  $C_2$ , voir plus loin).

Ce sont les raies de la branche Q qui, à  $m'$  égal sont les plus intenses ; l'intensité des raies des branches O et S quand elles existent, est toujours beaucoup plus faible que celle des raies des branches P, Q et R.

Comme pour les bandes de vibration-rotation, l'étude de la répartition d'intensité entre les raies d'une bande permet de mesurer la température des molécules émettrices (température de rotation) (cf. G. H. Dieke et H. M. Crosswhite (5) pour la température de rotation de OH dans la flamme oxy-acétylénique).

**445. Système de bandes électroniques.** — Si l'on considère les équations des branches P, Q et R sous la forme (XII-36, XII-37, XII-38) on constate que la condition  $m \geq 1$  indiqué à côté d'elles empêche l'existence d'une raie de nombre d'ondes  $\sigma_0 = A$  qui serait commune aux trois branches, et qui correspondrait à  $m = 0$ . Cette raie fictive s'appelle l'origine de la bande. Le nombre d'ondes  $\sigma_0$  (ou  $A$ ) est une grandeur caractéristique de la bande.

En remontant les calculs, on voit facilement que  $\sigma_0$  est défini uniquement par la transition électronique et la transition de vibration responsables de la bande

considérée. Des équations (XII-33) et (XII-34), on tire :

$$\left. \begin{aligned} \sigma_0 &= A = A' - A'' = T'_e - T''_e \\ &+ [\omega'_e(v' + 1/2) - x'_e\omega'_e(v' + 1/2)^2] \\ &- [\omega''_e(v'' + 1/2) - x''_e\omega''_e(v'' + 1/2)^2]. \end{aligned} \right\} \quad (\text{XII-39})$$

Toutes les bandes correspondant à la même transition électronique (même  $T'_e$  et même  $T''_e$ ) forment un système de bandes. Elles ne diffèrent que par les valeurs de  $v'$  et de  $v''$ . Elles sont caractérisées au point de vue expérimental par une identité plus ou moins grande de structure (raies doubles, triples, etc...) par un dégradé, dans le même sens, et par des valeurs voisines des constantes de rotation. En développant le second membre de l'équation (XII-39) et en l'ordonnant par rapport à  $v'$  et  $v''$ , on peut la mettre sous la forme :

$$\sigma_{v' \rightarrow v''} = a + b'v' + c'v'^2 - (b''v'' + c''v''^2) \quad (\text{XII-40})$$

avec :

$$\begin{aligned} a &= T'_e + \frac{\omega'_e}{2} - \frac{x'_e\omega'_e}{4} - \left( T''_e + \frac{\omega''_e}{2} - \frac{x''_e\omega''_e}{4} \right) \\ b' &= \omega'_e(1 - x'_e) & b'' &= \omega''_e(1 - x''_e) \\ c' &= -x'_e\omega'_e & c'' &= -x''_e\omega''_e. \end{aligned}$$

La formule (XII-40) a été donnée expérimentalement par Deslandres, bien avant que la théorie ne l'explique.

Comme les transitions de vibration ne sont soumises à aucune règle de sélection quantique, toutes les valeurs de  $v'$  et de  $v''$  sont permises, au moins en principe, et un système de bandes peut comprendre un assez grand nombre de bandes. Elles n'ont évidemment pas toutes la même intensité. L'étude de la variation d'intensité entre les diverses bandes d'un système de bandes permet de déterminer la température des molécules émettrices (température de vibration).

Pour représenter des grandeurs caractéristiques des bandes d'un système, il est commode d'utiliser un tableau à double entrée, où les lignes correspondent à une même valeur de  $v'$ , et les colonnes à une même valeur de  $v''$ . Au croisement de la ligne  $v'$  et de la colonne  $v''$ , on marque la valeur de la grandeur étudiée, pour la bande  $v' \rightarrow v''$  : longueur d'onde (ou nombre d'onde) de la tête de bande ou de l'origine de la bande, intensité, etc... On a reproduit (Tableau XII-11), le tableau des longueurs d'onde des têtes de bande du système de bandes ultra-violettes de OH ( $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ ) en indiquant les intensités relatives entre parenthèses (5).

Toutes les bandes correspondant à la même valeur de  $v'$  forment une progression  $v''$  ; elles sont situées sur une ligne horizontale du tableau. Les bandes correspondant à la même valeur de  $v''$  forment une progression  $v'$  ; elles sont situées sur une colonne du tableau. Les bandes d'une même progression sont en général assez éloignées.

TABLEAU XII-11

Longueurs d'onde (en Å) des têtes de bande de la transition  $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$  de OH.

| $v' \backslash v''$ | 0          | 1         | 2         | 3         | 4         |
|---------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0                   | 3 064 (10) | 3 428 (7) |           |           |           |
| 1                   | 2 811 (9)  | 3 122 (9) | 3 425 (6) |           |           |
| 2                   | 2 609 (4)  | 2 875 (9) | 3 185 (6) |           |           |
| 3                   | 2 444 (1)  | 2 677 (5) | 2 945 (7) | 3 254 (4) |           |
| 4                   |            | 2 517 (2) | 2 753 (4) | 3 022 (5) | 3 331 (4) |

Au contraire les bandes correspondant à la même variation du nombre quantique de vibration

$$(\Delta v = v' - v'' = 0)$$

sont souvent très voisines. On dit qu'elles forment une *séquence*. Dans le tableau à double entrée, les bandes d'une même séquence sont situées sur une parallèle à la première diagonale. Les bandes  $0' \rightarrow 0''$ ,  $1' \rightarrow 1''$ ,  $2' \rightarrow 2''$ , etc... forment la séquence  $\Delta v = 0$ ; les bandes  $0' \rightarrow 1''$ ,  $1' \rightarrow 2''$ , etc... forment la séquence  $\Delta v = -1$ , etc... Ce groupement des bandes en séquence est particulièrement frappant dans le système des bandes de Swan de la molécule  $C_2$  (cf. Planchette I et Chapitre XIII, §§ 1 et 6); nous le retrouverons dans la plupart des spectres moléculaires émis dans la flamme.

## 5. LARGEUR DES RAIES SPECTRALES

### 51. Généralités.

D'après tout ce qui précède, la fréquence du rayonnement émis dans une transition est parfaitement définie par les énergies des niveaux initial et final. Si on construit un diagramme en portant la fréquence en abscisse et l'intensité émise en ordonnée, on devrait obtenir pour chaque raie un segment vertical (fig. XII-17 (a)). En réalité, si on utilise un appareil très dispersif et ayant un grand pouvoir de résolution, on constate que les raies ne sont pas infiniment étroites, mais que chacune couvre un certain domaine de fréquence (ou de longueur d'onde, ce qui revient au même); en construisant le diagramme de la répartition d'intensité à l'intérieur d'une raie considérée, on obtient une courbe qui a l'allure de la fig. XII-17 (b): elle présente un maximum central avec deux ailes assez rapidement décroissantes (courbe en « cloche »).

Les causes de cet « élargissement » sont nombreuses :

a) élargissement « naturel » provenant du fait que les énergies des niveaux présentent une certaine indé-

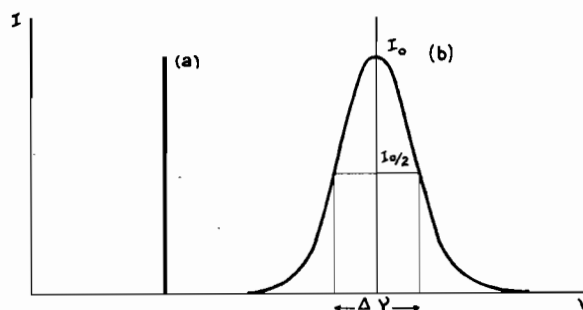


FIG. XII-17. — a) Forme théorique d'une raie spectrale. b) Forme réelle (sans absorption).

termination, liée au principe général d'incertitude d'Heisenberg; cet élargissement est extrêmement faible devant les suivants et nous n'en parlerons pas;

b) élargissement par chocs de l'atome (ou de la molécule) émetteur avec les autres particules du gaz; cet élargissement croît rapidement avec la pression et est encore négligeable dans les conditions de la flamme;

c) élargissement par effet Stark, c'est-à-dire par chocs avec des ions ou des électrons; la quantité d'ions ou d'électrons dans une flamme étant relativement très faible (cf. Chap. XV, § 4, p. 202) cet effet est négligeable;

d) élargissement par effet Doppler-Fizeau, c'est-à-dire par déplacement de la particule émettrice. C'est la seule cause d'élargissement que nous étudierons ici, avec la suivante;

e) élargissement par absorption dans les flammes épaisses ou fortement chargées en sel.

### 52. Élargissement par effet Doppler-Fizeau.

Nous avons déjà dit (Chap. XI, § 251, p. 108) que les particules d'un gaz en général, et dans la flamme en particulier, sont animées constamment d'un mouvement désordonné dû aux chocs sur les autres particules (La vitesse moyenne d'agitation thermique est de l'ordre de 1 340 m/sec pour  $O_2$  à 3 000°K; elle croît comme la racine carrée de la température absolue du gaz et est inversement proportionnelle à la racine carrée de sa masse).

Il en résulte qu'entre deux chocs, l'atome <sup>(1)</sup> est animé d'une certaine vitesse. Si à ce moment l'atome effectue une transition, un observateur qui se déplacerait avec lui observerait la fréquence  $\nu_0$  définie par la relation XII-1, car, pour lui, l'atome est immobile. Pour un observateur fixe la fréquence observée est supérieure à  $\nu_0$  si l'atome se déplace vers l'observateur; inférieure dans le cas contraire (L'effet est analogue à celui observé en acoustique: la hauteur du son

(1) Nous parlerons d'atomes pour simplifier le langage mais tout ce que nous dirons est valable pour les molécules et pour les ions.

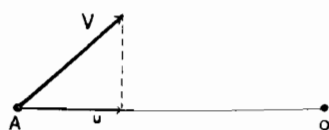


FIG. XII-18.

du sifflet d'un train croît quand il se rapproche, et décroît quand il s'éloigne). On démontre et on vérifie expérimentalement que la fréquence observée est donnée par la relation :

$$\nu = \nu_0 \left( 1 + \frac{u}{c} \right) \quad (\text{XII-41})$$

où  $u$  désigne la composante de la vitesse de l'atome dans la direction d'observation, comptée positivement si l'atome  $A$  se rapproche de l'observateur  $O$ , négativement dans le cas contraire (fig. XII-18) ;  $c$  désigne la vitesse de la lumière.

L'intensité émise sur la fréquence  $\nu$  est proportionnelle au nombre d'atomes émetteurs dont la composante de la vitesse suivant  $OA$  est égale à  $u$ , à  $du$  près. Ce nombre est donné par la relation :

$$dn = n \cdot A \cdot \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{\frac{-mu^2}{2kT}} du \quad (\text{XII-42})$$

- $n$  : nombre d'atomes de l'élément considéré,
- $A$  : coefficient numérique inférieur à 1, ne dépendant que de la transition considérée,
- $m$  : masse de l'atome,
- $k$  : constante de Boltzmann,
- $T$  : température absolue du gaz.
- $e$  : base des logarithmes népériens ( $= 2,718$ ).

En laissant de côté les termes constants dans cette expression nous pouvons écrire que l'intensité  $I$  émise sur la fréquence donnée par XII-41 est proportionnelle

$$\text{à } e^{\frac{-mu^2}{2kT}} : \quad I = I_0 e^{\frac{-mu^2}{2kT}} \quad (\text{XII-43})$$

$I_0$  désignant l'intensité au centre de la raie.

En éliminant  $u$  entre XII-42 et XII-43, nous obtenons la relation entre l'intensité et la fréquence :

$$I = I_0 \cdot e^{\frac{-mc^2}{2kT} \left( \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2} \quad (\text{XII-44})$$

La courbe représentative de cette relation entre  $I$  et  $\nu$  a exactement la forme de la fig. XII-17 (b).

On définit la largeur  $\Delta\nu$  de la raie comme étant la distance en fréquence entre les deux points où l'intensité est égale à la moitié de l'intensité maximum :

$$\Delta\nu = 2 \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{4,6kT \log 2}{m}} = \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot 7,16 \cdot 10^{-7}$$

où  $M$  désigne la masse de l'atome-gramme.

On voit que cette largeur est d'autant plus grande que la température du gaz est plus élevée, et que la masse des atomes est plus petite. Elle est d'ailleurs toujours faible, de l'ordre de quelques dixièmes d'Å au maximum dans l'échelle des longueurs d'onde, et donc pratiquement inobservable avec les spectrographes utilisés en analyse. Mais ce phénomène a une conséquence importante qui est le « renversement » des raies de résonance, que l'on observe indirectement en analyse quantitative.

### 53. Renversement des raies de résonance.

Considérons le cas particulier d'une raie de résonance, c'est-à-dire celui d'une transition où l'atome revient à son état fondamental. Soit  $E_1$  l'énergie de l'état initial, en prenant comme origine des énergies celle de l'état fondamental.

La relation XII-1 donnant la fréquence émise devient ici :

$$h\nu_0 = E_1 \quad (\text{XII-45})$$

en désignant par  $\nu_0$  la fréquence du centre de la raie.

La flamme est une source lumineuse formée d'une région centrale où les atomes sont excités et qui est le siège de l'émission, entourée d'un manchon de gaz plus froids que doivent traverser les photons émis au centre. Dans cette région « froide », la majorité des atomes est à l'état fondamental. Un atome, du même élément que l'atome émetteur, dans l'état fondamental, pourra absorber un photon de fréquence  $\nu_0$ , car l'énergie transportée par le photon est exactement celle qu'il lui faut pour passer à un état excité (l'état d'énergie  $E_1$  d'après XII-45). Comme pour l'émission, cette absorption est élargie par l'effet Doppler-Fizeau : elle ne se fait pas uniquement sur le centre de la raie, mais aussi de part et d'autre, le coefficient d'absorption  $k$  étant donné par une formule identique à la formule XII-44, où  $k$  est mis à la place de  $I$ ,  $I_0$  étant remplacé par le coefficient d'absorption  $k_0$  au centre de la raie. Mais, du fait que, dans la région où se produit l'absorption, les gaz sont moins chauds qu'au centre, la « largeur » de l'absorption est plus faible que celle de la raie d'émission. Il en résulte que, seule, la région centrale de la raie émise est absorbée. La courbe donnant la variation de l'intensité émise en fonction de la fréquence a l'allure d'une des courbes de la fig. XII-19, suivant les cas ; en (a), la réabsorp-

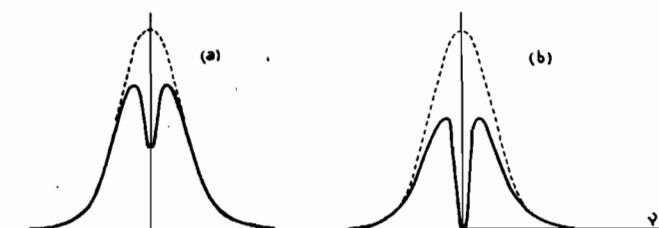


FIG. XII-19. — Répartition d'intensité dans une raie renversée.  
a) partiellement. — b) totalement.

tion est partielle, en (b) elle est totale et la raie se présente comme un doublet. On dit que la raie est « renversée ».

Comme nous l'avons dit plus haut, la forme de la raie est inobservable avec les appareils utilisés en analyse spectrographique. Mais le renversement a pour conséquence que l'intensité d'émission d'une raie de résonance n'est proportionnelle à la concentration de l'élément introduit dans la flamme que pour de faibles valeurs de cette concentration (10) ; au delà, l'intensité croît moins vite que la concentration, comme on peut s'en rendre compte sur la fig. VII-10.

#### 54. Élargissement par absorption.

La région centrale de la flamme peut aussi être le siège d'une absorption, qui ne se limite pas aux seules raies de résonance. Si cette région centrale est épaisse, un photon émis dans la partie arrière de la flamme sera certainement absorbé avant d'avoir traversé toute la flamme ; comme la température des atomes émetteurs et absorbants est la même, on n'observe pas une réabsorption centrale seulement, mais une absorption sur tout le domaine spectral de la raie, le centre étant cependant plus absorbé que les bords. Il en résulte un élargissement (fig. XII-20).

Une flamme d'épaisseur double d'une autre, alimentée avec un débit double pour assurer la même concentration de centres émetteurs n'émettra pas une intensité double. On ne gagne donc pas à utiliser une

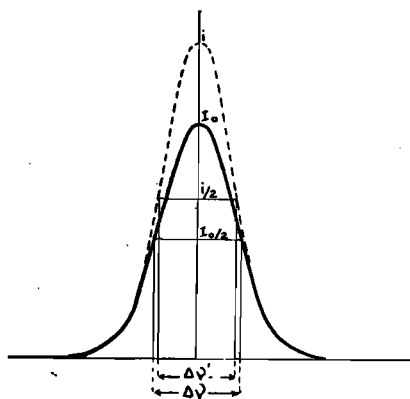


FIG. XII-20. — Forme d'une raie partiellement absorbée à l'intérieur de la source.

flamme épaisse (sauf dans les cas de flammes très pauvres en sel). Les brûleurs décrits au Chap. IV assurent une épaisseur suffisante que l'on n'a pas avantage à dépasser.

Comme le phénomène d'absorption dans la région chaude de la flamme ne dépend que du nombre total de centres émetteurs, on obtient un phénomène analogue en chargeant la flamme de sel. Gouy (11) a observé, sur la raie de résonance de Na (5 890-5 896 Å), une largeur 5 fois plus grande (0,5 Å) pour une flamme chargée en sel que pour une flamme pauvre (0,1 Å) (Il ne faut pas confondre cet élargissement avec celui que l'on peut voir sur les planches III, 1 et 2 par exemple et qui est un élargissement expérimental provenant du halo dans l'émulsion). On peut donc prévoir qu'en général, et pas seulement sur les raies de résonance, l'intensité d'une raie caractéristique d'un élément doit croître moins vite que sa concentration dans la flamme. Le fait qu'on observe une proportionnalité entre l'intensité et la concentration (fig. VII-9) pour les émissions autres que les raies de résonance, prouve que ce phénomène ne se manifeste pas dans la flamme, aux concentrations couramment employées en analyse. L'absorption se produit donc uniquement dans la région périphérique de la flamme et n'affecte que les raies de résonance.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. BLOCH (E.). — L'ancienne et la nouvelle théorie des quanta, Paris, Hermann et Cie, 1930.
2. BORN (M.). — Atomic physics, London, Glasgow, Blackie and Son, 4<sup>e</sup> éd., 1947.
3. BRUHAT (G.). — Cours d'Optique, Paris, Masson, 3<sup>e</sup> éd., 1947.
4. CONDON (E. U.), SHORTLEY (G. H.). — The theory of atomic spectra, Cambridge, University Press, 1935.
5. DIEKE (G. H.), CROSSWHITE (H. M.). — The ultra violet bands of OH, Fundamental Data, Bumblebee Series, Rapport n° 87, Université John Hopkins, novembre 1948.
6. GAYDON (A. G.). — Dissociation energies and spectra of diatomic molecules, Londres, Chapman and Hall, 1947.
7. GUINIER (G.). — Éléments de physique théorique moderne, t. 2, Paris, Bordas, 1950.
8. HERZBERG (G.). — Molecular spectra and molecular structure, I. Diatomic molecules, New-York, D. Van Nostrand Co, Inc., 2<sup>e</sup> éd., 1950.
9. ROLLA (L.), PICCARDI (G.). — *Phil. Mag. G. B.*, **7**, 286-301 (1929).
10. COWAN (R. D.), DIEKE (G. H.). — *Rev. mod. Phys.*, U. S. A., **20**, 418-455 (1948).
11. GOUY (A.). — *Ann. Chim. Phys. Fr.*, **18**, 5-101 (1879).

## CHAPITRE XIII

# LE SPECTRE D'ÉMISSION PROPRE DES FLAMMES AIR-ACÉTYLÈNE ET OXYGÈNE-ACÉTYLÈNE

### 1. DESCRIPTION DES SPECTRES

#### 11. Généralités.

Avant de décrire les spectres observés quand on introduit un sel dans la flamme, il nous faut décrire le spectre propre de la flamme. On trouvera à la fin de l'ouvrage la reproduction des spectres d'émission du dard et du panache de la flamme air-acétylène (Planche I-1) et de la flamme oxygène-acétylène (Planche I-2).

Ces spectres sont formés uniquement de bandes (dont certaines n'apparaissent que par leurs têtes), à l'exception de la raie  $\lambda$  476,8 Å émise par les atomes de C et que l'on observe uniquement dans le dard de la flamme oxy-acétylénique (son interprétation sera donnée au chapitre XIV, § 61).

Nous avons rassemblé dans le tableau XIII-1 les renseignements essentiels relatifs à ces bandes : longueur d'onde des têtes de bande dans l'air standard, sens du dégradé de la bande (quand celle-ci n'est pas simplement réduite à sa tête), intensités observées dans les deux types de flamme (et pour chacune d'elles dans le panache et dans le dard), le nom de la molécule responsable de l'émission, la nature des transitions électronique, vibrationnelle et rotationnelle, ainsi que la particularité de la bande (même si nous ne les observons pas avec notre spectrographe), et les énergies d'excitation électronique et vibrationnelle de l'état initial.

L'identification des bandes est tirée, pour la plus grande partie, de A. G. Gaydon (3), les longueurs d'onde et la nature des transitions mises en jeu de R. W. Pearse et A. G. Gaydon (5). Les intensités ont été évaluées grossièrement à l'œil sur les clichés reproduits dans les Planches I (1 et 2), qui ont été obtenus sur plaques Eastman Kodak L II, avec un spectrographe Hilger médium à optique de quartz, la flamme étant projetée dans ce cas sur la fente par une lentille, avec un grandissement linéaire de 4 à 5, de manière que la lentille collimatrice soit couverte par

le rayonnement issu de la région étudiée de la flamme. Pour la flamme air-acétylène, les intensités données sont celles évaluées sur les clichés obtenus avec une durée de pose de 60 sec, la fente ayant une largeur de 60  $\mu$  pour le spectre du panache, et de 40  $\mu$  pour celui du dard ; l'intensité de la bande 5 165,2 Å dans le dard (bande  $0 \rightarrow 0$  de la transition  $A^3\Pi \rightarrow X^3\Pi$  de la molécule  $C_2$ ) a été prise arbitrairement égale à 100. Pour la flamme oxygène-acétylène, les clichés qui ont servi à l'évaluation des intensités ont été obtenus dans des conditions identiques avec une fente de 20  $\mu$  et une durée de pose de 30 sec pour le panache, 15 sec pour le dard (une pose plus longue fournit un cliché surexposé et inutilisable) ; l'intensité de la même bande 5 165,2 Å dans le dard a été prise arbitrairement égale à 100. Il n'y a aucune relation entre les échelles d'intensité des deux types de flamme.

On constate la présence de raies d'impuretés dont l'explication sera donnée plus loin (Chap. XIV, § 3).

On constate aussi, dans les spectres du dard, l'existence d'un spectre continu débutant vers 7 900 Å et se prolongeant dans l'infra-rouge (voir § 14) ; il n'a pas été indiqué dans le tableau XIII-1.

Sauf indication contraire, les énergies d'excitation ont été calculées à partir des valeurs fournies par les tables de constantes (1) ; ces énergies ne tiennent pas compte de l'énergie de rotation : il s'agit, en somme, de l'énergie d'excitation de l'origine de la bande. On verra plus loin (§ 21) un exemple de calcul de l'énergie complète d'excitation de l'état supérieur correspondant à une raie déterminée.

L'étude du tableau et des spectres permet de tirer quelques conclusions au sujet de l'emploi de la flamme acétylénique pour l'analyse spectrographique.

#### 12. Domaine d'emploi de la flamme air-acétylène.

Le dard est riche en bandes (molécules  $C_2$ , CH, OH), s'étendant du rouge à l'ultra-violet, en laissant seulement quelques « trous » entre les diverses séquences des bandes de Swan (molécule  $C_2$ ), entre les deux

TABLEAU XIII-1

Longueurs d'onde des têtes de bande observées dans les flammes air-acétylène et oxygène-acétylène entre 2 300 et 7 500 Å avec leur interprétation moléculaire.

| Longueurs d'onde<br>(Å) | Sens du dégradé | Intensité |     |         |    | Interprétation                 |                                                 |                         |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  |      |    | Energie d'excitation (eV) |  |
|-------------------------|-----------------|-----------|-----|---------|----|--------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|----|---------------------------|--|
|                         |                 | air       |     | oxygène |    | Molécule responsable           | Transition électronique                         | Transition de vibration | Transition de rotation et particularités  |                                                                                                                                                                                                                                  |      |    |                           |  |
|                         |                 | P         | D   | P       | D  |                                |                                                 |                         |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  |      |    |                           |  |
| 2 609                   | R               | 0         | 0   | 0       | 10 | OH                             | $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$                  | 2 → 0                   | Séquence $\Delta v = 2$                   | 11 branches OPQR<br>12 branches OPQRS<br>10 branches PQR<br>12 branches OPQRS<br>12 branches OPQRS<br>Seule la tête apparaît<br>11 branches OPQR<br>8 branches PQR<br>Seule la tête apparaît<br>6 branches PQR<br>6 branches PQR | 4,74 | 1  |                           |  |
| 2 677                   | R               | 0         | 0   | 0       | 10 |                                |                                                 | 3 → 1                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 5,06 | 2  |                           |  |
| 2 753                   | R               | 0         | 0   | 0       | 10 |                                |                                                 | 4 → 2                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 5,36 | 3  |                           |  |
| 2 811                   | R               | 0         | 2   | 20      | 50 |                                |                                                 | 1 → 0                   | Séquence $\Delta v = 1$                   |                                                                                                                                                                                                                                  | 4,39 | 4  |                           |  |
| 2 875                   | R               | 0         | 0   | 20      | 50 |                                |                                                 | 2 → 1                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 4,74 | 5  |                           |  |
| 2 945                   | R               | 0         | 0   | 15      | 40 |                                |                                                 | 3 → 2                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 5,06 | 6  |                           |  |
| 3 064                   | R               | 20        | 50  | 70      | ↑  |                                |                                                 | 0 → 0                   | Séquence $\Delta v = 0$<br>0 → 0          |                                                                                                                                                                                                                                  | 4,02 | 7  |                           |  |
| 3 122                   | R               | 5         | 30  | 60      | ↑  |                                |                                                 | 1 → 1                   | 4,39                                      |                                                                                                                                                                                                                                  | 8    |    |                           |  |
| 3 144                   | R               | 2         | 60  | 10      | ↑  |                                |                                                 | 0 → 0                   | 3,94                                      |                                                                                                                                                                                                                                  | 9    |    |                           |  |
| 3 185                   | R               | 1         | 20  | 40      | ↑  | CH                             | $C^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$                  | 2 → 2                   | Séquence $\Delta v = 1$<br>$\Delta v = 0$ |                                                                                                                                                                                                                                  | 4,74 | 10 |                           |  |
| 3 254                   | R               | 0         | 0   | 20      | ↑  | OH                             | $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$                  | 3 → 3                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 5,06 | 11 |                           |  |
| 3 360                   | R               | 0         | 2   | 25      | ↑  | NH                             | $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma$                  | 0 → 0                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,68 | 12 |                           |  |
| 3 428                   | R               | 0         | 0   | 20      | ↑  | OH                             | $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$                  | 0 → 1                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 4,02 | 13 |                           |  |
| 3 485                   | R               | 0         | 0   | 20      | ↑  | CN                             | $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$               | 1 → 2                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 4,39 | 14 |                           |  |
| 3 583,9                 |                 | 0         | 0   | 0       | ↑  |                                |                                                 | 3 → 2                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,97 | 15 |                           |  |
| 3 585,9                 |                 | 0         | 10  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 2 → 1                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,72 | 16 |                           |  |
| 3 590,4                 |                 | 0         | 1   | 0       | ↑  |                                |                                                 | 1 → 0                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,46 | 17 |                           |  |
| 3 854,7                 |                 | 0         | 5   | 0       | ↑  |                                |                                                 | 3 → 3                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,97 | 18 |                           |  |
| 3 861,9                 |                 | 0         | 10  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 2 → 2                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,72 | 19 |                           |  |
| 3 871,4                 |                 | 0         | 50  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 1 → 1                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,46 | 20 |                           |  |
| 3 884,3                 |                 | 0         | 70  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 0 → 0                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,20 | 21 |                           |  |
| 3 872,0                 | R               | 0         | 70  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 0 → 0                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,36 | 22 |                           |  |
| 4 312,5                 | V               | 0         | 100 | 0       | ↑  | CH                             | $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$                  | 0 → 0                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 2,89 | 23 |                           |  |
| 4 324                   | V               | 0         | 100 | 0       | ↑  | $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ | 0 → 2                                           | 3,57                    |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 24   |    |                           |  |
| 4 365,2                 | V               | 0         | 50  | 0       | ↑  | C <sub>2</sub>                 | $A^3\Pi \rightarrow X^3\Pi$<br>(bandes de Swan) | 4 → 2                   | Séquence $\Delta v = 2$                   | Seule la tête apparaît<br>Branches PQR<br>2 branches Q<br>Seule la tête apparaît                                                                                                                                                 | 3,24 | 25 |                           |  |
| 4 371,4                 | V               | 0         | 40  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 3 → 1                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,04 | 26 |                           |  |
| 4 382,5                 | V               | 0         | 30  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 2 → 0                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 2,83 | 27 |                           |  |
| 4 678,6                 | V               | 0         | 40  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 5 → 4                   | Séquence $\Delta v = 1$                   |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,44 | 28 |                           |  |
| 4 684,8                 | V               | 0         | 40  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 4 → 3                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,24 | 29 |                           |  |
| 4 697,6                 | V               | 0         | 70  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 3 → 2                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,04 | 30 |                           |  |
| 4 715,2                 | V               | 0         | 80  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 2 → 1                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 2,83 | 31 |                           |  |
| 4 737,1                 | V               | 0         | 90  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 1 → 0                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 2,62 | 32 |                           |  |
| 4 770,1                 | R               | 0         | 0   | 0       | 30 |                                |                                                 | 10 → 9                  |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 4,36 | 33 |                           |  |
| 4 836,1                 | R               | 0         | 0   | 0       | 20 |                                |                                                 | 11 → 10                 |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 4,53 | 34 |                           |  |
| 4 911,0                 | R               | 0         | 0   | 0       | 15 |                                |                                                 | 12 → 11                 |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 4,69 | 35 |                           |  |
| 4 996,7                 | R               | 0         | 0   | 0       | 15 |                                |                                                 | 13 → 12                 |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 4,85 | 36 |                           |  |
| 5 097,7                 | V               | 0         | 10  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 2 → 2                   | Séquence $\Delta v = 0$                   |                                                                                                                                                                                                                                  | 2,83 | 37 |                           |  |
| 5 129,3                 | V               | 0         | 60  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 1 → 1                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 2,62 | 38 |                           |  |
| 5 165,2                 | V               | 0         | 100 | 0       | ↑  |                                |                                                 | 0 → 0                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 2,40 | 39 |                           |  |
| 5 470,3                 | V               | 0         | 20  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 4 → 3                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,24 | 40 |                           |  |
| 5 501,9                 | V               | 0         | 40  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 3 → 4                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,04 | 41 |                           |  |
| 5 540,7                 | V               | 0         | 60  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 2 → 3                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 2,83 | 42 |                           |  |
| 5 585,5                 | V               | 0         | 80  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 1 → 2                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 2,62 | 43 |                           |  |
| 5 635,5                 | V               | 0         | 80  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 0 → 1                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 2,40 | 44 |                           |  |
| 5 923,4                 | V               | 0         | 10  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 5 → 7                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,44 | 45 |                           |  |
| 5 958,7                 | V               | 0         | 20  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 4 → 6                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,24 | 46 |                           |  |
| 6 004,9                 | V               | 0         | 30  | 0       | ↑  | C <sub>2</sub>                 | $A^3\Pi \rightarrow X^3\Pi$<br>(bandes de Swan) | 3 → 5                   | Séquence $\Delta v = -2$                  | Structure rotationnelle des bandes non résolue sur nos clichés (les raies de chaque bande sont des triplets).                                                                                                                    | 3,04 | 47 |                           |  |
| 6 059,7                 | V               | 0         | 30  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 2 → 4                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 2,83 | 48 |                           |  |
| 6 122,1                 | V               | 0         | 40  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 1 → 3                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 2,62 | 49 |                           |  |
| 6 191,2                 | V               | 0         | 30  | 0       | ↑  |                                |                                                 | 0 → 2                   | Séquence $\Delta v = -3$                  |                                                                                                                                                                                                                                  | 2,40 | 50 |                           |  |
| 6 442,3                 | V               | 0         | 0   | 0       | 20 |                                |                                                 | 6 → 9                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,63 | 51 |                           |  |
| 6 480,5                 | V               | 0         | 0   | 0       | 20 |                                |                                                 | 5 → 8                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,44 | 52 |                           |  |
| 6 533,7                 | V               | 0         | 0   | 0       | 20 |                                |                                                 | 4 → 7                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,24 | 53 |                           |  |
| 6 599,2                 | V               | 0         | 0   | 0       | 15 |                                |                                                 | 3 → 6                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 3,04 | 54 |                           |  |
| 6 677,3                 | V               | 0         | 0   | 0       | 10 |                                |                                                 | 2 → 5                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 2,83 | 55 |                           |  |
| 6 763,2 (2)             | V               | 0         | 0   | 0       | 10 |                                |                                                 | 1 → 4                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 2,62 | 56 |                           |  |
| 6 858,8 (2)             | V               | 0         | 0   | 0       | 5  |                                |                                                 | 0 → 3                   |                                           |                                                                                                                                                                                                                                  | 2,40 | 57 |                           |  |

(1) Dans cette région, l'émission est très intense et le spectre se présente comme un spectre continu d'intensité variable, où l'on distingue quelques raies des bandes de OH dans les régions les moins intenses.

(2) Valeurs calculées à partir de la formule donnée par W. Jevons (4), p. 61.

Abréviations. — Colonne « Sens du dégradé » : R : bandes dégradées vers les grandes longueurs d'onde ; V : bandes dégradées vers les petites longueurs d'onde.

Colonnes « Intensité » : P : panache ; D : dard.

Pour les notations des transitions, voir Chapitre XII, § 4.

bandes de CH (têtes de bande : 4 312,5 et 3 889 Å), entre la bande ultra-violet de CH et les bandes de OH. Il est donc assez peu propice à l'étude des spectres d'émission. Cependant, il a été utilisé dans certains cas, en particulier pour l'étude des conditions physico-chimiques régnant dans le dard (voir, au Chap. XIV : Mg, Zn, Sn, Mo).

La région la plus propice à l'analyse spectrographique est, sans conteste, le panache. Il contient assez peu de bandes : pour une fente de 60  $\mu$  et une durée de pose inférieure ou égale à 1 mn, son émission propre n'est formée, dans les conditions expérimentales indiquées plus haut, que de quelques bandes peu intenses de OH dans l'ultra-violet (surtout les bandes ayant leurs têtes à 3 064 et 3 122 Å). Il convient donc parfaitement pour tout corps dont le spectre d'émission reste dans les domaines spectraux 9 000-3 200 Å environ, et de 3 050 Å à la limite de transmission du spectrographe, dans l'ultra-violet. Si l'on est obligé d'utiliser des durées de pose plus longues ou des fentes plus larges, il faut faire attention qu'aux bandes de OH, mentionnées ci-dessus, se superpose un spectre continu s'étendant des bandes de OH (3 064 Å) jusque vers 4 400 Å, et qu'apparaissent d'autres bandes de OH, en particulier celles de la séquence  $\Delta v = 1$  (têtes de bande : 2 811, 2 875 et 2 945 Å) comme le montrent les spectres de la planche I-1.

### 13. Domaine d'emploi de la flamme oxy-acétylénique.

L'émission du dard de la flamme oxy-acétylénique est extrêmement riche dans tout le domaine spectral étudié et le recouvre à peu près entièrement jusqu'à 2 610 Å du côté des faibles longueurs d'onde. On note, sur le premier spectre de la planche I-2, la présence de la raie 2 476,8 Å émise par les atomes de C.

Le panache est, lui aussi, beaucoup plus riche en bandes que celui de la flamme air-acétylène, et celles-ci sont plus intenses. Mais, comme pour le panache de la flamme air-acétylène, les bandes de Swan en sont absentes, ce qui permet son emploi pour l'analyse spectrale. Pour les fentes fines <sup>(1)</sup> (20  $\mu$ ) et des durées de pose très courtes (15 à 30 sec), son domaine utilisable est pratiquement le même que celui du panache de la flamme air-acétylène ; mais avec des poses de 60 sec, apparaissent déjà le fond continu prolongeant les bandes de OH jusqu'aux environs de 4 450 Å et les bandes de la séquence  $\Delta v = 1$  de OH rejoignent la bande 3 064 Å. Pour des poses de 2 mn, le domaine 4 450-2 910 Å est pratiquement inutilisable pour l'analyse spectrale.

<sup>(1)</sup> Dans les conditions définies plus haut, § 11. Voir aussi p. 72.

Nous pouvons conclure, de cette rapide étude, que OH. Il est donc assez peu propice à l'étude des spectrographique avec excitation par la flamme, pour les raisons indiquées ci-dessus. Nous verrons encore d'autres raisons par la suite.

### 14. Influence des impuretés.

Les spectres que nous venons de décrire ont été obtenus avec de l'acétylène pur, tel qu'il est livré par le commerce (voir p. 33). Si on utilise de l'acétylène impur, obtenu par action directe de l'eau sur le carbure de calcium, on remarque la couleur laiteuse de la flamme qui est due à l'existence d'une émission supplémentaire, non résolue, aux alentours de 6 000 Å dans la flamme air-acétylène, et dont l'étendue spectrale croît avec la température (voir Planches II-2 et II-3) et la proportion d'impuretés. On peut admettre que cette émission est liée à la présence de  $\text{PH}_3$  dans le gaz, car elle diminue considérablement à la suite d'une purification. La pureté de l'acétylène commercial (environ 0,05 0/0 de  $\text{PH}_3$ , en volume) est, en général, suffisante pour la flamme air-acétylène ; dans le cas de la flamme oxyacétylénique, il serait certainement avantageux de procéder à une épuration supplémentaire du gaz commercial (voir p. 7).

### 15. Le spectre infra-rouge de la flamme oxy-acétylénique.

G. Déjardin, J. Janin et M. Peyron (13) ont étudié l'émission du panache de la flamme oxyacétylénique (à 5 mm au-dessus du dard), dans le domaine 7 000-

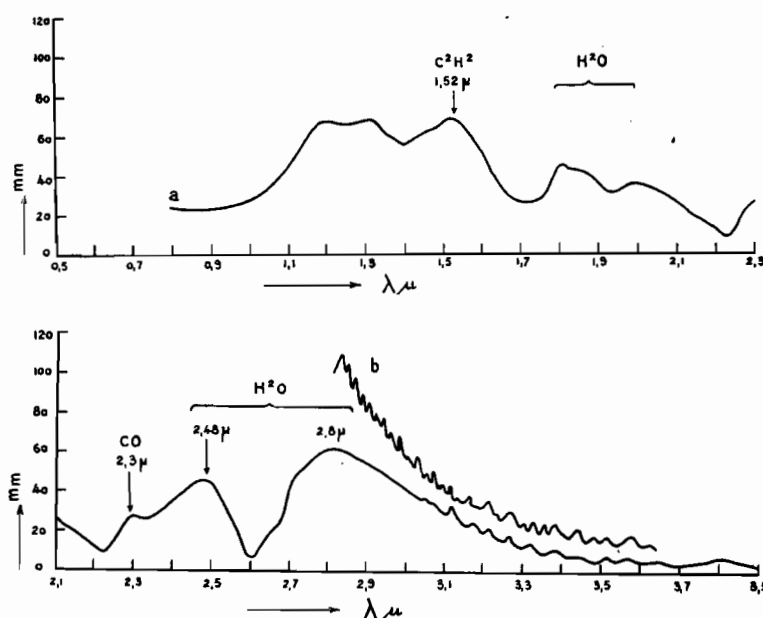


FIG. XIII-1. — Spectre infra-rouge de la flamme oxy-acétylénique, avec relativement peu d'oxygène entre 0,8 et 3,9  $\mu$ .  
a) spectre du dard. — b) spectre du panache.

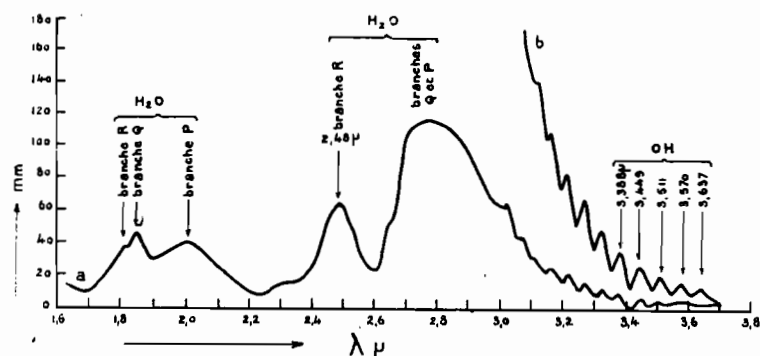


FIG. XIII-2. — a) Spectre infra-rouge du panache avec plus d'oxygène que dans la fig. XIII-1. — b) Spectre entre 3,1 et 3,7  $\mu$  avec pourcentage optimum d'oxygène (flamme très chaude).

9 500 Å. Ils ont identifié des bandes de vibration-rotation de OH ; on trouvera dans les références indiquées les longueurs d'onde des raies observées et la nature de la transition responsable.

Prolongeant l'étude de l'émission propre de la flamme de l'acétylène, dans le visible et l'ultra-violet, E. K. Plyler et C. J. Humphreys (8) ont étudié le spectre d'émission d'un chalumeau oxy-acétylénique entre 1 et 5  $\mu$ , avec divers pourcentages d'oxygène. Nous reproduisons les spectres qu'ils ont obtenus (fig. XIII-1, 2 et 3). Le spectre observé est complexe : il est formé de bandes, en général non résolues, se chevauchant souvent et attribuées à la vapeur d'eau (bandes à 1,85, 2,0, 2,48 et 2,8  $\mu$ ), à  $\text{CO}_2$  (2,3 et 4,5  $\mu$ ), à  $\text{C}_2\text{H}_2$  (1,52 (3) et 2,3  $\mu$ ) ; les raies de rotation observées entre 3,38 et 3,64  $\mu$  sont attribuées à OH (raies de rotation de  $K = 11$  à 15 de la bande de vibration-rotation  $2 \rightarrow 1$ ) ; entre 4,8 et 4,9  $\mu$  on observe une structure fine attribuée à CO. La bande de  $\text{CO}_2$  à 4,5  $\mu$  est très intense dans la flamme chaude.

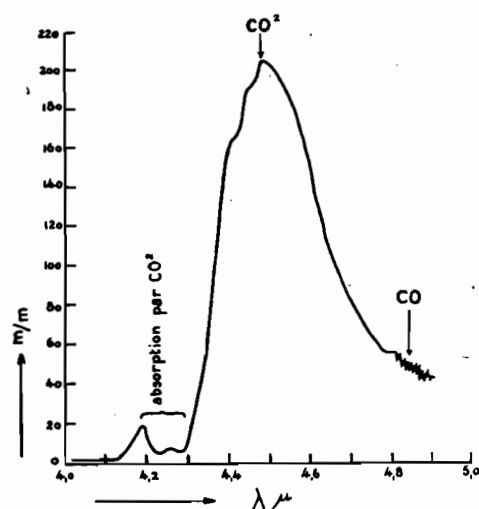


FIG. XIII-3. — Spectre infra-rouge de la flamme oxy-acétylénique entre 4 et 5  $\mu$ .

Cette étude a été reprise, pour le dard, par W. S. Benedict et E. K. Plyler (6), entre 1,0 et 1,6  $\mu$ , avec un spectromètre à grande résolution. Ils ont identifié les bandes  $1 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 1$  du système de Phillips de la molécule  $\text{C}_2$  ( $b^1\Pi \rightarrow a^1\Sigma$ ), leurs origines étant à 1,016, 1,210 et 1,533  $\mu$ , ainsi que les bandes  $0 \rightarrow 0$  et  $1 \rightarrow 1$  du système rouge de CN ( $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$ ) dont les origines sont à 1,096 et 1,129  $\mu$ .

L'émission de la flamme acétylénique dans l'infra-rouge est intense, et cette région est peu propice à l'analyse spectrographique des éléments excités par la flamme.

## 2. RENSEIGNEMENTS COMPLÉMENTAIRES SUR LES BANDES ET CALCUL DES ÉNERGIES D'EXCITATION

### 21. Bandes ultra-violettes de OH.

Ces bandes, que l'on rencontre dans tous les spectres des flammes de combustibles contenant de l'hydrogène, ont fait l'objet d'études très poussées, car elles sont très utilisées pour les déterminations spectrographiques de températures de flammes (voir, par exemple K. E. Shuler (9), J. A. Curcio, H. S. Stewart et C. C. Petty (7), H. P. Broida (10), A. G. Gaydon et H. G. Wolfhard (12)).

Malgré la complexité de ces bandes, leur structure a été complètement résolue et interprétée. Les résultats

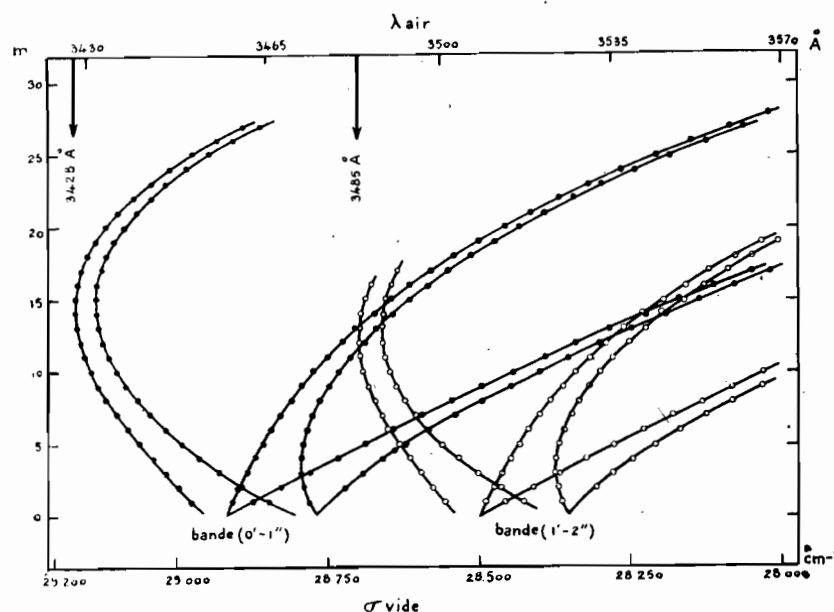


FIG. XIII-4. — Diagramme de Fortrat des bandes  $\lambda\lambda$  3 428 et 3 485 Å de OH (d'après Johnston, Dawson et Walker (14)).

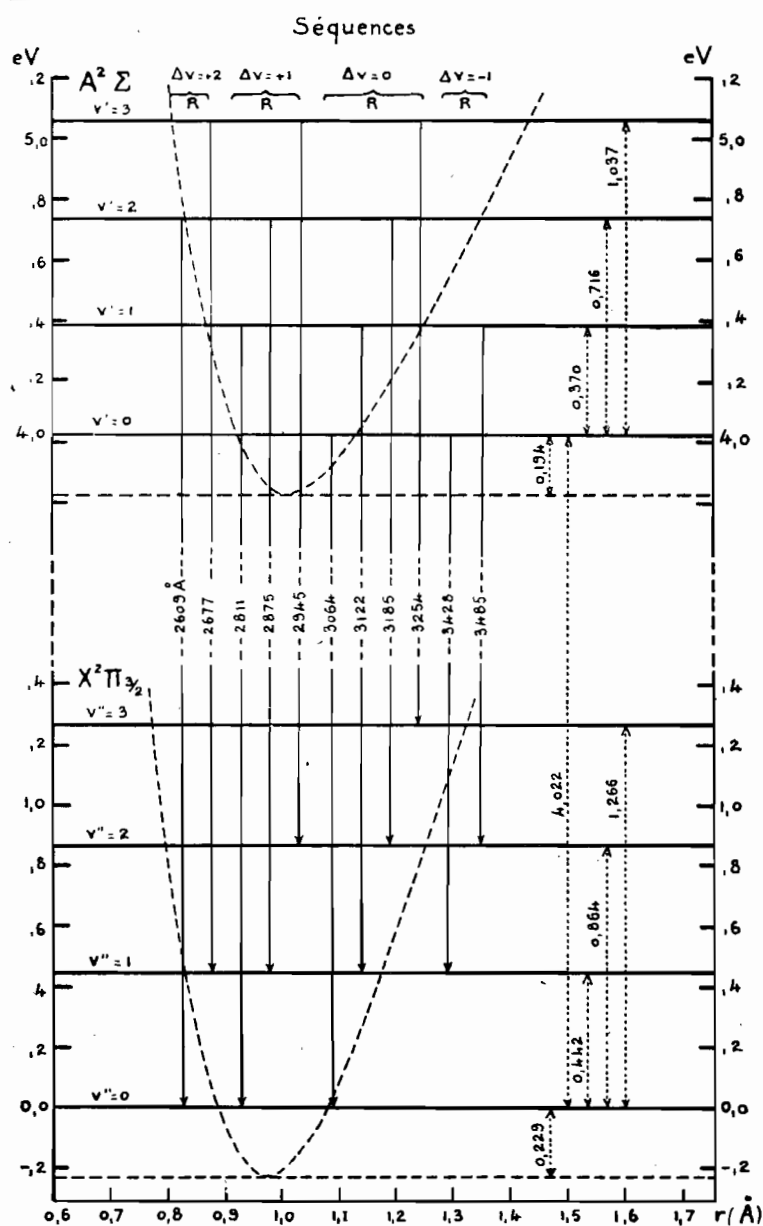


Fig. XIII-5. — Schéma des niveaux de vibration des états  $A^2\Sigma$  et  $X^2\Pi$  de OH (et courbes de Morse).

disséminés dans les diverses publications des nombreux auteurs qui les ont étudiés, ont été rassemblés par G. H. Dieke et H. M. Crosswhite (2) dont l'ouvrage contient les longueurs d'onde individuelles des raies des bandes comprises entre 2 811 et 3 595 Å, classées par bandes et par longueurs d'onde, la liste des termes de rotation (jusqu'à  $m = 32$  pour certaines bandes) pour les niveaux de vibration  $v = 0, 1, 2$  et 3 des états électroniques supérieurs et inférieurs, les valeurs des constantes moléculaires des deux états, le calcul et le tableau des probabilités de transition, leur application aux déterminations de température, et une bibliographie abondante.

Les résultats essentiels sont les suivants : les niveaux supérieur ( $A^2\Sigma$ ) et inférieur ( $X^2\Pi$ ) sont doubles, le niveau fondamental étant le niveau  $2\Pi_{3/2}$  ; le dédoublement du niveau supérieur est très faible, et ne dépasse pas  $6\text{ cm}^{-1}$  (les niveaux  $\Omega = 3/2$  étant au-dessus des niveaux  $\Omega = 1/2$ ). Dans l'état inférieur, le dédoublement est plus important et varie de 126 à  $20\text{ cm}^{-1}$  suivant les niveaux de rotation (les niveaux  $\Omega = 3/2$  étant cette fois-ci au-dessous des niveaux  $\Omega = 1/2$ ). Ce dédoublement des niveaux explique la complexité des bandes : les bandes P, Q, R, sont doubles (fig. XIII-4) et même quelquefois triples (dans la fig. XII-16, on a choisi une branche P, une branche Q et une branche R correspondant aux mêmes composantes des niveaux électroniques supérieurs et inférieurs).

La fig. XIII-5 représente le schéma des niveaux de vibration intervenant dans les bandes observées, en prenant comme origine des énergies, celle de la molécule dans le niveau de vibration  $v'' = 0$  de l'état fondamental  $X^2\Pi_{3/2}$ . Du fait de la petitesse du dédoublement des niveaux, on les a représentés par un trait unique. Chaque bande est représentée par une flèche en trait plein portant la longueur d'onde de la tête de bande ; elles sont classées par longueur d'onde croissante de la gauche vers la droite : on constate le groupement en séquences. Les flèches en pointillé indiquent la différence d'énergie en eV des deux niveaux qu'elles joignent. Elles ont servi au calcul des valeurs portées dans la colonne énergie d'excitation du tableau XIII-1. Pour avoir l'énergie d'excitation véritable d'une raie particulière d'une bande, il faut ajouter l'énergie de rotation de l'état supérieur de la transition responsable de la raie. Les termes de rotation sont donnés par la formule XII-27, que nous récrivons :

$$F' = B'_v m(m+1) - D'_v m^2(m+1)^2. \quad (\text{XIII-1})$$

Dans l'état supérieur, les constantes ont les valeurs suivantes (G. H. Dieke et H. M. Crosswhite (2) (p. 16).

$$B'_v = 17,355 - 0,807(v' + 1/2) - 0,00825(v' + 1/2)^2 \text{ cm}^{-1}$$

$$D'_v = 0,00205 \text{ cm}^{-1}.$$

Montrons, sur un exemple, comment on applique ces formules. Soit la raie  $\lambda = 3\,285,03\text{ Å}$ , classée  $P(21)$  de la bande  $v' = 1 \rightarrow v'' = 1$  (tête de bande :  $3\,122\text{ Å}$ ). Pour le niveau de vibration  $v' = 1$  :

$$B'_1 = 17,355 - 0,807(1 + 1/2)$$

$$= 0,00825(1 + 1/2)^2 = 16,126 \text{ cm}^{-1}.$$

La raie P (21) correspond au niveau de rotation initial :  $m = 21$  — 1 = 20. Donc :

$$F' = 16,126 \cdot 20 \cdot (20 + 1) - 0,00205 \cdot (20)^2 (20 + 1)^2 = 6\,411,30 \text{ cm}^{-1}.$$

Il faut transformer cette valeur en électron-volt, à l'aide du facteur de conversion correspondant du tableau XI-3. On obtient finalement :

Énergie de rotation de l'état supérieur ( $m = 20$ ) =

$$6\,411,30 \cdot 1,239 \cdot 10^{-4} \text{ eV} = 0,795 \text{ eV}.$$

L'énergie d'excitation de la raie  $\lambda = 3\,285,03 \text{ Å}$  est la somme de l'énergie de vibration du niveau  $v = 1$  sans rotation (qu'on lit sur la fig. XIII-5 : 4,022 + 0,370 eV ou directement sur le tableau XIII-1) et de l'énergie de rotation (0,795 eV), soit :

$$4,022 + 0,370 + 0,795 = 5,187 \text{ eV}.$$

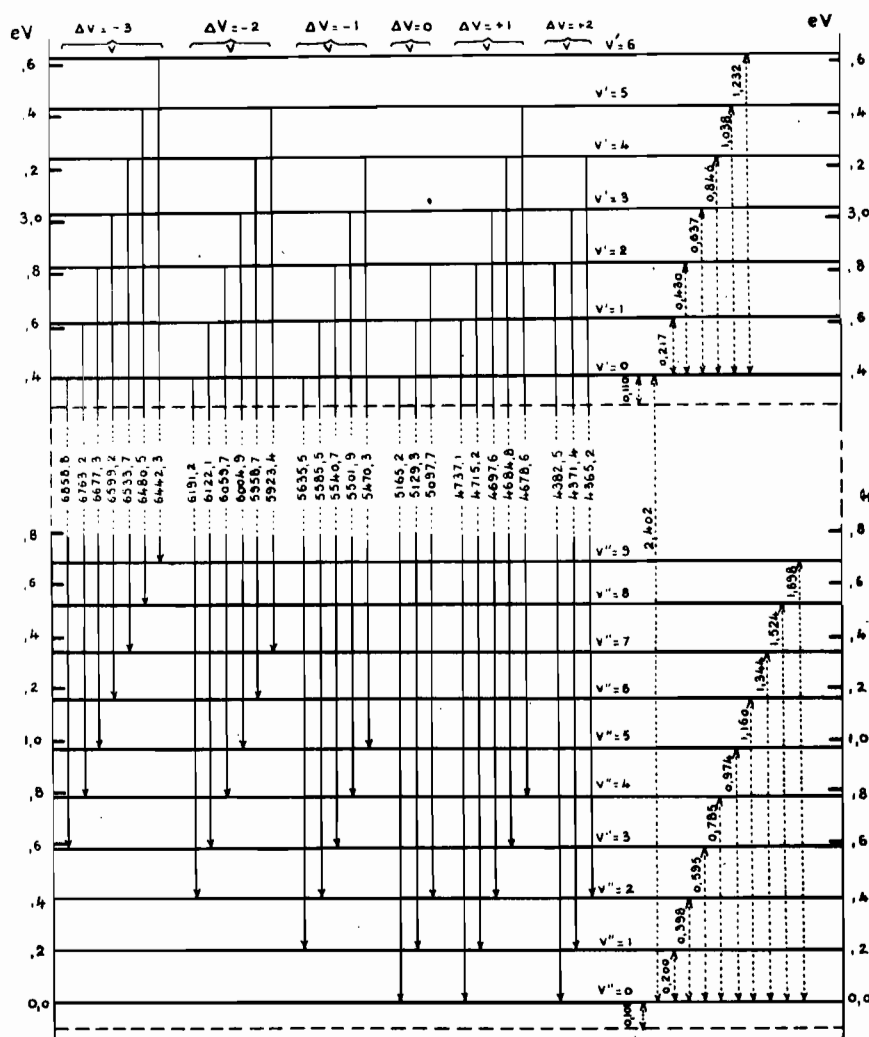
Pour une raie Q, la valeur de  $m$  à utiliser dans la formule XIII-1 est celle du numéro de la raie. Pour une raie R, la valeur de  $m$  à mettre dans la formule XIII-1 est celle du numéro de la raie augmentée d'une unité (par exemple, pour un raie R (21), il faut prendre  $m = 21 + 1 = 22$ ).

Sur la fig. XIII-5, on a tracé en pointillé les courbes de l'énergie potentielle de vibration, calculées par K. E. Shuler (9), auxquelles se rapporte l'échelle des abscisses (distance entre les noyaux, exprimée en Å). Elles indiquent la variation de cette distance au cours de chaque vibration.

## 22. Les bandes de C<sub>2</sub>.

**22.1. Bandes de Swan.** — Ce système de bandes se rencontre dans le spectre du dard de toutes les flammes d'hydrocarbure, et, d'une manière générale, dans toutes les sources contenant du carbone. Il est responsable de la couleur bleue du dard.

Ce système a été très étudié. W. Jevons (4) donne le tableau des nombres d'onde des têtes de bande (p. 11) et une discussion détaillée des niveaux de vibration



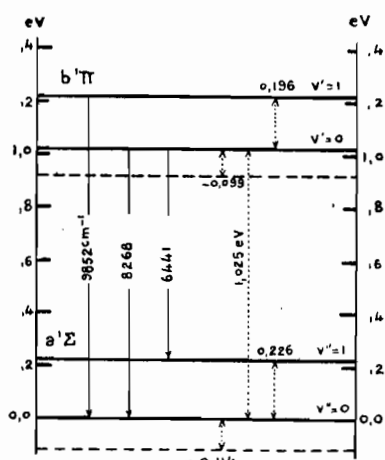


FIG. XIII-7. — Schéma des niveaux de vibration des états  $b^1\Pi$  et  $a^1\Sigma$  de  $C_2$  (bandes de PHILLIPS).

vibrationnelle, à l'exclusion de l'énergie de rotation.

Le terme de rotation de l'état supérieur  $A^3\Pi$  est donné par l'équation XIII-1 avec les valeurs suivantes des constantes :

$$B'_v = 1,7527 - 1,608 \cdot 10^{-2}(v' + 1/2) \text{ cm}^{-1}$$

$$D' = 0.$$

La fig. XIII-6 représente les niveaux de vibration des états supérieur ( $A^3\Pi$ ) et inférieur ( $X^3\Pi$ ), ainsi que les longueurs d'onde des têtes de bande, classées par longueurs d'onde décroissantes de gauche à droite (le groupement en séquences est parfaitement visible) et les énergies (en eV) des divers niveaux de vibration.

Dans cette figure, déjà assez chargée, on n'a pas représenté 4 bandes, observées uniquement dans le dard de la flamme oxy-acétylénique, et qui font intervenir des niveaux de vibration élevés :  $v' = 10, 11, 12$  et  $13$  (on les appelle des « tail bands »). Le lecteur pourra tracer facilement, s'il le désire, les niveaux correspondants à l'aide des formules XIII-2.

**222. Bandes de Phillips.** — Les bandes  $1 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 1$  de ce système ayant été identifiées dans le spectre infra-rouge du dard de la flamme oxy-acétylénique (6), nous avons représenté (fig. XIII-7) les niveaux de vibration 0 et 1 de l'état supérieur ( $b^1\Pi$ ) et de l'état inférieur ( $a^1\Sigma$ ), les trois bandes observées avec les nombres d'onde de l'origine, et l'énergie des niveaux de vibration par rapport au niveau  $v'' = 0$  de l'état inférieur  $a^1\Sigma$ .

Les constantes  $B'_v$ , et  $D'$  des termes de rotation (équation XIII-1) de l'état supérieur sont :

$$B'_v = 1,6170 - 1,720 \cdot 10^{-2}(v' + 1/2) \text{ cm}^{-1}$$

$$D' = 6,35 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}.$$

Malheureusement, il est impossible de calculer l'énergie d'excitation des raies de ces bandes, car on ne connaît pas encore, à l'heure actuelle, la position de l'état  $a^1\Sigma$ , par rapport à l'état fondamental  $X^3\Pi$ .

## 23. Les bandes de CH.

L'émission la plus importante de CH se situe dans le violet et le début de l'ultra-violet (têtes de bande :  $4312,5$  et  $3872,0 \text{ Å}$ ). Elle est accompagnée d'une émission beaucoup plus faible à  $3144 \text{ Å}$ . Toutes les bandes observées sont représentées dans la fig. XIII-8.

**231. Bande  $4312,5 \text{ Å}$ .** — Elle provient d'une transition entre les niveaux de vibration  $v' = 0$  et  $v'' = 0$  des états électroniques  $A^2\Delta$  et  $X^2\Pi$ . Les raies de cette bande sont en principe des doublets (non séparés par notre spectrographe). Le niveau de vibration  $v' = 0$  de l'état supérieur  $A^2\Delta$  a une énergie d'excitation de  $2,89 \text{ eV}$ . Les termes de rotation de ce niveau sont représentés par la formule :

$$F' = 14,382 m(m+1) - 15,7 \cdot 10^{-4} m^2(m+1)^2$$

$$+ 0,87 \cdot 10^{-7} m^3(m+1)^3 \text{ cm}^{-1}.$$

On distingue sur le spectrogramme (Planche I-1) une trentaine de raies de rotation.

Au même système de bandes, appartient la raie  $4324 \text{ Å}$ , tête de bande de la transition  $v' = 2 \rightarrow v'' = 2$ . Les autres raies de la bande n'apparaissent pas, ou sont cachées par la bande  $4312,5 \text{ Å}$ . L'énergie d'excitation du niveau  $v' = 2$  est de  $3,57 \text{ eV}$ . Les termes de rotation sont représentés par la formule :

$$F' = 10,78 m(m+1) \text{ cm}^{-1}.$$

**232. Bande  $3872,0 \text{ Å}$ .** — Elle provient d'une transition entre les niveaux de vibration  $v' = 0$  et  $v'' = 0$  des états électroniques  $B^2\Sigma$  et  $X^2\Pi$ . L'énergie d'excita-

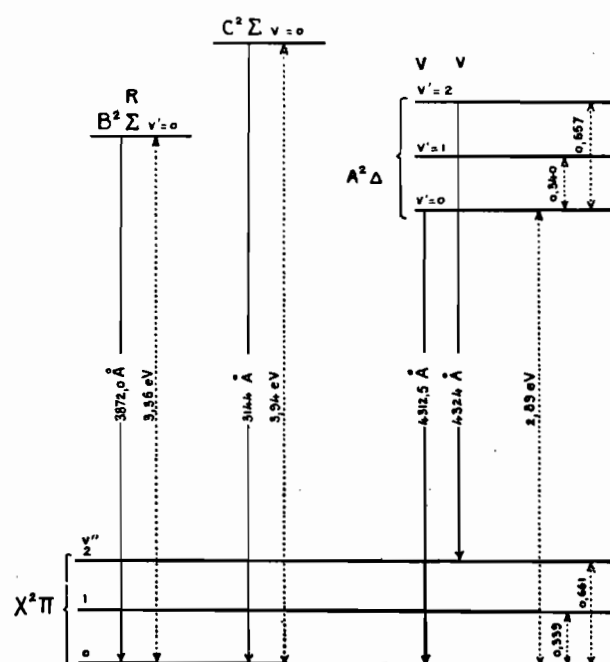


FIG. XIII-8. — Schéma des niveaux de vibration de CH.

tion du niveau  $v' = 0$  de l'état supérieur  $B^2\Sigma$  est égal à 3,36 eV. Les termes de rotation de ce niveau sont donnés par la formule :

$$F' = 12,645 m(m+1) - 21,8 \cdot 10^{-4} m^2(m+1)^2 - 2,7 \cdot 10^{-7} m^3(m+1)^3 \text{ cm}^{-1}.$$

On distingue sur le spectrogramme (Planche I-1) une vingtaine de raies de rotation.

On trouvera dans R. A. Durie (11) la numération des raies de cette bande (sa notation  $K'$  est la même que notre  $m'$ ).

233. **Bande 3 144 Å.** — Superposée aux bandes ultra-violettes de OH, on distingue une raie à 3 144 Å, qui est la tête de la bande  $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$  de la transition électronique  $C^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ . L'énergie d'excitation du niveau  $v' = 0$  de l'état supérieur  $C^2\Sigma$  est égale à 3 94 eV. Les termes de rotation de ce niveau sont donnés par la formule :

$$F' = 14,257 m(m+1) - 15,5 \cdot 10^{-4} m^2(m+1)^2 \text{ cm}^{-1}.$$

#### 24. Les bandes de CN.

241. **Le système violet de CN (transition  $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ ).** — Dans la flamme acétylénique, les bandes de ce système sont beaucoup moins intenses que les bandes de OH,  $C_2$  et CH. On ne distingue que les têtes de bande des deux séquences  $\Delta v = 0$  et  $\Delta v = +1$ .

La fig. XII-9 représente les niveaux de vibration intervenant dans les bandes observées avec les longueurs d'onde des têtes de bande. Les énergies d'excitation sont calculées par la formule XII-32 (amputée des termes de rotation) à partir des valeurs des constantes du Tableau XIII-2 (en  $\text{cm}^{-1}$ ). Les termes de rotation de l'état supérieur  $B^2\Sigma$  sont donnés par l'équation XIII-1 avec :

$$B'_v = 1,9701 - 2,215 \cdot 10^{-2}(v' + 1/2) \text{ cm}^{-1} \\ D' = 0.$$

242. **Le système rouge de CN (transition  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$ ).** — Les bandes  $0 \rightarrow 0$  et  $1 \rightarrow 1$  de ce système ayant été identifiées dans le spectre infra-rouge du dard de la flamme oxy-acétylénique (6), nous avons représenté (fig. XIII-10) les niveaux de vibration  $0$  et  $1$  des deux états intervenant dans la transition (calculés à l'aide des valeurs des constantes du tableau XIII-2), les deux bandes observées avec les nombres d'onde des origines, et les énergies d'excitation (sans l'énergie de rotation) en prenant le niveau

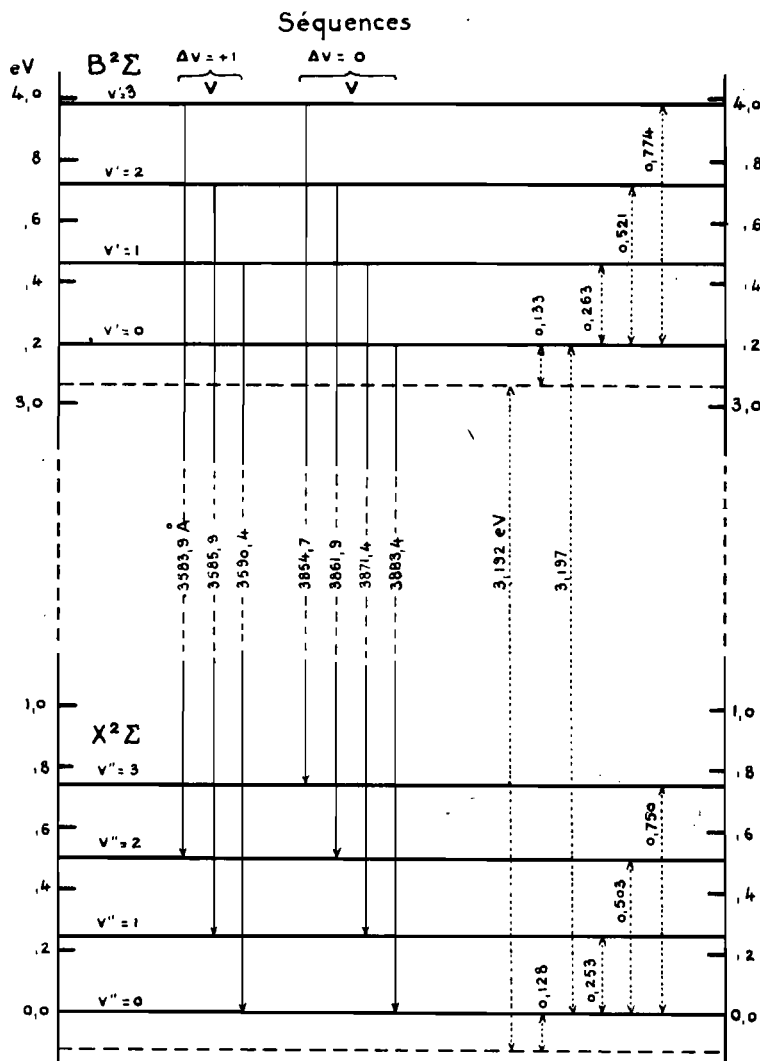


FIG. XIII-9. — Schéma des niveaux de vibration des états  $B^2\Sigma$  et  $X^2\Sigma$  de CN (bandes violettes de CN).

TABLEAU XIII-2

Constantes électroniques et vibrationnelles de CN dans les états  $X^2\Sigma$ ,  $A^2\Pi$  et  $B^2\Sigma$ .

| Etats       | $T_e$    | $\omega_e$ | $x_e\omega_e$ |
|-------------|----------|------------|---------------|
| $X^2\Sigma$ | 0        | 2 068,70   | 13,144        |
| $A^2\Pi$    | 9 241,66 | 1 814,43   | 12,883        |
| $B^2\Sigma$ | 25 751,8 | 2 164,13   | 20,25         |

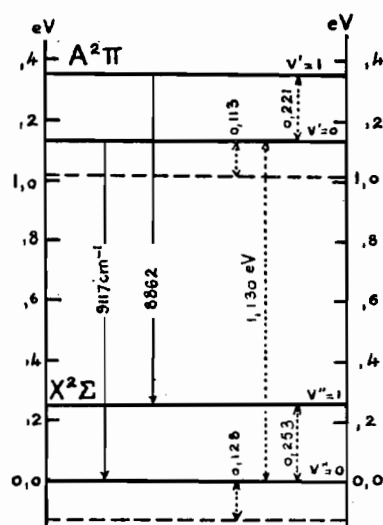


Fig. XIII-10. — Schéma des niveaux de vibration des états  $A^2\Pi$  et  $X^2\Sigma$  de CN (bandes rouges de CN).

$v'' = 0$  de l'état fondamental comme origine des énergies.

Les constantes  $B'_v$  et  $D'_v$  des termes de rotation (équation XIII-1) de l'état supérieur sont :

$$B'_v = 1,7165 - 1,746 \cdot 10^{-2}(v' + 1/2) \text{ cm}^{-1}$$

$$D'_v = 6,145 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}.$$

#### 25. La bande de NH.

A  $3360 \text{ \AA}$ , on observe, dans le dard, une raie faible qui est la tête de bande correspondant à la transition  $A^3\Pi (v' = 0) \rightarrow X^3\Sigma (v'' = 0)$ , de la molécule NH. Son énergie d'excitation est de  $3,68 \text{ eV}$ .

#### BIBLIOGRAPHIE

##### Ouvrages.

1. « Données spectroscopiques concernant les molécules diatomiques ». Table de constantes sélectionnées, n° 4, Paris, Hermann et Cie, 1951.
2. DIEKE (G. H.), CROSSWHITE (H. M.). — « The ultra-violet bands of OH. Fundamental data ». Bumblebee Series, Rapport n° 87. Université Johns Hopkins, Baltimore (U. S. A.), novembre 1948.
3. GAYDON (A. G.). — Spectroscopy and combustion theory. Londres, Chapman and Hall, 2<sup>e</sup> éd., 1948.
4. JEVONS (W.). — Report on band spectra of diatomic molecules. University Press, Cambridge, 1932.
5. PEARSE (R. W. B.), GAYDON (A. G.). — The identification of molecular spectra. Londres, Chapman and Hall, 2<sup>e</sup> éd., 1950.

##### Articles.

6. BENEDICT (W. S.), PLYLER (E. K.). — *Bull. amer. phys. Soc.*, **26**, n° 3, 54 (26 avril 1951).
7. CURCIO (J. A.), STEWART (H. S.), PETTY (C. C.). — *J. opt. Soc. Amer.*, **41**, n° 3, 173-179 (mars 1951).
8. PLYLER (E. K.), HUMPHREYS (C. J.). — *J. Res. nation. Bur. Standards U. S. A.*, **42**, 567-572 (juin 1949).
9. SHULER (K. E.). — *J. chem. Phys., U. S. A.*, **18**, n° 9, 1121-1126 (septembre 1950); **18**, n° 11, 1466-1470 (novembre 1950); **19**, n° 1, 139 (janvier 1951); **19**, n° 7, 888-894 (juillet 1951).
10. BROIDA (H. P.). — *Bull. amer. phys. Soc.*, **26**, n° 8, 7 (27 décembre 1951).
11. DURIE (R. A.). — *Proc. phys. Soc., A, G. B.*, **65**, n° 2, 125-128 (1<sup>er</sup> février 1952).
12. GAYDON (A. G.), WOLFHARD (H. G.). — *Rev. Inst. fr. Petrol.*, **4**, n° 8, 405-417 (1949).
13. DEJARDIN (G.), JANIN (J.), PEYRON (M.). — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, **234**, n° 19, 1866-1868 (1952); **235**, n° 10, 538-539 (1952).
14. JOHNSTON (H. L.), DAWSON (D. H.), WALKER (M. K.). — *Phys. Rev., U. S. A.*, **43**, 474-480 (1933).

## CHAPITRE XIV

# LES SPECTRES DES ÉLÉMENTS EXCITABLES DANS LES FLAMMES AIR-ACÉTYLÈNE ET OXYGÈNE-ACÉTYLÈNE

### 1. INTRODUCTION

Nous décrivons, dans ce chapitre, les spectres observés quand on introduit le sel d'un métal dans une flamme air-acétylène ou oxygène-acétylène. Nous avons déjà donné dans le Tableau I (Première partie, p. 8) la liste de 34 éléments excitables dans la flamme, d'après H. Lundegårdh (11), avec la longueur d'onde du rayonnement caractéristique. De même, A. C. Schuffelen (14), pp. 31 à 33, passe en revue les 92 éléments connus, en indiquant la ou les longueurs d'onde caractéristiques des éléments excitables, avec leur sensibilité.

Notre but est autre. Nous donnons une description, la plus complète possible, des spectres observés dans les conditions décrites dans la première partie, en indiquant les énergies d'excitation mises en jeu, dans le double but de permettre de prévoir les interférences possibles entre les rayonnements des divers éléments, et d'approfondir le mécanisme de l'émission des rayonnements par les atomes (neutres ou ionisés) ou les molécules, placés dans la flamme.

Nous avons cherché à produire les spectres de la plupart des corps excitables dans la flamme, dans des conditions micro-analytiques. Il nous manque quelques éléments, comme le scandium, l'yttrium et un certain nombre de terres rares. Cette dernière lacune sera bientôt comblée par le travail que M. Pinta exécute actuellement dans le Laboratoire de Recherches Physico-Chimiques du Professeur M. Servigne à l'Institut National Agronomique (1). On trouvera les renseignements nécessaires à la construction des schémas des termes spectraux des atomes de Sc dans H. N. Russel et W. F. Meggers (49a), et de Y dans J. R. McNally jr et G. R. Harrison (32a) ; l'article de W. F. Meggers et J. A. Wheeler (37) contient tous les renseignements relatifs à ScO et YO. On trouvera, dans l'ouvrage de

A. Gatterer, J. Junkes et V. Frodl (4), des reproductions des spectres des terres rares ; l'article de W. F. Meggers (36) donne toutes les références relatives aux spectres atomiques ; pour les spectres moléculaires fournis par les sels de terre rare, et que l'on attribue au monoxyde de l'élément considéré, par comparaison avec le comportement des sels des autres éléments, on pourra se reporter aux références suivantes : EuO (46), GdO (42), TbO (47), DyO (48) HoO (22), TmO (4), YbO (22 et 23), LuO (22 et 58). Les terres rares non mentionnées dans cette liste ont été étudiées par nous, et leurs spectres seront décrits au § 8. Signalons que A. C. Schuffelen (14) indique que toutes les terres rares sont excitables dans la flamme, à l'exception de Ce, Tm et Yb (l'élément 61 n'a évidemment pas été étudié).

Nous décrivons les spectres, en groupant les éléments suivant les familles de la classification périodique de Mendeleïeff (Tableau XIV-1), reproduite d'après G. Guinier (6a, p. 164). L'ordre que nous suivons est le suivant :

- § 3. — Colonnes 1 et 1 bis : alcalins ; Cu, Ag et Au.
- § 4. — Colonnes 2 et 2 bis : Be, Mg, alcalino-terreux ; Zn, Cd et Hg.
- § 5. — Colonne 3 : B, Al, Ga, In et Tl.
- § 6. — Colonne 4 : C, Si, Ge, Sn et Pb.
- § 7. — Éléments de transition :
  - 71. — Colonne 6 bis : Cr, Mo, W et U.
  - 72. — Colonne 7 bis : Mn.
  - 73. — Colonne 9 : Fe, Ru, Os.
  - 74. — Colonne 10 : Co, Rh, Ir.
  - 75. — Colonne 11 : Ni, Pd, Pt.
- § 8. — Terres rares : La, Ce, Pr, Nd et Sm.

Dans chaque famille, nous étudions d'abord les spectres atomiques, puis, le cas échéant, les spectres moléculaires.

(1) Communication orale.

TABLEAU XIV-1

Classification de Mendeleïeff, d'après G. Guinier (6a).

| <div>Colonnes</div> <div>Périodes</div> | 1        | 2        | 3 bis         | 4 bis    | 5 bis    | 6 bis    | 7 bis    | 9        | 10       | 11       | 1 bis    | 2 bis    | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | Observations                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-----------------------------------------|----------|----------|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Première                                | 1<br>H   |          |               |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          | 2<br>He  | Tous<br>les lanthanides,<br><sup>57</sup> La, <sup>58</sup> Ce, <sup>59</sup> Pr,<br><sup>60</sup> Nd, <sup>61</sup> Pm,<br><sup>62</sup> Sm, <sup>63</sup> Eu,<br><sup>64</sup> Gd, <sup>65</sup> Tb,<br><sup>66</sup> Dy, <sup>67</sup> Ho,<br><sup>68</sup> Er, <sup>69</sup> Tm,<br><sup>70</sup> Yb, <sup>71</sup> Lu,<br>sont placés<br>dans la case <sup>57</sup> .<br>Les éléments<br>artificiels<br><sup>93</sup> Np, <sup>94</sup> Pu,<br><sup>95</sup> Am, <sup>96</sup> Cm,<br>occupent la<br>même case<br>que U, car ils<br>annoncent la<br>série des ura-<br>nides. |
| Deuxième                                | 3<br>Li  | 4<br>Be  |               |          |          |          |          |          |          |          |          |          | 5<br>B   | 6<br>C   | 7<br>N   | 8<br>O   | 9<br>F   | 10<br>Ne |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Troisième                               | 11<br>Na | 12<br>Mg |               |          |          |          |          |          |          |          |          |          | 13<br>Al | 14<br>Si | 15<br>P  | 16<br>S  | 17<br>Cl | 18<br>Ar |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Quatrième                               | 19<br>K  | 20<br>Ca | 21<br>Sc      | 22<br>Ti | 23<br>V  | 24<br>Cr | 25<br>Mn | 26<br>Fe | 27<br>Co | 28<br>Ni | 29<br>Cu | 30<br>Zn | 31<br>Ga | 32<br>Ge | 33<br>As | 34<br>Se | 35<br>Br | 36<br>Kr |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Cinquième                               | 37<br>Rb | 38<br>Sr | 39<br>Y       | 40<br>Zr | 41<br>Nb | 42<br>Mo | 43<br>Tc | 44<br>Ru | 45<br>Rh | 46<br>Pd | 47<br>Ag | 48<br>Cd | 49<br>In | 50<br>Sn | 51<br>Sb | 52<br>Te | 53<br>I  | 54<br>Xe |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Sixième                                 | 55<br>Cs | 56<br>Ba | 57 à 71<br>La | 72<br>Hf | 73<br>Ta | 74<br>W  | 75<br>Re | 76<br>Os | 77<br>Ir | 78<br>Pt | 79<br>Au | 80<br>Hg | 81<br>Tl | 82<br>Pb | 83<br>Bi | 84<br>Po | 85<br>At | 86<br>Rn |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Septième                                | 87<br>Fr | 88<br>Ra | 89<br>Ac      | 90<br>Th | 91<br>Pa | 92<br>U  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |

Pour chaque famille d'éléments, on trouvera :

1° Un tableau des raies atomiques observées, classées par longueurs d'onde croissantes (2° colonne), celles-ci étant les longueurs d'onde dans l'air standard, telles qu'elles sont données par W. R. Brode (3). La 3° colonne contient le nombre d'ondes de la raie (en  $\text{cm}^{-1}$ ) dans le vide ; il est égal à la différence des termes spectraux des niveaux initial et final de la raie, tels qu'ils sont donnés par R. F. Bacher et S. Goudsmit (1), C. E. Moore (12), ou par les références de l'article de W. F. Meggers (36), suivant le cas. La 4° colonne contient l'énergie d'excitation de l'état supérieur, c'est-à-dire l'énergie qu'il faut fournir à l'atome pris dans son état normal (fondamental) pour l'amener à ce niveau ; elle est égale à la différence des termes spectraux du niveau considéré et du niveau fondamental ; on l'a exprimée en eV, à l'aide du tableau de conversion d'unités (Tableau XI-3). La 5° colonne indique la transition responsable de la raie considérée ; le terme final étant exprimé le premier (suivant l'habitude des spécialistes de spectroscopie atomique), avec les symboles définis au Chap. XII, § 33. La 6° colonne contient les conditions d'observation, exprimées à l'aide des conventions suivantes :

- P : raie observée dans le spectre du panache ;  
 D : raie observée dans le spectre du dard ;  
 A : raie observée dans la flamme air-acétylène ;  
 O : raie observée dans la flamme oxy-acétylénique.

(P.A. signifie donc : raie observée dans le spectre du panache de la flamme air-acétylène ; P.A.O : raie observée dans le panache des flammes air et oxygène-acétylène, etc...).

Un chiffre placé éventuellement dans la première colonne, au-dessous du symbole de l'élément, renvoie à la bibliographie ; cette référence n'a trait qu'à l'analyse générale des termes spectraux et des transitions responsables des raies de cet élément ; elle ne contient aucune étude des particularités de l'excitation dans la flamme.

Nous nous limitons, sauf dans des cas expressément désignés, aux raies que nous avons effectivement observées, en comparant, le cas échéant, nos résultats à ceux de H. Lundegårdh (11) ou de A. C. Schuffelen (14). Le lecteur désireux de connaître les spectres atomiques dans leur intégralité, pourra se reporter à (3) ou (7) pour les longueurs d'onde, à (1), (12) ou (36) pour les termes spectraux, à (6) pour la représentation graphique des raies des éléments des colonnes 1, 1 bis, 2, 2 bis et 3 (en remarquant que, dans cet ouvrage datant de 1928, les symboles des états ne sont pas toujours ceux universellement adoptés aujourd'hui).

2° Une représentation graphique, inspirée de celle de W. Grotrian (6), où chaque terme spectral est représenté par un trait horizontal de longueur arbitraire, et dont l'ordonnée est égale à l'énergie d'excitation, le niveau fondamental, représenté le plus bas, étant pris

comme origine des énergies. On a séparé les termes en colonnes, chaque colonne correspondant à une même valeur du moment cinétique orbital résultant ( $L$ ), donc à des termes de même nature ( $S$ ,  $P$ ,  $D$ , etc...). Pour les éléments normaux, un chiffre gras placé à côté du trait indique la valeur du nombre quantique total de l'électron responsable de la transition (sauf pour  $Mg$  et  $Zn$ , sur la fig. XIV-5) ; le signe ° indique qu'il s'agit d'un niveau impair. Pour les éléments de transition, où il serait trop long d'indiquer complètement les symboles des électrons définissant la configuration, on remplace ceux-ci par des lettres minuscules  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , ... pour les termes d'une même parité (celle du niveau fondamental),  $z$ ,  $y$ ,  $x$ , ... pour les termes de l'autre parité. Quand les termes d'un même multiplet sont assez espacés pour pouvoir être représentés séparément, un chiffre placé à côté du trait représentant un terme indique la valeur du nombre quantique  $J$  de ce terme.

Chaque raie, c'est-à-dire chaque transition, est représentée par une flèche dirigée du haut vers le bas, partant du niveau supérieur de la transition et aboutissant au niveau inférieur. Un chiffre placé sur la flèche indique la longueur d'onde correspondante, exprimée en angströms.

3° Pour les spectres moléculaires, nous avons simplement donné, chaque fois que cela a été possible, un diagramme des termes spectraux intervenant dans les transitions observées en nous limitant aux niveaux de vibration, les termes de rotation étant bien souvent inconnus ou quand ils sont connus, beaucoup trop voisins pour pouvoir être représentés. Chaque bande est représentée par une flèche en trait plein dirigée du haut vers le bas, partant du niveau de vibration de l'état électronique supérieur de la transition et aboutissant au niveau de vibration de l'état électronique inférieur. Un chiffre placé sur la flèche indique la longueur d'onde (en Å) de la tête de bande. Les flèches en pointillé indiquent la différence d'énergie (en eV) des niveaux qu'elles joignent. La lettre  $R$  ou  $V$  placée au-dessus des flèches représentant les transitions indique que la bande est dégradée vers les grandes ou les petites longueurs d'onde respectivement.

Pour l'identification des spectres, nous avons utilisé l'ouvrage de R. W. B. Pearse et A. G. Gaydon (13), et pour la construction des niveaux d'énergie la « Table de constantes sélectionnées n° 4 : Données spectroscopiques concernant les molécules diatomiques » (2). Chaque fois que nous avons été obligés de recourir aux articles originaux, nous avons indiqué la référence dans le cours du texte ; l'absence de référence particulière indique que nous n'avons pas utilisé d'autres renseignements que ceux fournis par (2) et (13).

La nomenclature des états électroniques des molécules est celle indiquée au Chap. XII, § 44. Cependant l'étude des spectres moléculaires étant beaucoup moins avancée que celle des spectres atomiques, il est souvent impossible de placer avec certitude les états élec-

troniques les uns par rapport aux autres. On les symbolise alors avec des lettres romaines minuscules, les lettres romaines majuscules étant réservées aux états dont la position par rapport à l'état normal (toujours désigné par  $X$ ) de la molécule, est connue sans ambiguïté. La notation ( $X$ ) indique que l'on n'est pas certain que l'état considéré soit l'état normal de la molécule.

Bien souvent, et c'est pratiquement le cas pour toutes les molécules formées à partir d'un atome lourd au moins, l'analyse rotationnelle des bandes n'a pas encore été faite (raies extrêmement serrées, non résolues) ; on ignore alors la nature exacte des états supérieur et inférieur, les constantes rotationnelles et l'origine de la bande. On en est réduit à une analyse vibrationnelle des têtes de bande que l'on classe suivant une formule analogue à la formule XII-39 ; les coefficients des termes en  $(v' + 1/2)$ ,  $(v' + 1/2)^2$ ,  $(v'' + 1/2)$ ,  $(v'' + 1/2)^2$  de cette formule ne sont alors que des valeurs approchées des constantes  $\omega_e$ ,  $x_e\omega_e$ ,  $\omega_e''$ ,  $x_e''\omega_e''$  et les énergies d'excitation que l'on en déduit ne sont elles-mêmes qu'approchées, l'erreur étant de l'ordre de  $\pm 0,01$  eV en général (cf. plus loin, § 73, le cas de  $FeO$ ).

4° Une reproduction des spectres que nous avons obtenus, est placée à la fin de l'ouvrage. Cette reproduction nous a dispensé d'indiquer les intensités des raies atomiques dans les tableaux. Les conditions dans lesquelles ces spectres ont été obtenus, ont été décrites dans la première partie ; sauf indication contraire, le spectrographe employé est un spectrographe Hilger à optique de quartz (medium) ; à côté de chaque planche, on a indiqué la largeur de fente et la durée de la pose.

Nous avons choisi un type de plaques (Eastman Kodak L II) dont la sensibilité spectrale est à peu près constante de 2 300 à 9 000 Å environ, mais dont la rapidité est moyenne. On peut trouver dans le commerce des plaques de sensibilité spectrale beaucoup plus étroite et dont la rapidité est beaucoup plus grande dans le domaine voulu. Par un choix convenable des plaques en fonction du ou des éléments auxquels on s'intéresse particulièrement, il est possible de diviser par 10 (ou même par 100 dans certains cas) la dilution pour laquelle on obtient une émission mesurable dans des conditions pratiques de travail (temps de pose inférieur à 5 minutes avec spectrographe ouvert à  $f/15$  environ).

On remarquera que les spectres des planches contiennent des raies d'impureté (en général  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$ , et parfois  $Li$ , apportés par les réactifs ou les récipients). En effet, nous n'avons pas cherché à présenter le spectre d'émission d'éléments spectroscopiquement purs, que l'on connaît par ailleurs. Nous avons utilisé simplement des réactifs de pureté analytique.

Certaines raies, très faibles sur les clichés originaux, ne sont pas venues sur les reproductions. Nous devons d'autre part attirer l'attention sur le fait que les résultats exposés dans la suite sont valables pour les conditions de travail définies dans chaque cas. Dans

des conditions différentes, on peut s'attendre à une augmentation ou une diminution du nombre et de l'intensité des raies ou des bandes observées.

## 2. CALCUL DES ÉNERGIES D'EXCITATION

Avant de passer à la description et à l'interprétation des spectres observés, nous indiquons ci-dessous la méthode employée pour le calcul des énergies d'excitation, ce qui permettra au lecteur de faire ce calcul dans le cas de raies ou de bandes dont nous ne parlons pas dans la suite de l'ouvrage.

### 21. Spectres atomiques.

Pour calculer l'énergie d'excitation du niveau supérieur responsable d'une raie déterminée, il faut d'abord identifier la transition responsable de la raie.

Nous indiquons la méthode sur un exemple. Soit la raie  $\lambda = 4\,810,5\text{ \AA}$  émise par Zn. Il faut d'abord transformer la longueur d'ondes dans l'air en nombre d'ondes dans le vide. Si on dispose de la table de H. Kayser (10), il n'y a aucun calcul ; pour  $\lambda = 4\,810,5\text{ \AA}$ , on lit  $\sigma = 20\,782,07\text{ cm}^{-1}$ . Sinon, on calcule la longueur d'onde  $\lambda_0$  de la raie dans le vide, à l'aide de la formule XI-5 que l'on écrit ainsi :

$$\lambda_0 = n\lambda = \lambda + (n - 1)\lambda$$

$n - 1$  est donné par la formule XI-6. Pour  $\lambda = 4\,810,5\text{ \AA}$ , elle fournit la valeur :

$$n - 1 = 2,786 \cdot 10^{-4}$$

d'où :

$$\lambda(n - 1) = 4\,810,5 \cdot 2,786 \cdot 10^{-4} = 1,339\text{ \AA}$$

et :

$$\lambda_0 = 4\,810,5 + 1,3 = 4\,811,8\text{ \AA} = 4\,811,8 \cdot 10^{-8}\text{ cm.}$$

Il suffit d'en prendre l'inverse :

$$\sigma = \frac{10^8}{4\,811,8} = 20\,782\text{ cm}^{-1}.$$

En consultant le tableau des termes spectraux de Zn (R. F. Bacher et S. Goudsmit (1)), on fait la différence des termes spectraux deux à deux, en se limitant aux termes qui peuvent se « combiner » d'après les règles de sélection (changement de parité,  $\Delta L = \pm 1$  ou 0,  $\Delta J = \pm 1$  ou 0 (0  $\nleftrightarrow$  0),  $\Delta S = 0$ , cette dernière règle pouvant être violée). Il est facile et rapide d'isoler 2 termes répondant à ces conditions et dont la différence est de l'ordre de grandeur voulue. Dans le cas de la raie  $\lambda = 4\,810,5\text{ \AA}$  de Zn, on constate d'un seul coup d'œil qu'il ne peut s'agir que d'une transition entre l'état supérieur  $4s5s\ ^3S_1$  ( $22\,094,4\text{ cm}^{-1}$ )

et une des composantes du triplet  $4s4p\ ^3P^0$  ( $J = 0$  :  $43\,455,0\text{ cm}^{-1}$  ;  $J = 1$  :  $43\,265,2\text{ cm}^{-1}$  ;  $J = 2$  :  $42\,876,3\text{ cm}^{-1}$ ), comme état inférieur. Les 3 transitions étant permises, formons les 3 différences :

$$4s4p\ ^3P^0_0 - 4s5s\ ^3S_1 = 43\,455,0 - 22\,094,4 = 21\,360,6\text{ cm}^{-1}$$

$$4s4p\ ^3P^0_1 - 4s5s\ ^3S_1 = 43\,265,2 - 22\,094,4 = 21\,170,8\text{ cm}^{-1}$$

$$4s4p\ ^3P^0_2 - 4s5s\ ^3S_1 = 42\,876,3 - 22\,094,4 = 20\,781,9\text{ cm}^{-1}$$

C'est donc la dernière transition qui est la bonne (la différence avec  $\sigma$  calculé est de l'ordre de grandeur des erreurs de calcul, étant donné que nous sommes partis d'une longueur d'onde connue à 0,1 Å seulement).

L'état  $4s5s\ ^3S_1$  est donc bien l'état supérieur de la transition. Le fondamental,  $4s^2\ ^1S_0$ , étant situé à  $75\,766,8\text{ cm}^{-1}$ , on en déduit une énergie d'excitation de :

$$75\,766,8 - 22\,094,4 = 53\,672,4\text{ cm}^{-1}$$

soit :

$$53\,672,4 \cdot 1,239 \cdot 42 \cdot 10^{-4} = 6,66\text{ eV}$$

pour l'état  $4s5s\ ^3S_1$ .

Remarquons que, dans le cas de Zn, les termes spectraux donnés par (1) sont comptés à partir de l'état fondamental de l'atome ionisé une fois, avec la définition  $T = -E/hc$  ( $E$  étant la différence d'énergie entre l'état considéré et l'état fondamental de l'atome ionisé). Pour avoir l'énergie d'un état 2 par rapport à un état 1, il suffit de faire la différence  $T_1 - T_2$  ; c'est ce que nous avons fait plus haut. Dans les tables modernes (C. E. Moore (12)), on compte les termes spectraux à partir de l'état fondamental de l'atome neutre, avec la définition  $T = E/hc$ , que nous avons donnée Chap. XII, § 2. L'énergie d'un état 2 par rapport à un état 1 est alors donnée par  $T_2 - T_1$ . Quelle que soit la définition, il ne peut y avoir aucune ambiguïté, l'énergie d'excitation d'un état par rapport au fondamental devant toujours être positive.

Remarquons encore que, pratiquement, le terme  $\lambda(n - 1)$  est toujours très petit devant  $\lambda$  et que  $n - 1$  varie lentement avec la longueur d'onde. Il n'est donc pas nécessaire de faire le calcul de  $n - 1$  pour chaque longueur d'onde. Nous reproduisons dans le Tableau XIV-2 les valeurs de  $(n - 1) \cdot 10^4$  et de  $\lambda(n - 1)$  pour  $\lambda$  variant de 500 en 500 Å de 2 000 à 10 000 Å, d'après H. Kayser (10). Nous avons indiqué  $\lambda(n - 1)$  avec 3 décimales pour le cas où l'on voudrait faire un calcul très précis à partir d'une longueur d'ondes définie au millième d'Å. Si l'on part des valeurs fournies par W. R. Brode (3), qui ne donne, le plus souvent que la première décimale, il est inutile de prendre plus d'une décimale pour  $\lambda(n - 1)$  ; une interpolation linéaire donne une précision suffisante. On obtient alors la valeur de  $\sigma$  avec une erreur absolue maximum variant de  $5\text{ cm}^{-1}$  à  $2\,000\text{ \AA}$ , à  $0,2\text{ cm}^{-1}$  à  $10\,000\text{ \AA}$ .

TABLEAU XIV-2

| $\lambda$ en Å | $(n-1) \cdot 10^4$ | $\lambda (n-1)$ en Å |
|----------------|--------------------|----------------------|
| 2 000          | 3,255 8            | 0,651                |
| 2 500          | 3,014 0            | 0,753                |
| 3 000          | 2,906 8            | 0,872                |
| 3 500          | 2,850 4            | 0,997                |
| 4 000          | 2,817 1            | 1,127                |
| 4 500          | 2,795 8            | 1,258                |
| 5 000          | 2,781 3            | 1,391                |
| 5 500          | 2,770 9            | 1,524                |
| 6 000          | 2,763 3            | 1,658                |
| 6 500          | 2,757 5            | 1,792                |
| 7 000          | 2,753 0            | 1,927                |
| 7 500          | 2,749 4            | 2,062                |
| 8 000          | 2,746 5            | 2,197                |
| 8 500          | 2,744 1            | 2,332                |
| 9 000          | 2,742 1            | 2,468                |
| 9 500          | 2,740 5            | 2,603                |
| 10 000         | 2,739 1            | 2,739                |

Dans le cas des atomes normaux, comme Zn, où les termes spectraux sont peu nombreux, il n'y a aucune ambiguïté sur la transition responsable d'une raie déterminée, donc sur l'énergie d'excitation de l'état supérieur. Il n'en est pas de même pour les éléments de transition (et le groupe des terres rares) qui possèdent un très grand nombre de termes spectraux. Une erreur de  $1 \text{ cm}^{-1}$  peut conduire à une interprétation défectueuse de la transition responsable. Il faudrait, dans ce cas, faire le calcul précis en partant d'une longueur d'ondes définie au millième d'Å, ce qui est une chose longue et fastidieuse, surtout s'il y a plusieurs raies à étudier. D'autre part, même en calculant le nombre d'onde avec une précision de  $0,01 \text{ cm}^{-1}$ , la détermination de la transition correspondante est longue et difficile et peut être entachée d'erreurs (Fe I, par exemple, possède 453 termes spectraux connus). Il est donc préférable, pour ces éléments de recourir directement à l'article de l'auteur qui a établi le catalogue des termes spectraux, et qui donne, en général, la classification des raies avec la nature de la transition. Nous avons toujours indiqué cette référence pour les éléments où cela est nécessaire. Pour les éléments non étudiés dans cet ouvrage, on trouvera les références dans l'article de W. F. Meggers (36).

## 22. Spectres moléculaires.

Pour les molécules étudiées dans le cours de cet ouvrage, nous donnons, dans le schéma des transitions, l'énergie d'excitation des niveaux de vibration par rapport au niveau  $v = 0$  de l'état électronique correspondant, et l'énergie de ce niveau par rapport au niveau  $v = 0$  de l'état électronique fondamental de la molécule (énergie électronique). En faisant la somme de ces deux quantités, on obtient l'éner-

gie d'excitation électronique et vibrationnelle de la molécule. Il faut encore ajouter l'énergie de rotation. Nous donnons, chaque fois qu'elles sont connues, les valeurs des constantes rotationnelles de l'état supérieur. Nous renvoyons au Chap. XIII, § 21, pour la manière de faire le calcul.

Quand ces constantes n'ont pu être déterminées, l'énergie de rotation est, bien souvent, négligeable devant les deux autres (électronique et vibrationnelle). En effet, l'ignorance où l'on est de la valeur de ces constantes provient du fait que la structure rotationnelle des bandes n'a pu être résolue, parce que  $B$  est très petit. Mais, si  $B$  est petit, l'énergie de rotation est petite, elle aussi ; par exemple : pour  $B = 0,5 \text{ cm}^{-1}$  (ce qui est la limite des valeurs de  $B$  mesurables actuellement) et  $m = 10$ , on obtient, comme terme de rotation :

$$F(10) = 0,5 \cdot 10 \cdot 11 = 55 \text{ cm}^{-1} = 0,0068 \text{ eV}$$

valeur, en général, négligeable. De plus, la structure rotationnelle n'étant pas résolue, l'origine des bandes est inconnue, comme nous l'avons déjà signalé plus haut, et l'analyse vibrationnelle ne peut se faire que sur les têtes de bande. Il en résulte qu'on ne peut calculer que des valeurs approchées des énergies électronique et vibrationnelle ; il est donc sans signification de leur ajouter un terme correctif. Ce terme ne pourrait avoir d'importance que pour des niveaux de rotation élevés (de l'ordre de  $m = 100$  environ), ce qui ne semble pas être le cas dans la flamme.

Pour les molécules non étudiées dans cet ouvrage, le lecteur construira facilement les niveaux électroniques et vibrationnels en utilisant les formules XII-39 et XII-40. Nous attirons l'attention sur le fait que les tables (2) et G. Herzberg (8) fournissent les valeurs de  $T_e$  alors que ce sont les valeurs de  $T_0$  (différence d'énergie entre le niveau  $v = 0$  de l'état électronique supérieur avec le niveau  $v = 0$  du fondamental) qui sont importantes.  $T_0$  se déduit de  $T_e$  par la relation :

$$T_0 = T_e + \left( \frac{\omega'_e}{2} - \frac{x'_e \omega'_e}{4} \right) - \left( \frac{\omega''_e}{2} - \frac{x''_e \omega''_e}{4} \right)$$

qui s'explique d'elle-même par la fig. XIV-1.

On peut, de même, calculer directement l'énergie de

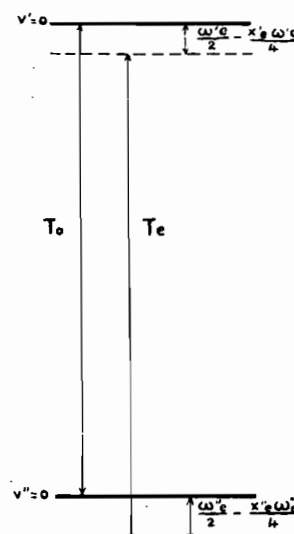


FIG. XIV-1. — Relation entre  $T_0$  et  $T_e$ .

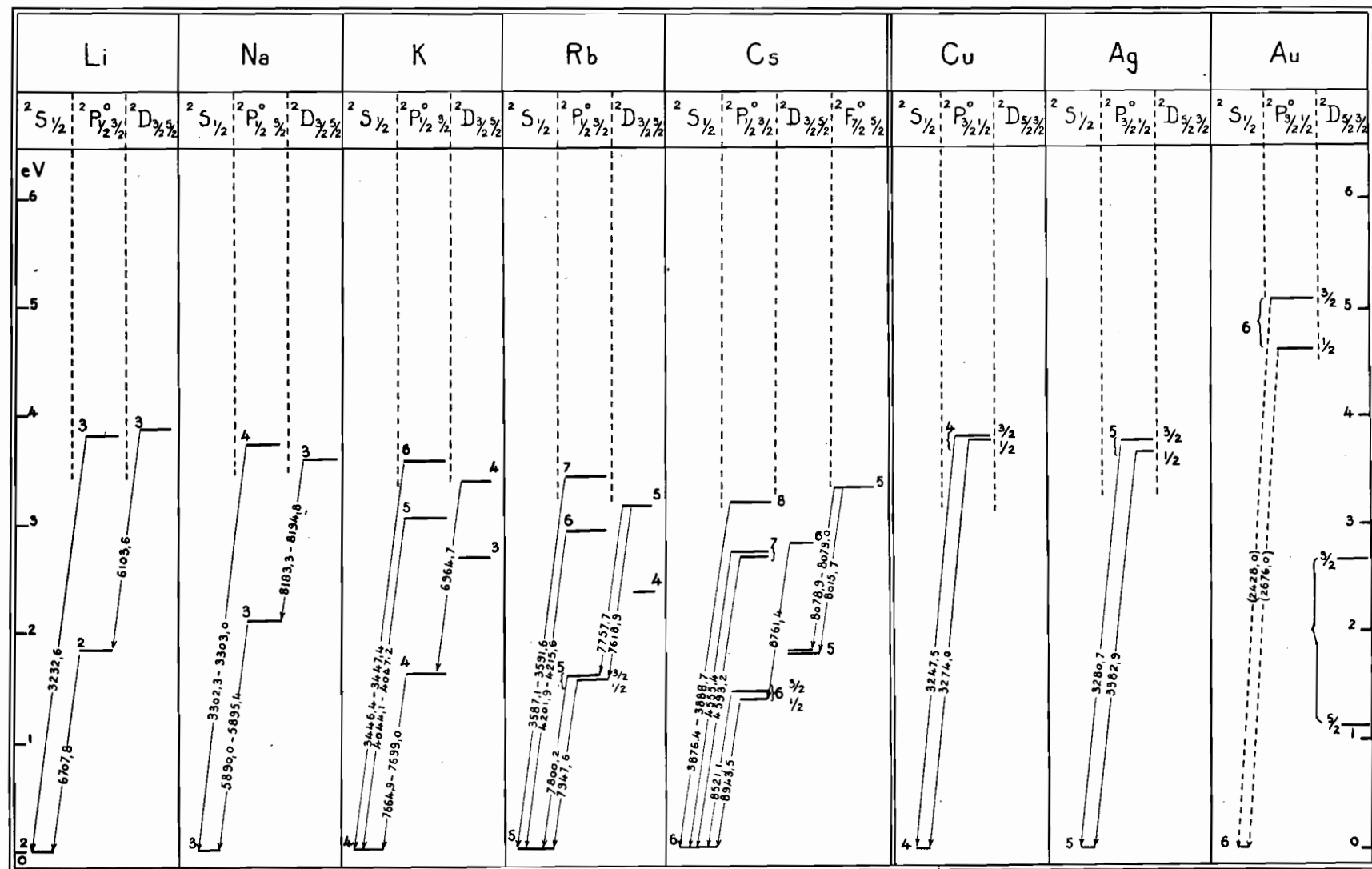


FIG. XIV-2. — (Dans le diagramme de K, il manque la raie  $\lambda$  6939,0 Å ( $6^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{3/2}$ )).

vibration du niveau  $v$  par rapport au niveau zéro du même état électronique en faisant la différence :

$$\begin{aligned} G(v) - G(0) &= \omega_e(v + 1/2) - x_e\omega_e(v + 1/2)^2 \\ &\quad - (\omega_e/2 - x_e\omega_e/4) \\ &= \omega_e v - x_e\omega_e v(v + 1) \\ &= (\omega_e - x_e\omega_e)v - x_e\omega_e v^2. \end{aligned}$$

### 3. COLONNES 1 ET 1 bis : ALCALINS; Cu, Ag, Au.

Les seuls spectres observés quand on introduit un sel d'un de ces éléments dans la flamme sont des spectres atomiques (Planches III-1 et 2, et V-1, pour l'émission dans la flamme air-acétylène; Planche VII-1 et 2 pour l'émission dans la flamme oxy-acétylénique).

A l'état fondamental, ces atomes sont caractérisés par la présence d'un électron  $s$  sur la sous-couche externe. Dans les transitions observées dans la flamme, seul cet électron saute d'une orbite à une autre, le reste du cortège ne subissant aucune modification. Les nombres quantiques  $L$  et  $S$  de l'état sont égaux aux nombres quantiques  $l$  et  $s$  de l'électron optique :

$$L = l \quad S = s = 1/2.$$

Tous les termes sont doubles ( $2S + 1 = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$ ), les valeurs possibles de  $J (= j)$  étant :

$$J = L + \frac{1}{2} \quad \text{ou} \quad J = L - \frac{1}{2}$$

(sauf pour les termes  $S$ , pour lesquels  $L = 0$  et  $J = 1/2$ ). Il en résulte que les raies peuvent être groupées en doublets (transitions  $P \rightarrow S$  dont les raies forment la « série principale ») ou en triplets (transition  $D \rightarrow P$ , par exemple, dont les raies forment la « série diffuse »), l'écart entre les composantes des doublets ou des triplets croissant avec le numéro atomique de l'élément.

L'état fondamental est un état  $^2S_{1/2}$ . Pour caractériser un état excité, nous n'indiquons à gauche du symbole de l'état (qui indique la valeur de  $L$ ) que le nombre quantique total de l'électron optique (il est inutile d'indiquer la valeur de  $l$ , puisqu'elle est toujours égale à  $L$ ).

Le tableau XIV-3 indique les raies observées avec leur interprétation atomique. Nous y avons placé les deux raies 2 428,0 et 2 676,0 Å de l'or (bien que nous ne les ayons pas observées nous-mêmes, dans nos conditions de travail), H. Lundegårdh (11) et A. C. Schufelen (14) les ayant signalées comme excitables dans le panache de la flamme air-acétylène. Il faut remarquer que les énergies d'excitation de ces raies sont relativement élevées (4,63 et 5,10 eV respectivement), et que, dans aucun autre élément, Hg et Pt exceptés, nous n'observons de raies provenant de niveaux aussi élevés.

Dans la représentation graphique (fig. XIV-2), on constate l'accroissement de l'écart entre les termes

doubles, avec le numéro atomique. Si l'on considère le premier doublet  $2P^0$  des alcalins, on constate que, dans Li, il donne lieu à 2 raies inséparables par les spectrographes ordinaires, alors que dans Cs, les raies correspondantes (8 943,5 et 8 521,1 Å) sont distantes de 422 Å.

On remarque aussi que le niveau  $4^2D_{5/2,3/2}$  de K donne lieu à des transitions observables, alors que le niveau  $3^2D_{5/2,3/2}$  situé au-dessous n'en donne apparemment pas : il ne peut y avoir de transition avec le fondamental, à cause de la règle de sélection du nombre quantique azimutal  $\Delta L = 1$  (ici  $\Delta L$  serait égal à 2), et la transition avec les niveaux  $4^2P_{3/2,1/2}^0$  fournit des raies situées dans l'infra-rouge (11 689 et 11 771 Å), en dehors du domaine des spectrographes ordinaires. La même remarque s'applique à Rb.

Si l'on compare les schémas des niveaux des éléments de la colonne 1 bis (Cu, Ag, Au) avec ceux des alcalins, on voit que, si la multiplicité des niveaux est identique, leurs positions relatives ne sont pas du tout les mêmes : le premier niveau  $2P^0$  est situé beaucoup plus loin du fondamental, ce qui provoque un déplacement des raies correspondantes vers l'ultra-violet, et l'écart entre les composantes des doublets est beaucoup plus grand (0,47 eV pour les niveaux  $6^2P_{3/2,1/2}^0$  de Au, contre 0,07 eV pour les niveaux homologues de Cs) ; les niveaux  $2D$  se placent de toute autre façon, ainsi qu'on l'a tracé pour Au. Ces différences proviennent du fait que la sous-couche immédiatement inférieure est une sous-couche  $d$ , alors que dans les alcalins, il s'agit d'une sous-couche  $p$  ; par exemple, les états  $2D$  de Cu, Ag, Au proviennent non pas de l'électron de valence seul, mais de son association avec un électron, initialement  $d$ , qui subit, lui aussi, une transition.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, les éléments que nous avons utilisés pour obtenir les spectres, ne sont pas spectroscopiquement purs. En particulier, le rubidium et le césium employés sont des mélanges de ces deux corps avec prédominance de l'un ou de l'autre respectivement. Les raies de résonance de Na (5 890,0-5 895,9 Å) ou raies  $D$ , et celles de Li (707,8 Å) se retrouvent dans tous les spectres avec une intensité plus ou moins grande.

Enfin on notera, dans les spectres des planches I et II (flamme seule), la présence des raies de résonance de Na, K (et Ca) : 5 890,0-5 895,9 Å, 7 664,9-7 699,0 Å (et 4 226,7 Å) respectivement. Ces éléments proviennent de l'eau distillée qui a séjourné dans des récipients en verre, des poussières de l'air, etc...

### 4. COLONNES 2 ET 2 bis ; Be, Mg, Ca, Sr, Ba; Zn, Cd, Hg.

Avec ces corps, on observe un spectre formé de raies et de bandes (flamme air-acétylène : planches III-2, IV-1 et V-1 ; flamme oxy-acétylénique : planche VII-1 et 2).

TABLEAU XIV-3

| Elément | Longueurs d'onde<br>en Å                                                                                   | Nombres d'onde<br>(dans le vide)<br>en cm <sup>-1</sup>                                                              | Energie<br>d'excitation<br>en eV                                     | Termes spectraux<br>final initial                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Conditions<br>d'observation                           |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Li      | 3 232,6<br>6 103,6<br>6 707,8                                                                              | 30 925,9<br>16 379,4<br>14 903,8                                                                                     | 3,83<br>3,87<br>1,85                                                 | $2^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2, 1/2}^0$<br>$2^2P_{3/2, 1/2}^0 - 3^2D_{3/2, 5/2}$<br>$2^2S_{1/2} - 2^2P_{3/2, 1/2}^0$                                                                                                                                                                                                      | P. A, O.<br>»<br>»                                    |
| Na      | 3 302,3<br>3 303,0<br>5 890,0<br>5 895,9<br>8 183,3<br>8 194,8                                             | 30 272,76<br>30 267,27<br>16 973,35<br>16 956,17<br>12 216,65<br>12 199,47                                           | 3,75<br><br>2,10<br>3,61                                             | $3^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2}^0$<br>$3^2S_{1/2} - 4^2P_{1/2}^0$<br>$3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}^0$<br>$3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}^0$<br>$3^2P_{1/2}^0 - 3^2D_{3/2}$<br>$3^2P_{3/2}^0 - 3^2D_{5/2, 3/2}$                                                                                                                        | P. A, O.<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»                     |
| K       | 3 446,4<br>3 447,4<br>4 044,1<br>4 047,2<br>6 939,0<br>6 964,2<br>7 664,9<br>7 699,0                       | 29 004,70<br>28 996,55<br>24 720,18<br>24 701,49<br>14 407,76<br>14 354,12<br>13 042,82<br>12 985,11                 | 3,59<br><br>3,06<br>3,40<br>1,61                                     | $4^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}^0$<br>$4^2S_{1/2} - 6^2P_{1/2}^0$<br>$4^2S_{1/2} - 5^2P_{3/2}^0$<br>$4^2S_{1/2} - 5^2P_{1/2}^0$<br>$4^2P_{3/2}^0 - 6^2S_{1/2}$<br>$4^2P_{3/2}^0 - 4^2D_{5/2, 3/2}$<br>$4^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2}^0$<br>$4^2S_{1/2} - 4^2P_{1/2}^0$                                                          | P. A, O.<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»           |
| Rb      | 3 587,1<br>3 591,6<br>4 201,9<br>4 215,6<br>7 618,9<br>7 757,7<br>7 800,2<br>7 947,6                       | 27 869,9<br>27 834,9<br>23 793,5<br>23 715,0<br>13 121,3<br>12 886,7<br>12 816,5<br>12 578,9                         | 3,45<br><br>2,95<br>2,94<br>3,19<br>1,59<br>1,56                     | $5^2S_{1/2} - 7^2P_{3/2}^0$<br>$5^2S_{1/2} - 7^2P_{1/2}^0$<br>$5^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}^0$<br>$5^2S_{1/2} - 6^2P_{1/2}^0$<br>$5^2P_{1/2}^0 - 5^2D_{3/2}$<br>$5^2P_{3/2}^0 - 5^2D_{5/2}$<br>$5^2S_{1/2} - 5^2P_{3/2}^0$<br>$5^2S_{1/2} - 5^2P_{1/2}^0$                                                               | P. A, O.<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»           |
| Cs      | 3 876,4<br>3 888,7<br>4 555,4<br>4 593,2<br>8 015,7<br>8 078,9<br>8 079,0<br>8 521,1<br>8 761,4<br>8 943,5 | 25 789,9<br>25 709,3<br>21 946,5<br>21 765,4<br>12 472,1<br>12 374,2<br>12 374,0<br>11 732,3<br>11 410,6<br>11 178,3 | 3,20<br>3,19<br>2,72<br>2,69<br><br>3,34<br><br>1,45<br>2,80<br>1,38 | $6^2S_{1/2} - 8^2P_{3/2}^0$<br>$6^2S_{1/2} - 8^2P_{1/2}^0$<br>$6^2S_{1/2} - 7^2P_{3/2}^0$<br>$6^2S_{1/2} - 7^2P_{1/2}^0$<br>$5^2D_{3/2} - 5^2F_{5/2}^0$<br>$5^2D_{5/2} - 5^2F_{5/2}^0$<br>$5^2D_{5/2} - 5^2F_{7/2}^0$<br>$6^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}^0$<br>$6^2P_{1/2}^0 - 6^2D_{3/2}$<br>$6^2S_{1/2} - 6^2P_{1/2}^0$ | P. A, O.<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>» |
| Cu      | 3 247,5<br>3 274,0                                                                                         | 30 783,7<br>30 527,5                                                                                                 | 3,81<br>3,79                                                         | $4^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2}^0$<br>$4^2S_{1/2} - 4^2P_{1/2}^0$                                                                                                                                                                                                                                                         | P. A, O.<br>»                                         |
| Ag      | 3 280,7<br>3 382,9                                                                                         | 30 472,9<br>29 552,3                                                                                                 | 3,78<br>3,66                                                         | $5^2S_{1/2} - 5^2P_{3/2}^0$<br>$5^2S_{1/2} - 5^2P_{1/2}^0$                                                                                                                                                                                                                                                         | P. A, O.<br>»                                         |
| Au      | 2 428,0<br>2 676,0                                                                                         | 41 174,2<br>37 358,6                                                                                                 | 5,10<br>4,63                                                         | $6^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}^0$<br>$6^2S_{1/2} - 6^2P_{1/2}^0$                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                       |

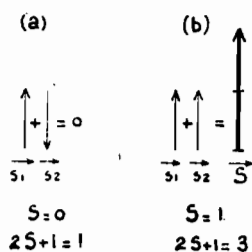


FIG. XIV-3. — Composition des spins des deux électrons externes des éléments alcalino-terreux (non ionisés).

#### 4I. Spectres atomiques.

Les spectres atomiques observés avec les alcalino-terreux proviennent de deux types d'atomes : l'atome neutre et l'atome ionisé.

4II. Spectres des atomes neutres. — A l'état fondamental, l'atome neutre est caractérisé par la présence de 2 électrons  $s$  sur la sous-couche externe. D'après le

principe de Pauli, les spins de ces deux électrons sont antiparallèles (fig. XIV-3 (a)), et l'état fondamental est toujours un état  $^1S_0$ .

Dans un état excité, un des électrons voit au moins un de ses nombres quantiques modifié, et les spins peuvent être parallèles (fig. XIV-3 (b)) ; termes triplets) ou antiparallèles, comme dans l'état fondamental (termes simples). Pour les alcalino-terreux, où la règle de sélection  $\Delta S = 0$  est valable, il n'y a pas de transitions entre termes de multiplicité différentes : les termes simples donnent naissance à des raies simples, les termes triples à des multiplets pouvant comprendre jusqu'à 6 raies.

TABLEAU XIV-4

| Elément    | Longueurs d'onde<br>en Å | Nombres d'onde<br>(dans le vide)<br>en $\text{cm}^{-1}$ | Energies<br>d'excitation<br>en eV | Termes spectraux<br>final initial     | Conditions<br>d'observation |
|------------|--------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| Mg<br>(39) | 2 776,7                  | 36 002,4                                                | 7,17                              | $3s3p \ ^3P_1^0 - 3p^2 \ ^3P_2$       | D. A.                       |
|            | 2 778,3                  | 35 981,7                                                | 7,17                              | $3s3p \ ^3P_0^0 - 3p^2 \ ^3P_1$       | »                           |
|            | 2 779,8                  | 35 961,8                                                | 7,17                              | $3s3p \ ^3P_1^0 - 3p^2 \ ^3P_1$       | »                           |
|            | 2 781,4                  | 35 941,0                                                | 7,17                              | $3s3p \ ^3P_2^0 - 3p^2 \ ^3P_2$       | »                           |
|            | 2 783,0                  | 35 920,9                                                | 7,17                              | $3s3p \ ^3P_1^0 - 3p^2 \ ^3P_0$       | »                           |
|            | 2 852,1                  | 35 051,4                                                | 4,34                              | $3s^2 \ ^1S_0 - 3s3p \ ^1P_1^0$       | P. A. O.                    |
|            | 3 329,9                  | 30 021,9                                                | 6,43                              | $3s3p \ ^3P_0^0 - 3s4s \ ^3S_1$       | D. A.                       |
|            | 3 332,2                  | 30 002,1                                                | 6,43                              | $3s3p \ ^3P_1^0 - 3s4s \ ^3S_1$       | »                           |
|            | 3 336,7                  | 29 961,2                                                | 6,43                              | $3s3p \ ^3P_2^0 - 3s4s \ ^3S_1$       | »                           |
|            | 3 829,4                  | 26 106,6                                                | 5,85                              | $3s3p \ ^3P_0^0 - 3s3d \ ^3D_1$       | » et P. O.                  |
|            | 3 832,3                  | 26 086,7                                                | 5,85                              | $3s3p \ ^3P_1^0 - 3s3d \ ^3D_{1,2}$   | » »                         |
|            | 3 838,3                  | 26 045,8                                                | 5,85                              | $3s3p \ ^3P_2^0 - 3s3d \ ^3D_{1,2,3}$ | » »                         |
| Ca         | 4 226,7                  | 23 652,4                                                | 2,93                              | $4s^2 \ ^1S_0 - 4s4p \ ^1P_1^0$       | P. A. O.                    |
| Sr         | 4 607,3                  | 21 698,5                                                | 2,69                              | $5s^2 \ ^1S_0 - 5s5p \ ^1P_1^0$       | P. A. O.                    |
| Ba         | 5 535,6                  | 18 060,2                                                | 2,24                              | $6s^2 \ ^1S_0 - 6s6p \ ^1P_1^0$       | P. A. O.                    |
| Zn         | 3 075,9                  | 32 501,6                                                | 4,03                              | $4s^2 \ ^1S_0 - 4s4p \ ^3P_1^0$       | D. A.                       |
|            | 3 282,3                  | 30 457,4                                                | 7,78                              | $4s4p \ ^3P_0^0 - 4s4d \ ^3D_1$       | »                           |
|            | 3 345,0                  | 29 887,6                                                | 7,78                              | $4s4p \ ^3P_2^0 - 4s4d \ ^3D_3$       | »                           |
|            | 3 345,6                  | 29 882,1                                                | 7,78                              | $4s4p \ ^3P_1^0 - 4s4d \ ^3D_2$       | »                           |
|            | 3 345,9                  | 29 878,7                                                | 7,78                              | $4s4p \ ^3P_2^0 - 4s4d \ ^3D_1$       | »                           |
|            | 4 722,2                  | 21 170,8                                                | 6,66                              | $4s4p \ ^3P_1^0 - 4s5s \ ^3S_1$       | »                           |
|            | 4 810,5                  | 20 781,9                                                | 6,66                              | $4s4p \ ^3P_2^0 - 4s5s \ ^3S_1$       | »                           |
| Cd         | 3 261,1                  | 30 656,2                                                | 3,80                              | $5s^2 \ ^1S_0 - 5s5p \ ^3P_1^0$       | P. A.                       |
| Hg         | 2 536,5                  | 39 409,6                                                | 4,89                              | $6s^2 \ ^1S_0 - 6s6p \ ^3P_1^0$       | P. O.                       |

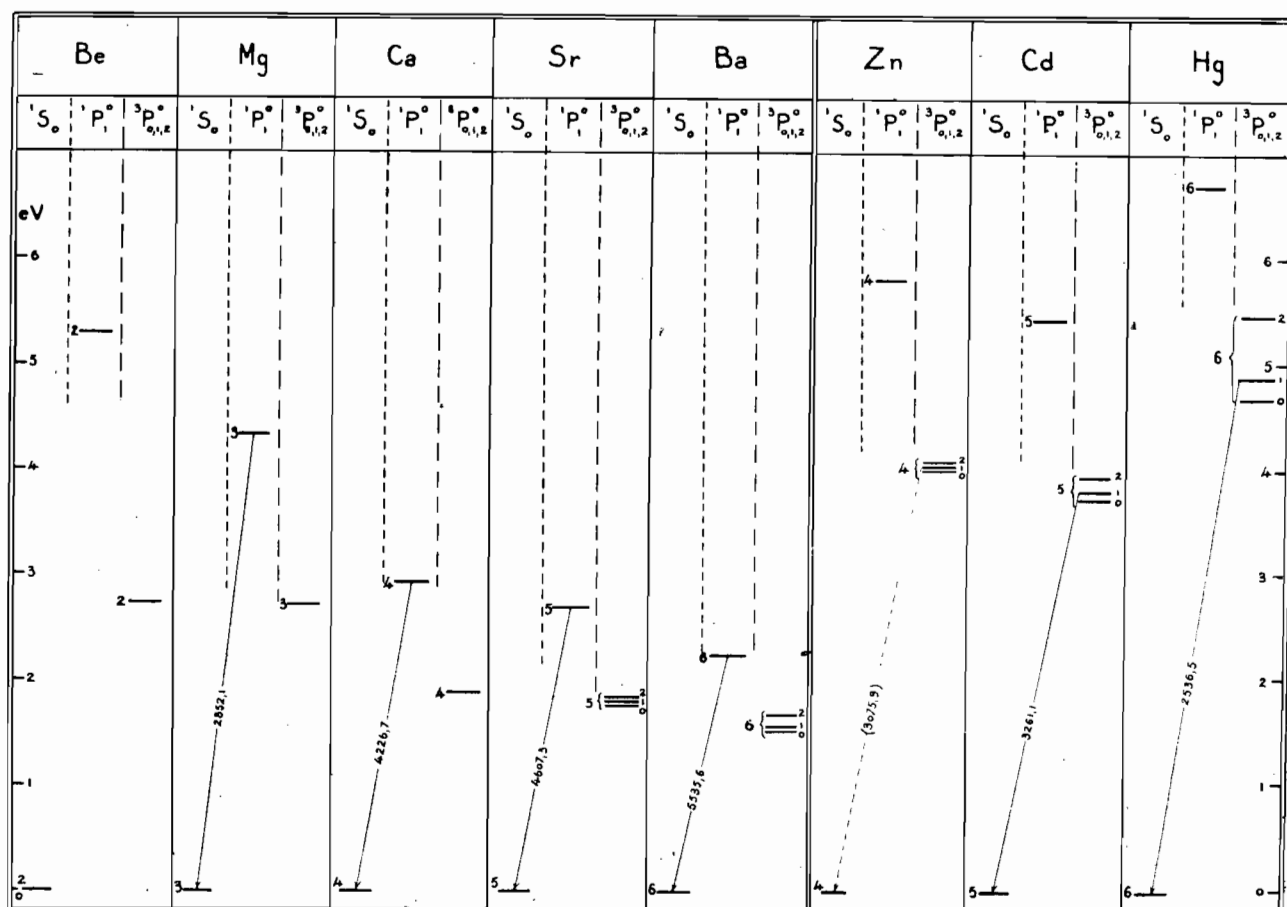


FIG. XIV-4. — Diagramme des raies des éléments alcalino-terreux et Zn, Cd, Hg (non ionisés), émises dans le panache.

Le tableau XIV-4 contient les raies observées dans le panache, et, pour Mg et Zn, dans le dard (le spectre de Zn dans le dard n'est pas reproduit dans les planches). La fig. XIV-4 représente le schéma des transitions observées dans le panache, la fig. XIV-5, celui des transitions de Mg et Zn dans le dard. Ces résultats appellent les remarques suivantes :

1° Be ne s'excite pas dans la flamme (son niveau de résonance ( $2^1P_1$ ) est situé à 5,26 eV au-dessus du fondamental).

2° Mg s'excite plus difficilement que les alcalino-terreux. Dans le spectre du panache (P.A. et P.O.), on observe la raie 2 852,1 Å, mais il faut une solution plus concentrée que pour les alcalins. Le dard de la flamme air-acétylène (planche X-2) contient un plus grand nombre de raies, ainsi que des raies de l'atome ionisé (voir plus bas).

3° Ca, Sr et Ba s'excitent facilement et fournissent chacun une raie caractéristique intense (accompagnée de raies plus faibles, provenant de l'atome ionisé, dont il sera parlé plus loin), qui est la raie de résonance de l'élément considéré. Ra n'a pas été étudié, ses pro-

priétés radioactives fournissant une méthode très sensible de dosage ; il serait d'ailleurs dangereux de le répandre dans l'atmosphère.

4° Nous n'avons trouvé aucune raie de Zn en P.A., même à la concentration de 10 000  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ . Le spectre du dard contient un certain nombre de raies dont la plus intense est la raie d'intercombinaison  $\lambda = 3\,075,9$  Å (transition d'un niveau triplet à un niveau simple). H. Lundegårdh (11) rapporte cependant l'existence de cette raie dans le panache, mais en utilisant une solution très concentrée. Nous l'avons indiquée en pointillé dans la fig. XIV-4.

5° Cd ne fournit qu'une raie de l'atome neutre, la raie d'intercombinaison  $\lambda = 3\,261,1$  Å.

6° Pour Hg, H. Lundegårdh (11) rapporte la présence de la raie d'intercombinaison  $\lambda = 2\,536,5$  Å en surexposant fortement. Nous l'avons effectivement observée, mais seulement en flamme oxy-acétylénique avec une solution à 10 000  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  de Hg ; elle est d'ailleurs à peine perceptible (planche VII-2) pour une durée de pose de 30 sec.

Nous pouvons conclure qu'en l'état actuel de la tech-

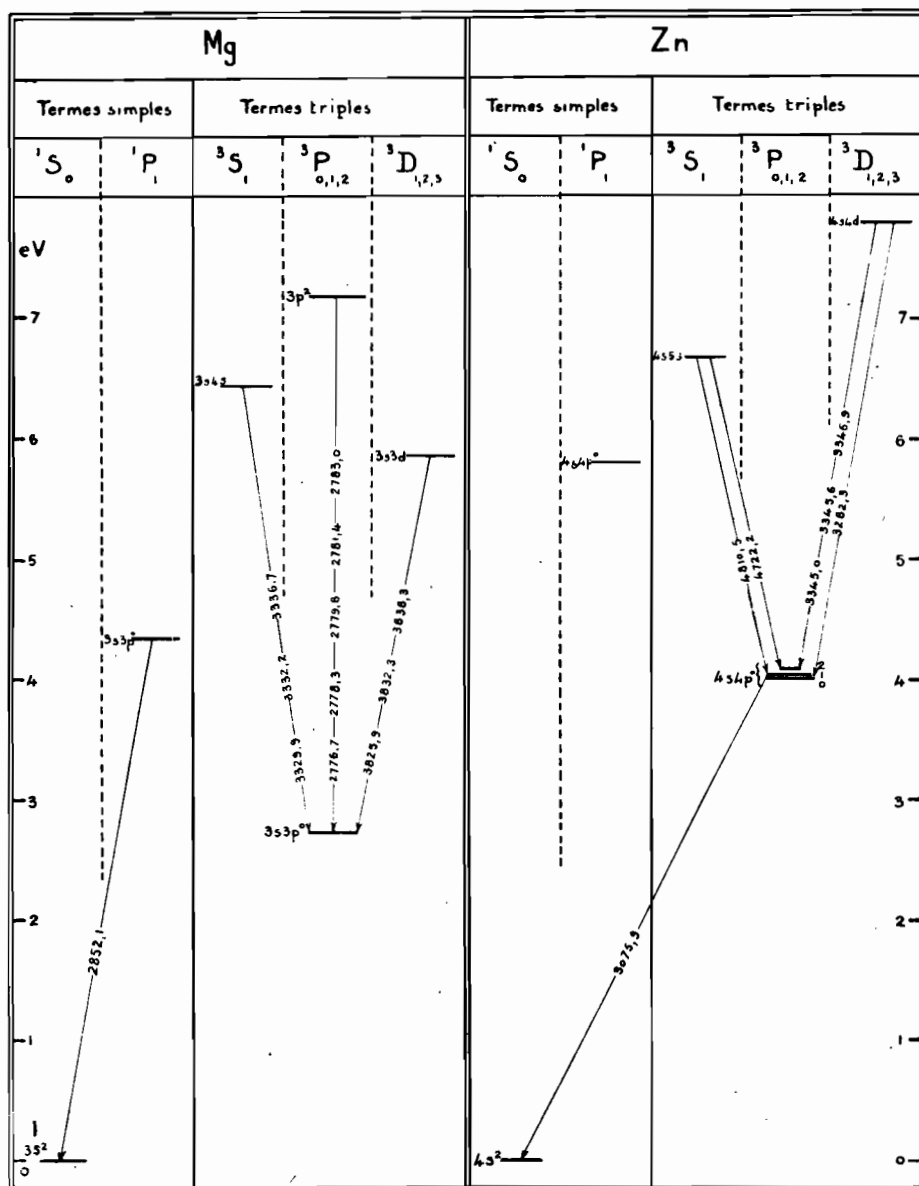


FIG. XIV-5. — Diagramme des raies de Mg et Zn émises dans le dard.

nique, la spectrométrie de flamme peut s'appliquer facilement à Mg et aux alcalino-terreux, et, à la rigueur, au Cd, mais avec une sensibilité beaucoup plus faible. Elle ne permet pas l'analyse de Be, Zn et Hg.

**412. Spectre des atomes ionisés une fois.** — Pour Mg et les alcalino-terreux, on observe, en plus des raies de l'atome neutre qui sont les raies intenses (donc les raies analytiques), un doublet qui provient de l'atome ionisé une fois.

L'atome ionisé une fois (par choc avec une particule d'énergie suffisante, ou par dissociation d'une molécule dans certaines conditions) a perdu un électron de la sous-couche externe. Dans le cas qui nous

intéresse, le cortège électronique devient identique à celui d'un alcalin (1 seul électron s). La structure des termes spectraux est donc totalement différente de celle de l'atome neutre et devient identique à celle des alcalins : tous les termes sont doubles et l'état fondamental de l'atome ionisé est un état  $^2S_{1/2}$ . Le doublet observé pour chacun de ces éléments est homologue du doublet de résonance des alcalins (transition  $^2P^0 \rightarrow ^2S$ ). Mais le noyau et les couches électroniques saturées portant, dans l'ensemble, 2 charges positives au lieu d'une; l'énergie de l'électron optique est plus grande que dans le cas des alcalins ; les niveaux de résonance sont plus élevés au-dessus du fondamental et les raies sont déplacées vers l'ultra-violet.

TABLEAU XIV-5

| Élément | Énergie d'ionisation (eV) | Longueurs d'onde en Å | Nombres d'onde (dans le vide) en cm <sup>-1</sup> | Énergies d'excitation en eV | Termes spectraux final initial                                                | Conditions d'observation |
|---------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Mg II.  | 7,65                      | 2 795,5<br>2 802,7    | 35 761,96<br>35 669,49                            | 4,43<br>4,42                | $3\ 2S'_{1/2} - 3\ 2P'_{3/2}$ <sup>(1)</sup><br>$3\ 2S'_{1/2} - 3\ 2P'_{1/2}$ | D. A. et P. O.<br>»      |
| Ca II.  | 6,11                      | 3 933,7<br>3 968,5    | 25 414,4<br>25 191,6                              | 3,15<br>3,12                | $4\ 2S'_{1/2} - 4\ 2P'_{3/2}$<br>$4\ 2S'_{1/2} - 4\ 2P'_{1/2}$                | P. A. O.<br>»            |
| Sr II.  | 5,69                      | 4 077,7<br>4 215,5    | 24 516,67<br>23 715,21                            | 3,04<br>2,94                | $5\ 2S'_{1/2} - 5\ 2P'_{3/2}$<br>$5\ 2S'_{1/2} - 5\ 2P'_{1/2}$                | »<br>»                   |
| Ba II.  | 5,21                      | 4 554,0<br>4 934,1    | 21 953,0<br>20 262,0                              | 2,72<br>2,51                | $6\ 2S'_{1/2} - 6\ 2P'_{3/2}$<br>$6\ 2S'_{1/2} - 6\ 2P'_{1/2}$                | »<br>»                   |

(1) L'apostrophe rappelle qu'il s'agit des termes spectraux de l'atome ionisé.

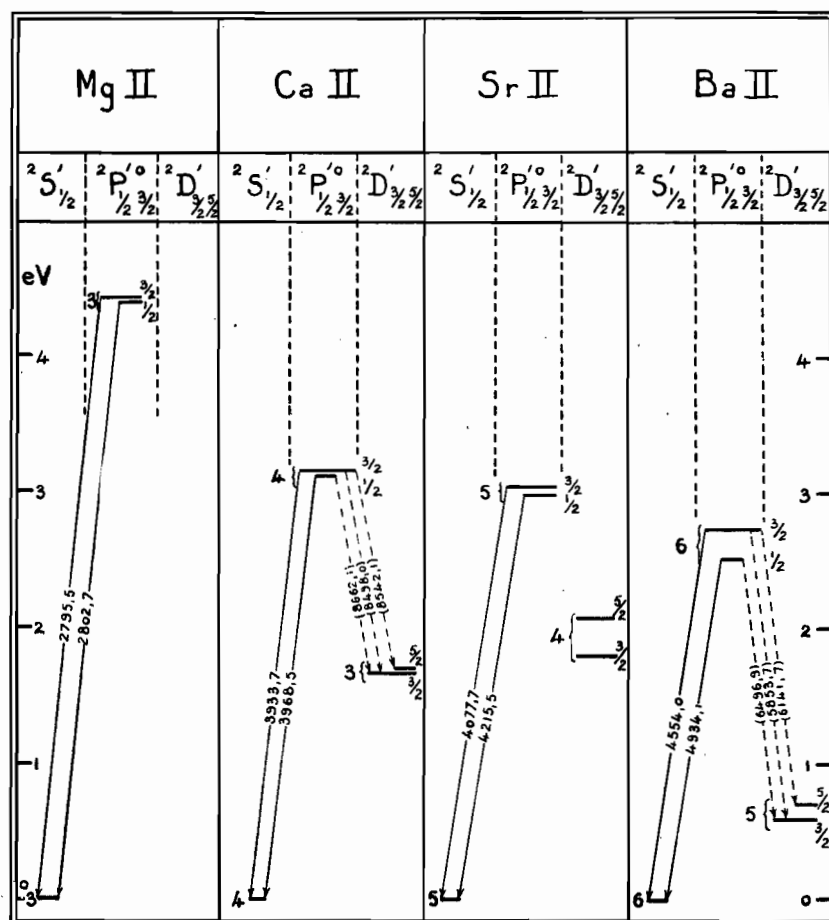


FIG. XIV-6. — Diagramme des raies des éléments alcalino-terreux ionisés une fois, émises dans le panache.

Dans le tableau XIV-5, relatif à ces raies, on a indiqué l'énergie d'ionisation (en eV) de l'atome neutre, c'est-à-dire l'énergie qu'il faut dépenser pour arracher un électron de l'atome neutre pris dans son état fondamental, en laissant l'atome ionisé dans son état fondamental. Pour distinguer l'atome ionisé une fois de l'atome neutre, les spectroscopistes placent le signe II à côté de l'élément (Ca II par exemple), la notation I étant réservée à l'atome neutre. Quand il n'y a pas ambiguïté, on supprime le I pour l'atome neutre ; c'est ce que nous ferons toujours par la suite.

Dans la fig. XIV-6 qui représente les transitions de ces éléments ionisés, nous avons indiqué, en trait pointillé, en plus des raies observées, des transitions  $2P' \rightarrow 2D'$  <sup>(1)</sup> (permises par les règles de sélection), que nous n'avons pas observées dans la flamme, mais qui sont connues par ailleurs, et que l'on obtiendrait avec une pose suffisamment longue (nous ne les avons pas indiquées pour Sr, II, où elles tombent dans l'infra-rouge aux environs de 1,0 ; 1,1 et 1,3 μ).

(1) L'apostrophe rappelle qu'il s'agit de termes de l'atome ionisé.

L'existence de ces raies n'a évidemment aucun intérêt analytique. Par contre, elle peut en avoir un grand pour l'étude du mécanisme de l'ionisation des atomes et des molécules dans les flammes. Il ne faut pas trop s'étonner si ces éléments sont les seuls à donner les raies de l'atome ionisé. L'absence de telles raies pour d'autres éléments ne veut pas dire nécessairement qu'ils ne sont pas ionisés (et souvent ils le sont en plus ou moins grande proportion ; voir Chap. XV, § 4) ; elle peut provenir du fait que l'énergie de résonance de l'atome ionisé est trop grande pour que ceux-ci soient excités en quantité suffisante pour donner lieu à une émission mesurable. Nous avons indiqué, dans le Tableau XII-6, l'énergie d'ionisation et l'énergie de résonance de l'atome ionisé une fois, pour la plupart des éléments. La lecture de ces chiffres explique facilement l'absence de manifestation spectroscopique des atomes ionisés, sauf dans le cas de Mg et des alcalino-terreux.

#### 42. Spectres moléculaires.

421. **Sels de Mg.** — On observe une émission assez intense aux alentours de 3 800 Å (entre 3 600 et 4 000 Å environ ; voir les planches III-3, XI-1 et XI-2). Avec une fente fine, elle se résout en un grand nombre de bandes dégradées dans l'un ou l'autre sens. Une partie de ces bandes a pu faire l'objet d'un classement, encore assez incertain (J. Verhaeghe (56)), en 2 systèmes dont les nombres d'onde des têtes de bande sont donnés par les équations :

Système I :

$$\sigma = 26\,334 + 899(v' + 1/2) - 4,5(v' + 1/2)^2 - 938(v'' + 1/2) + 3,5(v'' + 1/2)^2 \text{ cm}^{-1}.$$

Système II :

$$\sigma = 26\,562 + 906(v' + 1/2) - 2,1(v' + 1/2)^2 - 945(v'' + 1/2) + 1,3(v'' + 1/2)^2 \text{ cm}^{-1}.$$

On a utilisé ces deux équations dans la construction du diagramme de la fig. XIV-7. Il faut remarquer que l'on ignore la position de ces états (E, F, G, H dans la nomenclature de G. Herzberg (8), p. 550) par rapport à l'état fondamental. L'analyse rotationnelle de ces bandes n'ayant pas été faite, on ignore les constan-

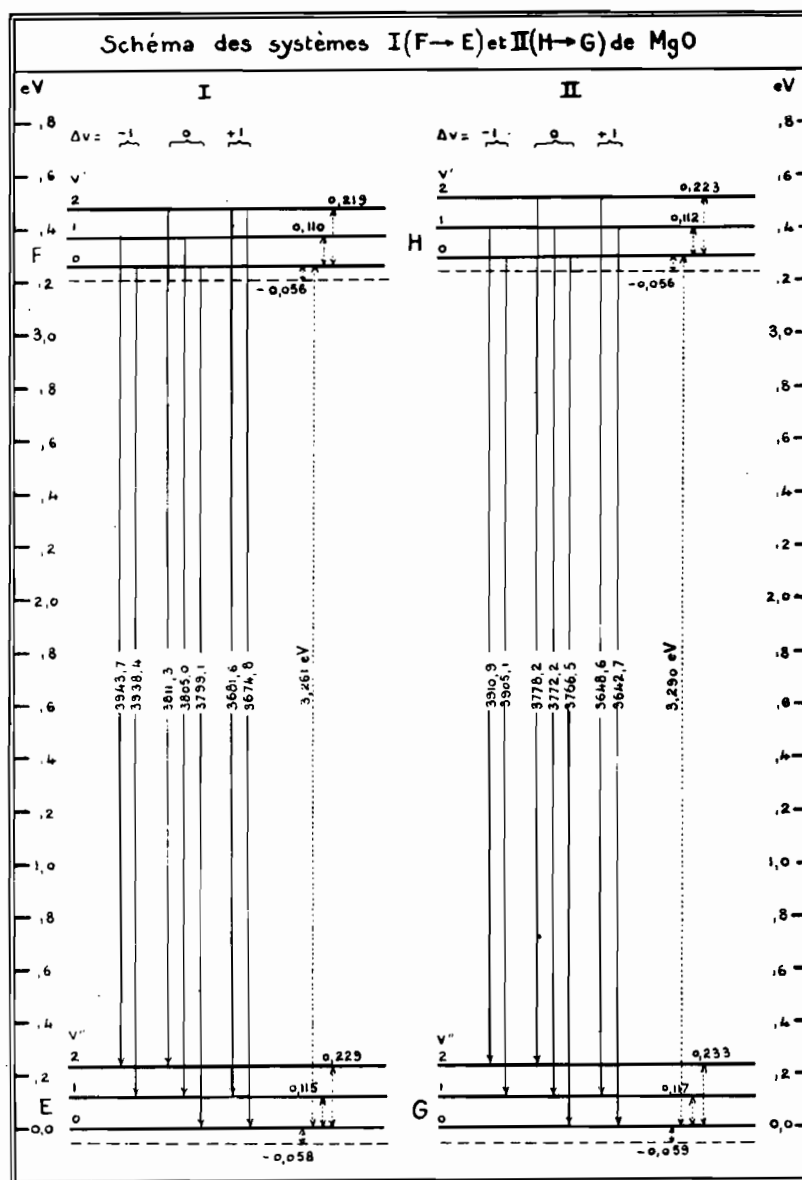


FIG. XIV-7.

tes de rotation de tous ces états. R. F. Barrow et D. V. Crawford (17) ont repris l'étude de ce spectre avec une grande dispersion ; on trouvera dans leur article, un tableau des longueurs d'onde et des intensités des têtes de bande. Ils ajoutent que tous leurs essais d'analyse vibrationnelle ont échoué. Il faut donc accueillir avec la plus grande réserve la classification de J. Verhaeghe et la fig. XIV-7 qu'on en déduit. Nous reproduisons ci-dessous les longueurs d'onde des têtes des bandes les plus intenses, d'après (17), avec leur intensité (observée lors de la combustion de Mg dans l'air) : 3 720,71 (10) ; 3 721,04 (9) ; 3 721,36 (10) ; 3 724,82 (9) ; 3 725,86 (8) ; 3 848,48 (8) ; 3 749,77 (8). Ces 7 bandes sont dégradées vers les petites longueurs d'onde.

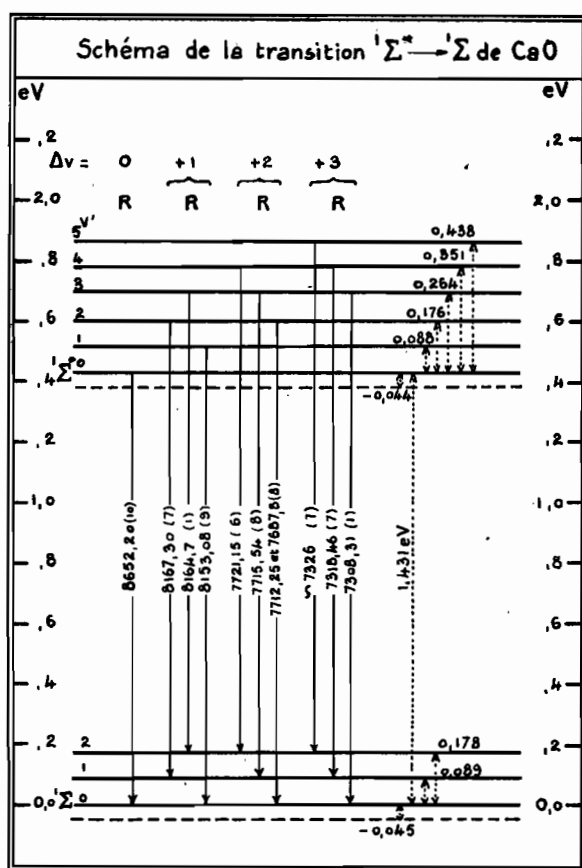


FIG. XIV-8.

Ce spectre est attribué à MgO, sans que cette attribution puisse être considérée comme définitivement prouvée. Nous apportons une raison de plus en faveur de cette hypothèse. En effet, les spectres des plaques XI-1 et XI-2, pris avec  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , montrent que la nature de l'anion n'intervient pas, sauf dans l'intensité. Les seules molécules responsables ne peuvent donc être que  $\text{Mg}_2$ ,  $\text{MgH}$  ou  $\text{MgO}$ . Mais ce spectre est totalement différent de celui de  $\text{Mg}_2$  ou  $\text{MgH}$ , que l'on obtient avec d'autres modes d'excitation ; on arrive à la conclusion que, seule, la molécule  $\text{MgO}$  peut être rendue responsable de l'émission de ce spectre. Il reste, cependant, à expliquer l'absence des systèmes rouge et vert de  $\text{MgO}$ , connus par ailleurs, et qui semblent faire intervenir des énergies d'excitation moins élevées, si le niveau inférieur de ces systèmes vert et rouge est l'état fondamental de la molécule (2,48 eV au lieu de 3,26 ou 3,29 eV).

On notera que les raies atomiques 3 829,4, 3 832,3 et 3 838,3 Å de  $\text{Mg I}$  tombent dans ces bandes.

L'énergie de dissociation de  $\text{MgO}$  est de 5,2 eV, d'après L. Huldt et A. Lagerqvist (27).

422. **Sels de Ca.** — L'introduction d'un sel de Ca dans la flamme air-acétylène donne lieu à une émission

moléculaire intense, attribuée à  $\text{CaO}$  et que l'on répartit en quatre systèmes :

1° Système infra-rouge II, ou système  $\beta$ , entre 7 300 et 8 660 Å : on distingue 4 séquences de bandes dégradées vers les grandes longueurs d'onde. L'analyse complète de ce système a été faite par M. Hultin et A. Lagerqvist (28), dont nous avons utilisé les résultats pour construire le diagramme correspondant (fig. XIV-8). Les constantes rotationnelles de l'état supérieur  $1\Sigma^*$  ont les valeurs suivantes :

$$B' = 0,4063 - 0,141 \cdot 10^{-2}(v' + 1/2) \text{ cm}^{-1}$$

$$D' = 0,54 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}.$$

2° Système orangé, ou système  $\gamma$ , entre 5 800 et 6 800 Å environ : ce système est émis d'une manière particulièrement intense. Son analyse n'a pas encore été poussée aussi loin que celle du système  $\beta$  ; J. M. Lejeune (32) a classé les bandes (toutes dégradées vers le violet) en séquences dont les têtes sont situées aux longueurs d'onde suivantes :  $\Delta v = -2$  :  $\sim 6 750$  Å ;  $\Delta v = -1$  :  $\sim 6 500$  Å ;  $\Delta v = 0$  : 6 269,0 Å ;  $\Delta v = +1$  : 6 002,2 Å. L'analyse vibrationnelle de ce système est encore trop peu précise pour qu'on puisse construire un diagramme ; il s'agit

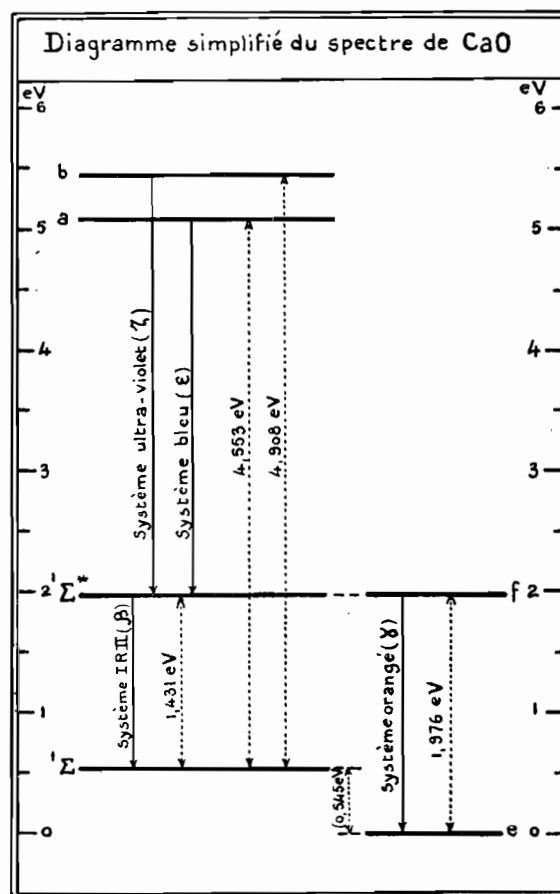


FIG. XIV-9.

d'une transition électronique entre deux états dénommés  $e$  et  $f$ ,  $e$  étant sans doute l'état normal de la molécule ; l'état supérieur  $f$  pourrait être le même que l'état  $^1\Sigma^*$  du système  $\beta$ .

3° Système vert ou système  $\delta$ , entre 5 400 et 5 800 Å environ. Il s'agit de bandes diffuses, apparemment sans structure fine de rotation. J. M. Lejeune (32) les a groupées en trois séquences :  $\Delta v = -1$  : 5 719,3 Å ;  $\Delta v = 0$  : 5 475,0 Å ;  $\Delta v = +1$  : 5 281,2 Å. Comme pour le système  $\gamma$ , on ne peut encore construire avec précision le schéma des niveaux de vibration.

4° Systèmes bleu ( $\epsilon$ ) et ultra-violet ( $\zeta$ ) : on distingue (planche IV-1) une émission entre 3 700 et 4 000 Å, trop faible pour qu'on ait pu déterminer si elle appartient au système bleu ou au système ultra-violet de CaO, qui se recouvrent dans ce domaine spectral.

La fig. XIV-9 est un schéma général des états électroniques de CaO (réduits au niveau fondamental  $v = 0$  de chaque état), tel qu'on l'admet actuellement, c'est-à-dire en identifiant les niveaux  $^1\Sigma^*$  et  $f$  ; il en résulte que le niveau  $v = 0$  de l'état  $^1\Sigma$  aurait une énergie d'excitation de  $1,976-1,431 = 0,545$  eV, valeur qu'il faut ajouter aux énergies d'excitation de la fig. XIV-8 en prenant comme origine des énergies, le niveau  $v = 0$  de l'état  $^1\Sigma$ .

Le système vert ( $\delta$ ) n'entre pas dans le schéma, si son analyse par J. M. Lejeune (32) est exacte : on ne peut identifier aucun de ses états, supérieur ou inférieur, avec un de ceux représentés fig. XIV-9.

Pour l'énergie de dissociation, la méthode des flammes a fourni à L. Hultdt et A. Lagerqvist (27) la valeur 5,2 eV (en admettant que l'état fondamental est un état  $^1\Sigma$ ) alors que la méthode thermochimique donne la valeur 5,9 eV.

423. **Sels de Sr.** — Le spectre moléculaire obtenu par l'introduction d'un sel de Sr dans la flamme air-acétylène, a une analogie évidente avec celui fourni par un sel de Ca, tous les systèmes étant déplacés vers les grandes longueurs d'onde. Il est attribué à SrO. On peut distinguer aussi quatre systèmes :

1° Système infra-rouge entre 7 500 et 8 750 Å environ : on distingue 4 séquences de bandes dégradées vers les grandes longueurs d'onde, résultant d'une transition  $A^1\Sigma^* \rightarrow ^1\Sigma$ , l'état inférieur  $^1\Sigma$  n'étant probablement pas l'état normal de la molécule. L'analyse rotationnelle d'un certain nombre de bandes de ce système a été faite par G. Almkvist et A. Lagerqvist (16) dont les résultats ont servi à construire le schéma de la fig. XIV-10. Les constantes rotationnelles de l'état supérieur ont les valeurs suivantes :

$$B'_v = 0,3047 - 1,12 \cdot 10^{-3}(v' + 1/2) \text{ cm}^{-1}$$

$$D' = 0,32 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}.$$

2° Système rouge, entre 6 200 et 7 500 Å environ : il est formé de bandes intenses dégradées vers les

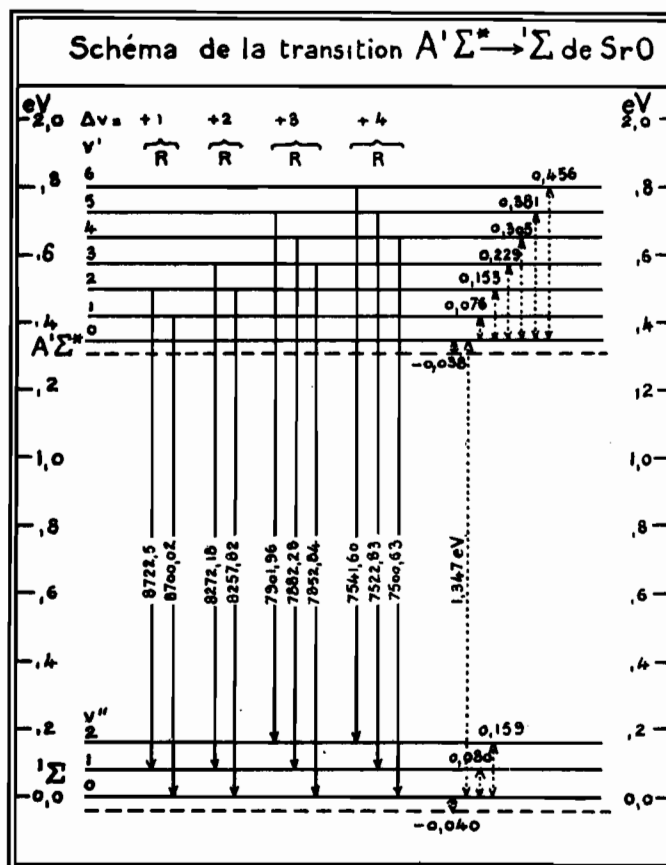


FIG. XIV-10.

petites longueurs d'onde. Ce système n'a fait l'objet d'aucune étude d'ensemble. G. Almkvist et A. Lagerqvist (16) signalent des têtes de bande à : 7 489,72 Å, 7 436 Å, 7 285,96 Å, 7 261,46 Å et 7 208,02 Å ; R. W. B. Pearse et A. G. Gaydon (13) signalent les suivantes : 6 884,5 Å, 6 875,6 Å, 6 867,9 Å et 6 861,4 Å.

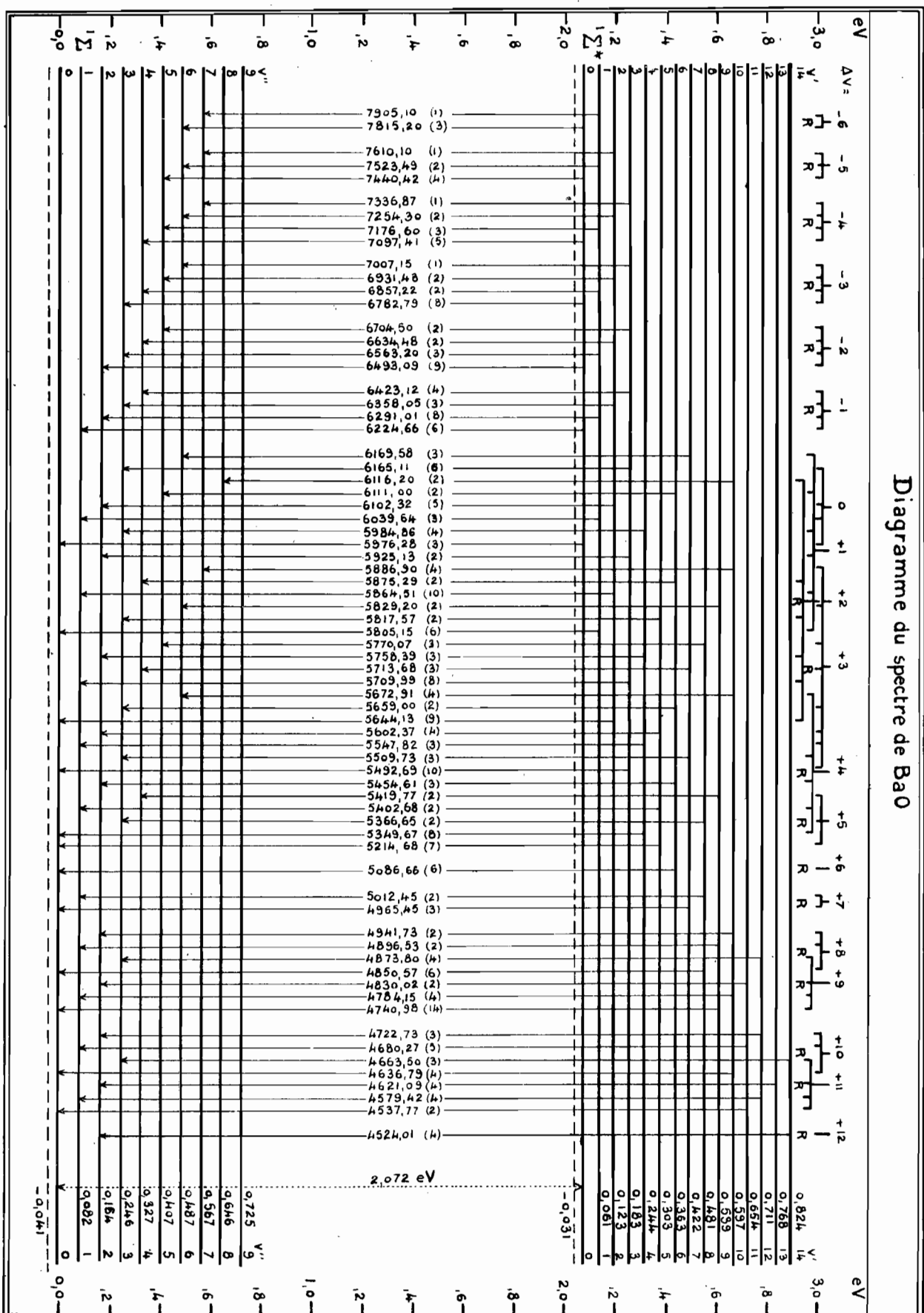
3° Système rouge-orangé, entre 5 900 et 6 200 Å, avec un maximum autour de 6 100 Å : il est aussi formé de bandes intenses, dégradées vers les petites longueurs d'onde, pour lesquelles R. F. Barrow (rapporté par R. W. B. Pearse et A. G. Gaydon (13)) indique les longueurs d'onde (têtes de bande) : 6 114,2 Å, 6 111,9 Å, 6 109,9 Å, 6 107,5 Å, 6 101,3 Å, 6 096,5 Å, 6 090,2 Å et 6 085,1 Å.

4° Système ultra-violet, entre 3 600 et 3 800 Å : les quelques bandes, extrêmement faibles, que nous observons dans ce domaine, ne correspondent pas avec celles rapportées par P. C. Mahanti (33) pour SrO. Leur étude reste à faire.

Le spectre de SrO n'est pas encore suffisamment étudié pour qu'on donne un schéma, même provisoire, des états électroniques de cette molécule.

La méthode des flammes (27) indique une énergie de dissociation de 4,8 eV, la méthode thermochimique de 4,5 eV.

Diagramme du spectre de BaO



424. **Sels de Ba.** — On distingue (planches IV-1 et X-2) un spectre de bandes, attribuées à BaO, que l'on peut séparer en deux ensembles d'après l'intensité observée :

1° entre 8 900 et 7 900 Å : bandes intenses, non résolues sur notre cliché ;

2° entre 7 900 et 4 500 Å : bandes plus ou moins résolues, dégradées vers les grandes longueurs d'onde, et se groupant en séquences.

Il est probable qu'il s'agit, dans les deux domaines, de la même transition :  $^1\Sigma^* \rightarrow X^1\Sigma$ . P. C. Mahanti (34) donne la longueur d'onde des têtes de bandes entre 7 905,10 Å et 4 268,85 Å, avec les intensités observées dans l'excitation par l'arc au carbone. A. Lagerqvist, E. Lind et R. F. Barrow (30) ont fait une analyse complète d'un certain nombre de ces bandes, avec un appareil très dispersif. Nous avons utilisé leurs résultats pour construire le diagramme de la fig. XIV-11, les longueurs d'onde et les intensités étant celles de Mahanti. L'état inférieur est vraisemblablement l'état normal de la molécule (30).

Les constantes rotationnelles de l'état supérieur ont les valeurs suivantes :

$$B'_v = 0,2584 - 1,11 \cdot 10^{-3}(v' + 1/2) \text{ cm}^{-1}$$

$$D' = 28 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}.$$

La méthode des flammes (27) donne une énergie de dissociation de 5,5 eV, la méthode thermochimique de 6,3 eV.

## 5. COLONNE 3 : B, Al, Ga, In, Tl.

Sauf pour Al, on n'observe que des spectres de raies (planches V-2 et VI-1 en P.A. ; planches VIII-1 en P.O.). Les sels d'Al, au contraire, donnent lieu à l'émission de raies et de bandes (planches VIII-2 en P.O. ; VIII-3 en P.A. (1)).

### 51. Spectres atomiques.

A l'état normal, la couche externe de ces éléments contient deux électrons  $s$  ( $l_1 = l_2 = 0$ ) avec leurs spins antiparallèles (principe de Pauli) et un électron  $p$  ( $l_3 = 1$ ). L'état fondamental est donc un état  $^2P^0$ , car  $S = 1/2$  (fig. XIV-12-a) et  $L = l_1 + l_2 + l_3 = 1$ .

(1) Remarquer la présence des raies de Fe et de Ca, qui accompagnent Al comme impureté.

TABLEAU XIV-6

| Elément    | Longueurs d'onde<br>en Å                            | Nombres d'onde<br>(dans le vide)<br>en $\text{cm}^{-1}$  | Energie<br>d'excitation<br>en eV | Termes spectraux<br>final initial                                                                                                                                                               | Conditions<br>d'observation      |
|------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Al         | 3 944,0<br>3 961,5                                  | 25 347,7<br>25 235,6                                     | 3,14                             | $3p \ ^2P_{1/2}^0 - 4s \ ^2S_{1/2}$<br>$3p \ ^2P_{3/2}^0 - 4s \ ^2S_{1/2}$                                                                                                                      | P. A, O.<br>»                    |
| Ga<br>(59) | 2 874,2<br>2 943,6<br>2 944,2<br>4 033,0<br>4 172,1 | 34 781,5<br>33 961,4<br>33 955,5<br>24 788,3<br>23 962,3 | 4,31<br><br><br>3,07             | $4p \ ^2P_{1/2}^0 - 4d \ ^2D_{3/2}$<br>$4p \ ^2P_{3/2}^0 - 4d \ ^2D_{5/2}$<br>$4p \ ^2P_{3/2}^0 - 4d \ ^2D_{3/2}$<br>$4p \ ^2P_{1/2}^0 - 5s \ ^2S_{1/2}$<br>$4p \ ^2P_{3/2}^0 - 5s \ ^2S_{1/2}$ | P. O.<br>»<br>»<br>P. A, O.<br>» |
| In<br>(40) | 3 039,4<br>3 256,1<br>3 258,6<br>4 101,8<br>4 511,3 | 32 892,1<br>30 702,8<br>30 679,5<br>24 372,9<br>22 160,5 | 4,08<br><br><br>3,02             | $5p \ ^2P_{1/2}^0 - 5d \ ^2D_{3/2}$<br>$5p \ ^2P_{3/2}^0 - 5d \ ^2D_{5/2}$<br>$5p \ ^2P_{3/2}^0 - 5d \ ^2D_{3/2}$<br>$5p \ ^2P_{1/2}^0 - 6s \ ^2S_{1/2}$<br>$5p \ ^2P_{3/2}^0 - 6s \ ^2S_{1/2}$ | P. A, O.<br>»<br>»<br>»<br>»     |
| Tl         | 2 767,9<br>3 519,2<br>3 529,4<br>3 775,7<br>5 350,5 | 36 118,0<br>28 407,2<br>28 325,3<br>26 477,5<br>18 684,8 | 4,48<br>4,49<br>4,48<br>3,28     | $6p \ ^2P_{1/2}^0 - 6d \ ^2D_{3/2}$<br>$6p \ ^2P_{3/2}^0 - 6d \ ^2D_{5/2}$<br>$6p \ ^2P_{3/2}^0 - 6d \ ^2D_{3/2}$<br>$6p \ ^2P_{1/2}^0 - 7s \ ^2S_{1/2}$<br>$6p \ ^2P_{3/2}^0 - 7s \ ^2S_{1/2}$ | P. A, O.<br>»<br>»<br>»<br>»     |

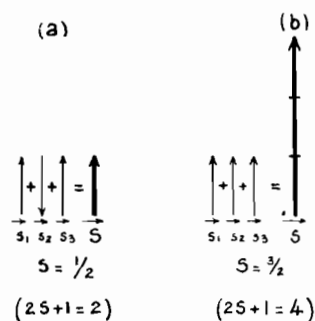


FIG. XIV-12. — Composition des spins des trois électrons externes des éléments normaux à 3 électrons de valence.

damental pour que leur existence se manifeste dans la flamme par des transitions observables. On n'observe de transition qu'entre termes doubles : seul l'électron

L'expérience montre que, à l'état fondamental,  $J = 1/2$  ( $= L - S$ ). L'état fondamental est donc un état  $^2P_{1/2}^0$ .

Dans un état excité, on peut avoir en principe des états doubles (fig. XIV-12-a) ou quadruples (fig. XIV-12-b), si, au moins, un des électrons initialement  $s$  est excité. L'expérience montre que ces termes quadruples sont trop élevés au-dessus du fon-

dont la fig. XIV-13 est la représentation graphique. Ils appellent les remarques suivantes :

1° B ne s'excite pas dans la flamme. Son niveau de résonance est d'ailleurs à 4,96 eV au-dessus du fondamental.

2° Al s'excite très difficilement dans le panache de la flamme air-acétylène (il faut des concentrations de l'ordre de 10 000  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  avec une durée de pose de 5 mn pour observer les raies de résonance 3 944,0 et 3 961,5 Å), bien que l'énergie de résonance ne soit que de 3,14 eV, alors que Tl, dont l'énergie de résonance est de 3,28 eV s'excite très facilement dans les mêmes conditions. Al s'excite beaucoup plus facilement en flamme oxy-acétylénique.

En conclusion, la méthode s'applique à Ga, In et Tl avec la flamme air-acétylène, et à Al avec la flamme oxy-acétylénique. Dans cette famille, seul B n'est pas justiciable de cette méthode d'analyse.

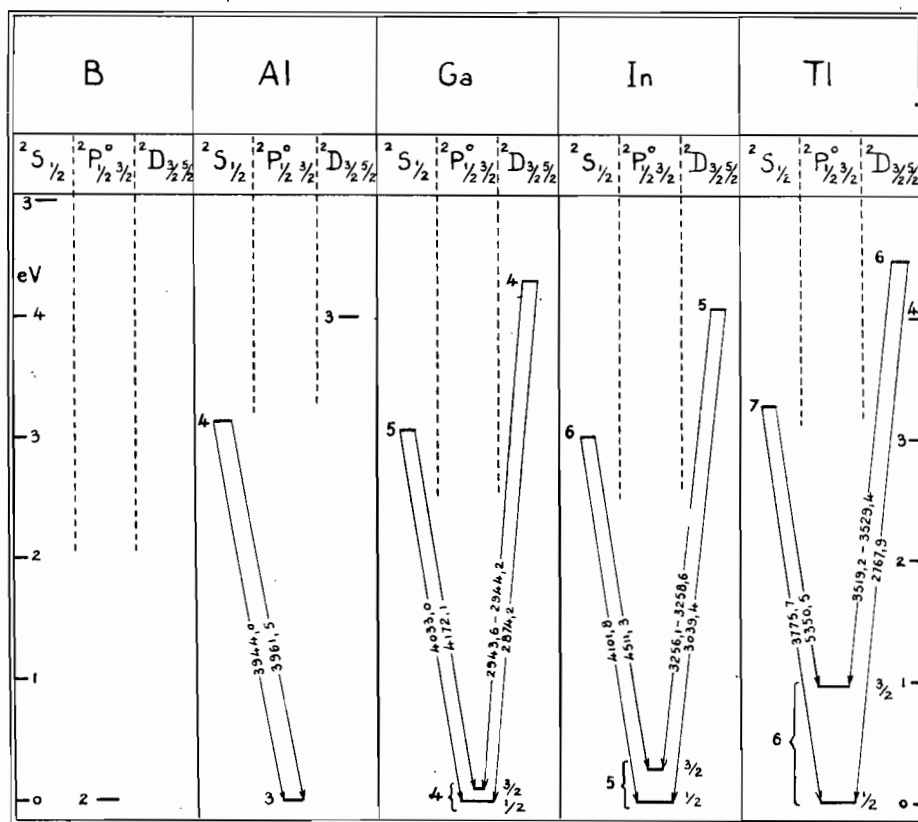


FIG. XIV-13. — Diagramme des raies des éléments normaux à 3 électrons de valence, émises dans le panache.

initialement  $p$  est excité, les 2 électrons  $s$  ne participant pas aux transitions. Nous représenterons les termes par les symboles quantiques de ce seul électron optique, placé à côté du symbole de l'état.

Le tableau XIV-6 donne le détail des raies observées,

## 52. Spectre moléculaire de $\text{AlO}$ .

En flamme air-acétylène, mais non en flamme oxy-acétylénique (planche VIII-2 et 3), on observe, avec un sel d'Al, un spectre de bandes dégradées vers les

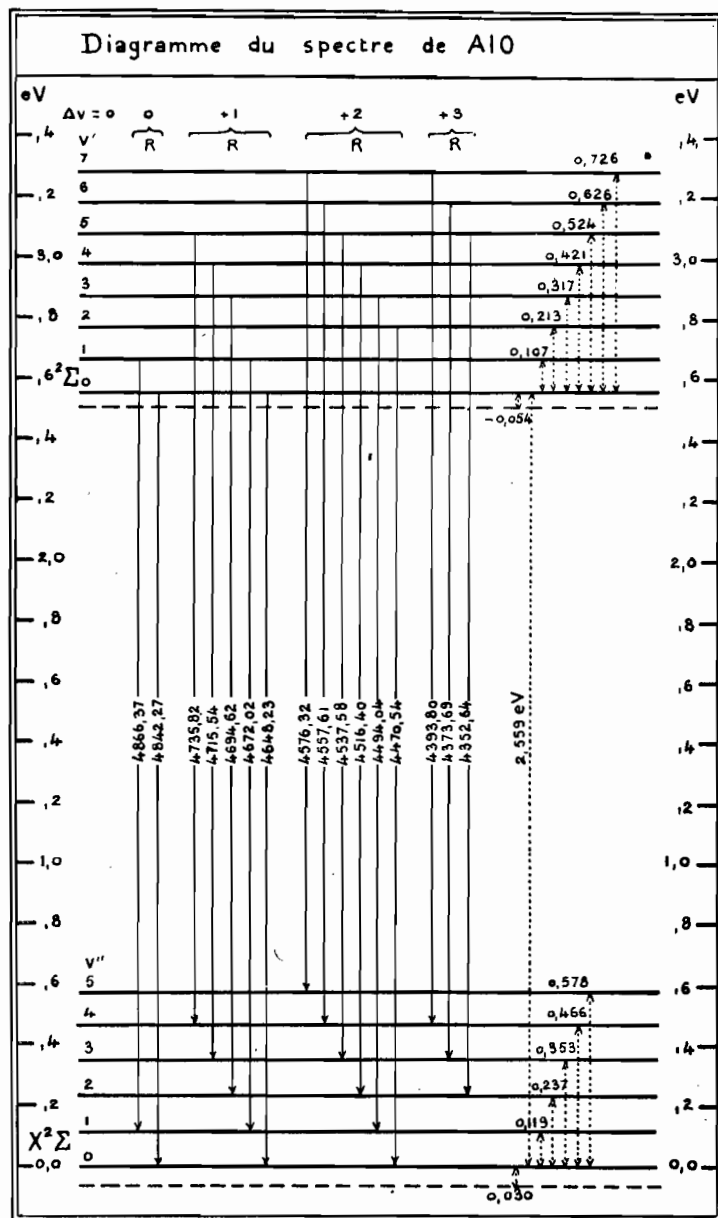


FIG. XIV-14.

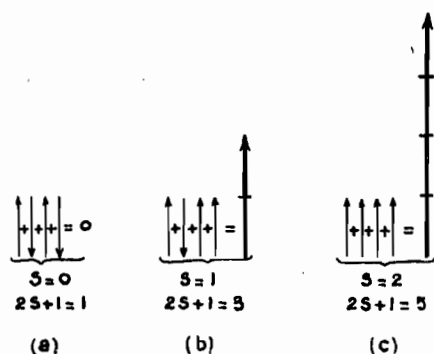


FIG. XIV-15. — Composition des spins des 4 électrons externes des éléments normaux à 4 électrons de valence.

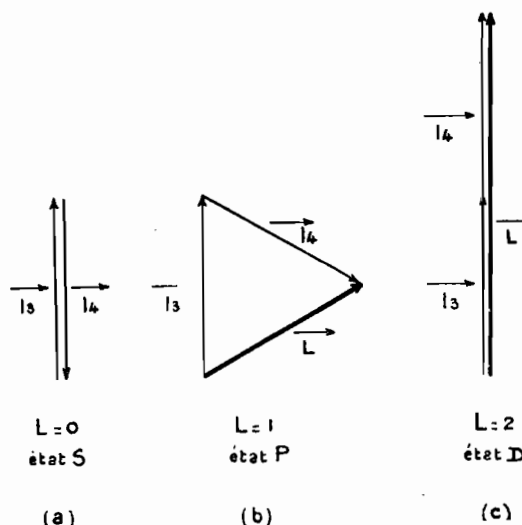


FIG. XIV-16. — Composition des moments cinétiques orbitaux de 2 électrons p des éléments normaux à 4 électrons de valence (à l'état fondamental).

petites longueurs d'onde, entre 4 350 et 4 900 Å ; la limite de 4 900 Å est causée par la limite de sensibilité de la plaque employée (orthochromatique rapide), mais cette émission se prolonge vers les grandes longueurs d'onde par d'autres séquences que celles observées, qui sont les séquences  $\Delta v = 0, +1, +2$  et  $+3$  de la transition  $2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$  de la molécule AlO. La fig. XIV-14 représente les niveaux de vibration des états  $2\Sigma$  et  $X^2\Sigma$  avec leurs énergies d'excitation par rapport au niveau de vibration fondamental ( $v=0$ ) de l'état considéré. Les niveaux fondamentaux des deux états sont séparés par 2,559 eV.

Les constantes de rotation de l'état supérieur  $2\Sigma$  sont les suivantes :

$$B'_v = 0,60416 - 0,453 \cdot 10^{-2}(v' + 1/2) \text{ cm}^{-1}$$

$$D'_v = 1,1659 \cdot 10^{-6} - 5,9 \cdot 10^{-8}(v' + 1/2) \text{ cm}^{-1}.$$

Il n'est pas absolument certain que l'état inférieur  $X^2\Sigma$  soit l'état normal de la molécule. L'énergie de dissociation de AlO est pratiquement inconnue. Suivant la méthode employée, on obtient des valeurs allant de 0,95 à 5,5 eV. L'équation XII-26 four-

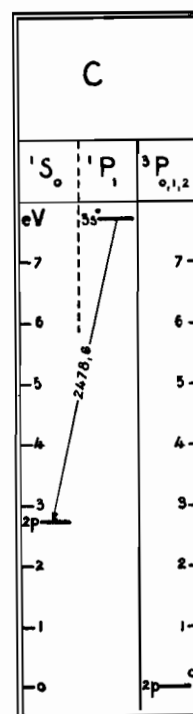


FIG. XIV-17.

nit la valeur 4,08 eV, la méthode thermochimique : 5,5 eV.

Les trois autres éléments de cette colonne ne donnent aucun spectre moléculaire. Les énergies de dissociation de leur monoxyle sont les suivantes : GaO : 2,5 eV (par la formule XII-26) ; InO : 4,1 ou 3,1 eV suivant la nature de l'état normal (par la formule XII-26) ; TiO : inconnue.

#### 6. COLONNE 4 : C, Si, Ge, Sn, Pb.

Des seuls éléments étudiés de cette famille, Si, Sn et Pb, le dernier ne donne qu'un spectre de raies (planche VI-1 en P.A. ; VIII-1 en P.O.), tandis que Sn donne un spectre de raies et de bandes (planche IX-2, en P.D.A.).

##### 61. Spectres atomiques.

A l'état fondamental, la couche externe contient 2 électrons  $s$  (à spins antiparallèles ;  $l_1 = l_2 = 0$ ) et

2 électrons  $p$  ( $l_3 = l_4 = 1$ ) à spins parallèles. La résultante des spins est 1 (fig. XIV-15-b). L'expérience montre que  $L = 1$  (fig. XIV-16-b), et que  $J = 0$  ( $= L - S$ ). L'état fondamental est donc un état  $^3P_0$ . En théorie, les termes spectraux des états excités peuvent être simples, triples ou quintuples (fig. XIV-15), mais le système de termes quintuples n'a jamais été observé. Le spectre de ces éléments est donc formé de raies simples (transition entre termes simples) ou de multiplets pouvant contenir jusqu'à 6 raies (transition entre termes triples). Dans les spectres observés dans les flammes, seul un électron, initialement  $p$ , est excité, les 3 autres ne participant pas à la transition ; dans le symbole des états excités, on n'a fait figurer que les caractéristiques quantiques de cet électron.

Le tableau XIV-7 indique les raies observées, représentées fig. XIV-17, 18 et 19. Il appelle les remarques suivantes :

1° Le dard de la flamme oxy-acétylénique (plan-

TABLEAU XIV-7

| Elément    | Longueurs d'onde<br>en Å                                                                                                                                                     | Nombres d'onde<br>(dans le vide)<br>en cm <sup>-1</sup>                                                                                                                                      | Energies<br>d'excitation<br>en eV                                                                                            | Termes spectraux<br>final initial                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Conditions<br>d'observation                                                           |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| C<br>(41)  | 2 478,6                                                                                                                                                                      | 40 333,6                                                                                                                                                                                     | 7,68                                                                                                                         | $2p \ ^1S_0 - 3s \ ^1P_1^0$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | D. O.                                                                                 |
| Sn<br>(35) | 2 661,2<br>2 706,5<br>2 761,8<br>2 779,8<br>2 785,0<br>2 813,6<br>2 840,0<br>2 850,6<br>2 863,3<br>3 009,1<br>3 034,1<br>3 175,0<br>3 262,3<br>3 330,6<br>3 801,0<br>4 524,7 | 37 565,3<br>36 937,0<br>36 197,9<br>35 963,1<br>35 895,7<br>35 531,6<br>35 201,1<br>35 069,8<br>34 914,2<br>33 222,5<br>32 948,9<br>31 486,5<br>30 644,0<br>30 015,8<br>26 301,3<br>22 094,5 | 4,87<br>4,82<br>4,92<br>5,52<br>5,52<br>5,47<br>4,82<br>5,40<br>4,33<br>4,33<br>4,30<br>4,33<br>4,87<br>4,82<br>4,33<br>4,87 | $5p \ ^3P_1 - 6s \ ^1P_1^0$<br>$5p \ ^3P_1 - 6s \ ^3P_2^0$<br>$5p \ ^3P_2 - 19 \ 529,4$<br>$5p \ ^1D_2 - 5d \ ^3F_3^0$<br>$5p \ ^1D_2 - 5d \ ^3D_1^0$<br>$5p \ ^1D_2 - 5d \ ^3F_2^0$<br>$5p \ ^3P_2 - 6s \ ^3P_2^0$<br>$5p \ ^1D_2 - 5d \ ^3D_2^0$<br>$5p \ ^3P_0 - 6s \ ^3P_1^0$<br>$5p \ ^3P_1 - 6s \ ^3P_1^0$<br>$5p \ ^3P_1 - 6s \ ^3P_0^0$<br>$5p \ ^3P_2 - 6s \ ^3P_1^0$<br>$5p \ ^1D_2 - 6s \ ^1P_1^0$<br>$5p \ ^1D_2 - 6s \ ^3P_2^0$<br>$5p \ ^1D_2 - 6s \ ^3P_1^0$<br>$5p \ ^1S_0 - 6s \ ^1P_1^0$ | D. A.<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>» |
| Pb<br>(25) | 2 613,7<br>2 614,2<br>2 833,1<br>3 639,6<br>3 683,5<br>4 057,8                                                                                                               | 38 250<br>38 242<br>35 285<br>27 468<br>37 144<br>24 637                                                                                                                                     | 5,70<br>5,70<br>4,37<br>4,37<br>4,33<br>4,37                                                                                 | $6p \ ^3P_1 - 6d \ ^3D_1^0$<br>$6p \ ^3P_1 - 6d \ ^3F_2^0$<br>$6p \ ^3P_0 - 7s \ ^3P_1^0$<br>$6p \ ^3P_1 - 7s \ ^3L_1^0$<br>$6p \ ^3P_1 - 7s \ ^3P_0^0$<br>$6p \ ^3P_2 - 7s \ ^3P_1^0$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | P. O.<br>»<br>P. A, O.<br>»<br>»<br>»                                                 |

che I-2) contient toujours la raie  $\lambda 478,6 \text{ \AA}$  produite par les atomes de C excités dans la flamme.

2° Le silicium ne s'excite pas.

3° Des raies atomiques de Sn n'apparaissent que dans le dard. Nous indiquons les raies observées, car certaines d'entre elles ont été utilisées par

air- $\text{C}_2\text{H}_2$ ) (planche IX-2), où elles se superposent alors aux bandes ultra-violettes de OH et de CH. Elles sont dégradées vers les grandes longueurs d'onde et forment de nombreuses séquences (de  $\Delta v = -7$  à  $\Delta v = +3$ ). La fig. XIV-20 donne les renseignements relatifs à ces bandes ; elles proviennent de transitions

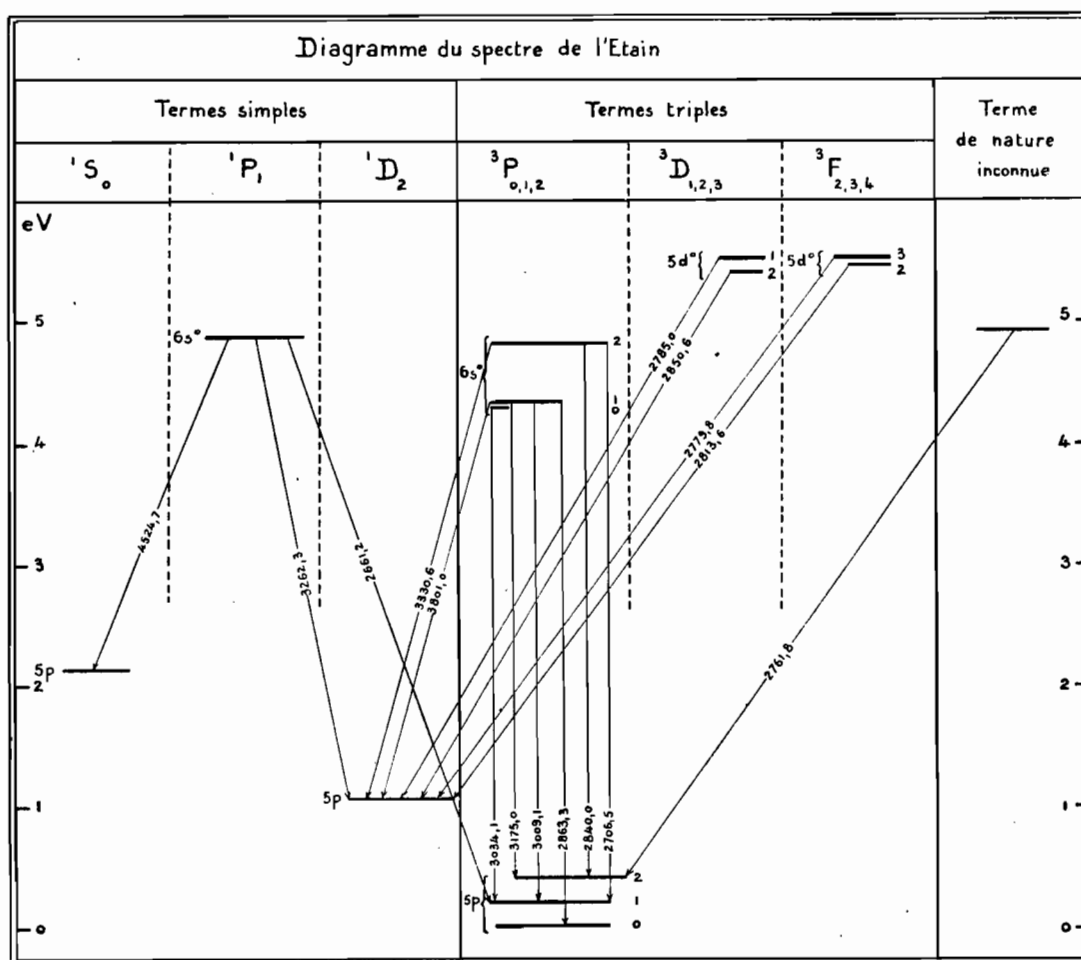


FIG. XIV-18.

V. G. Alexeeva et S. L. Mandelshtam (15) pour étudier la nature du rayonnement émis par le dard.

4° Finalement, de tous ces éléments, seul Pb s'excite dans le panache de la flamme air-acétylène, et est donc justiciable de cette méthode d'analyse.

## 62. Spectre moléculaire de SnO.

Dans cette famille, seuls les sels de Sn donnent lieu à l'émission d'un spectre de bandes (SnO), dans le domaine 3 260-4 250 Å. On observe ce spectre aussi bien dans le panache que dans le dard (flamme

entre les niveaux de vibration des états électroniques  $D^1\Sigma$  et  $X^1\Sigma$ ; les intensités placées à côté des longueurs d'onde proviennent de l'article de F. C. Connelly (21) et représentent à peu près aussi les intensités observées dans la flamme.

Les constantes de rotation de SnO dans l'état  $D^1\Sigma$  sont les suivantes :

$$B_v' = 0,35400 - 4,50 \cdot 10^{-3}(v' + 1/2) \text{ cm}^{-1}$$

$$D'_p = 0,26 \cdot 10^{-6} - 0,04 \cdot 10^{-6}(\nu' + 1/2) \text{ cm}^{-1}.$$

Le fait que l'on obtient ces bandes dans le panache pourrait sans doute permettre l'application de la

méthode au dosage de l'étain. Il ne semble pas que cette étude ait été faite.

L'énergie de dissociation de SnO dans l'état fondamental est de 5,7 eV (valeur fournie à la fois par les méthodes thermochimique et spectroscopique).

Les sels de plomb ne fournissent aucun spectre

des électrons de valence. La résultante des vecteurs  $\vec{l}$  d'une part, et celle des vecteurs  $\vec{s}$  d'autre part, des électrons de cette sous-couche, ne sont pas nulles. Elles fournissent une contribution aux vecteurs  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$ , respectivement, de l'état ; il en résulte que l'on observe

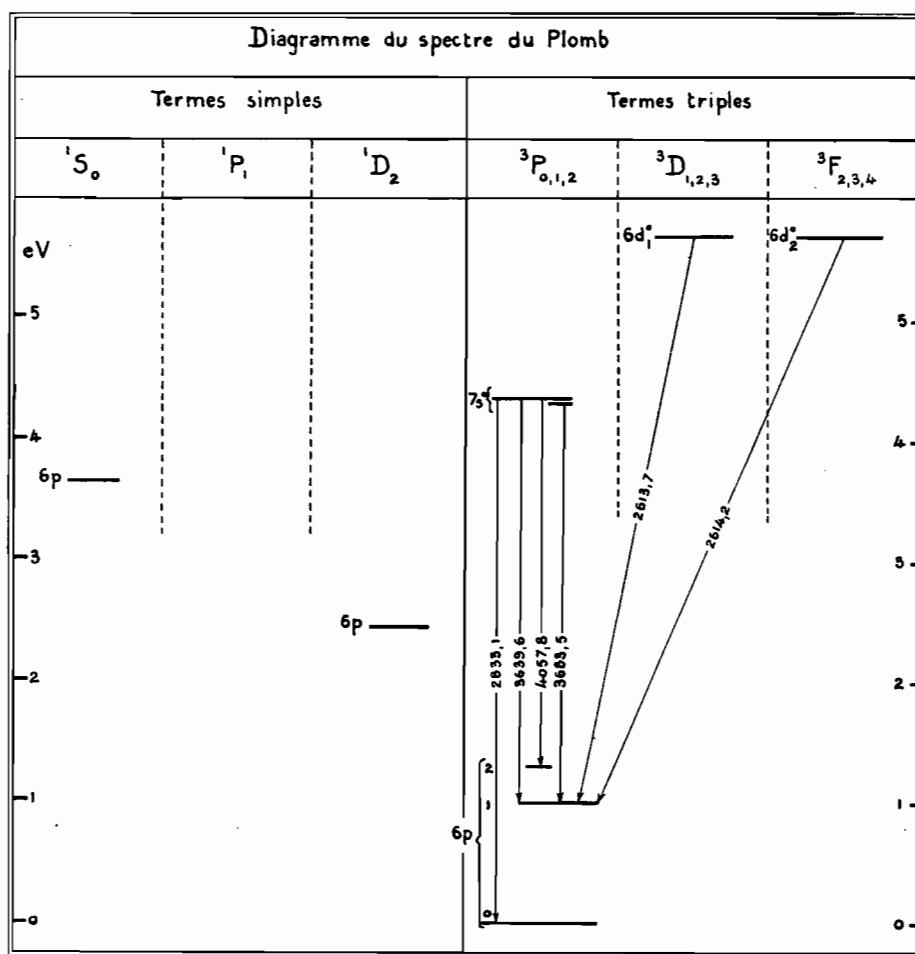


FIG. XIV-19.

moléculaire. L'énergie de dissociation de PbO à l'état fondamental est de 4,26 eV (méthodes thermochimique et spectroscopique).

## 7. SPECTRES DES ÉLÉMENTS DE TRANSITION

Les éléments de transition (ce sont tous des métaux) sont ceux des colonnes 3 bis, 4 bis, 5 bis, 6 bis, 7 bis, 9, 10 et 11. Ils sont caractérisés par une sous-couche  $d$  incomplète, précédant immédiatement la couche du ou

fréquemment des valeurs de  $L$  élevées (4 par exemple pour le fer, le ruthénium, etc...) avec une multiplicité élevée atteignant la valeur 7 (voir ci-dessous Cr et Mo par exemple).

Les métaux des colonnes 3 bis, 4 bis et 5 bis n'ont pas été étudiés (sauf quelques terres rares qui seront traitées plus loin § 8).

### 71. Colonne 6 bis : Cr, Mo, W, U.

**711. Spectres atomiques.** — A l'état fondamental, leur cortège électronique est caractérisé par 1 électron

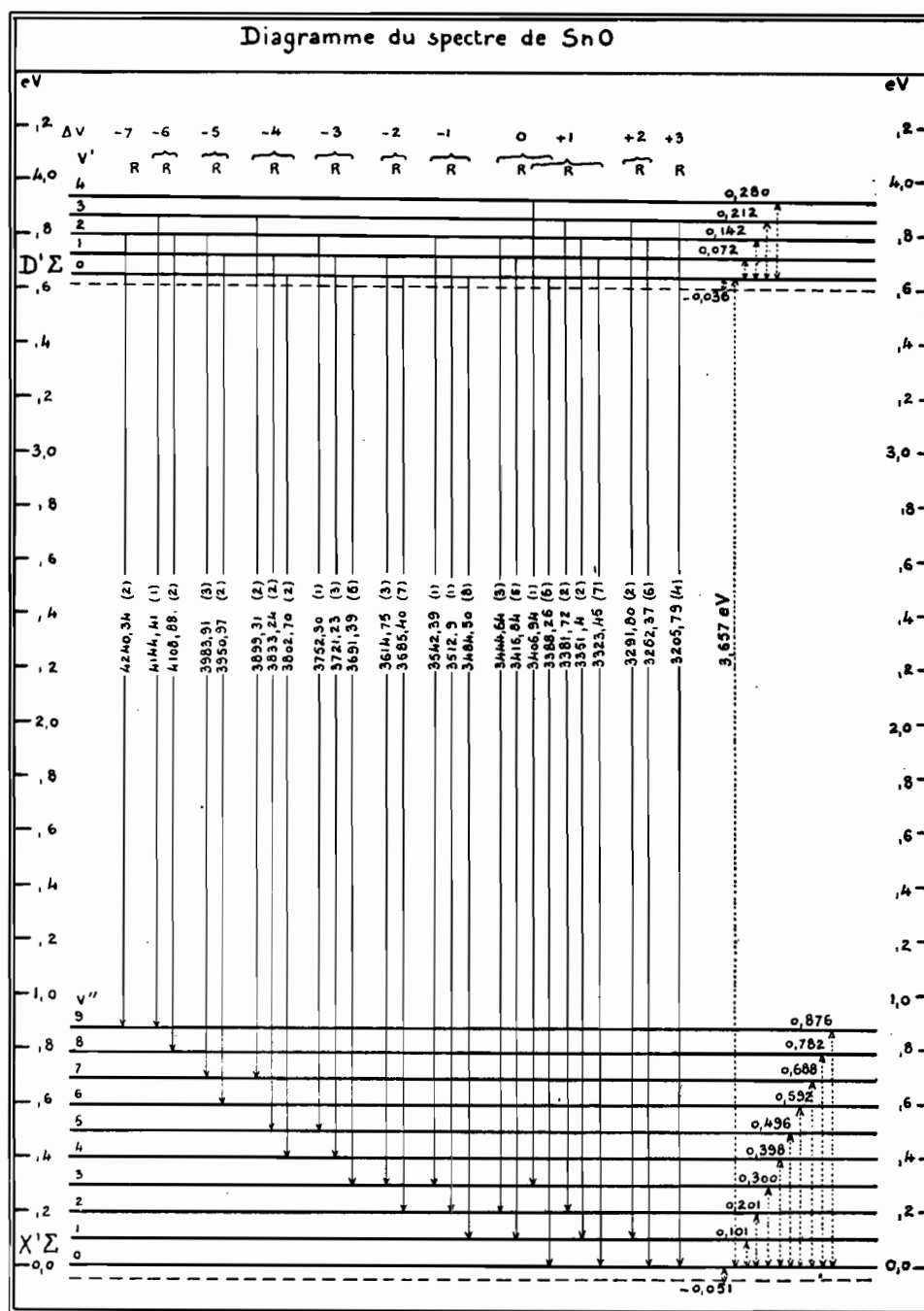


FIG. XIV-20.

de valence (dans l'état  $s$ ) et 5 électrons  $d$  sur la sous-couche immédiatement inférieure. L'expérience montre que l'état fondamental est un état  $S(L = 0)$ , heptuple ( $2S + 1 = 7$ ;  $S = 3$ ; les spins des 5 électrons  $d$  et de l'électron  $s$  sont tous parallèles). Les états excités qui se manifestent dans la flamme sont heptuples ou quintuples (5 électrons  $d$  à spins parallèles, 1 électron  $s$  à spin antiparallèle aux précédents). Ils proviennent tous de l'excitation du seul électron de valence, les 5 autres restant sur la sous-couche  $d$ . Comme pour les spectres précédents, nous aurions pu symboliser chaque niveau en indiquant, en avant de la lettre majuscule, les caractéristiques quantiques de cet électron; nous avons préféré conserver, comme pour tous les autres éléments de transition, les symboles utilisés par les spectroscopistes, pour permettre au lecteur de s'y retrouver facilement, s'il veut consulter les publications originales ayant trait à ces spectres.

Dans cette famille, seul Cr fournit un spectre atomique dans le panache. Le spectre reproduit planche IV-2 a été obtenu avec du chromate d'ammonium. Le molybdène ne s'excite que dans le dard (planche IX-3) ou du moins son émission atomique dans le panache est-elle faible. Le tungstène et l'uranium ne s'excitent pas dans le panache; l'étude de leur émission dans le dard n'a pas été faite. Le tableau XIV-8 indique les raies observées, représentées fig. XIV-21.

712. **Spectres moléculaires.** — En plus du spectre atomique de Cr, les composés du chrome émettent, entre 5 300 et 8 700 Å environ, un spectre de bandes, dégradées vers les grandes longueurs d'onde (planche IV-2 en P.A., et VII-2 en P.O.). Elles forment plusieurs séquences d'un même système provenant de la transition  $A \rightarrow (X)$  de la molécule CrO. Les états  $A$  et  $(X)$  sont au moins doubles et peut-être triples. La fig. XIV-22 représente les niveaux et les transitions observées, les longueurs d'onde étant celles de la composante violette de chaque tête de bande d'après C. Ghosh (24). Il n'est pas certain que l'état dénommé  $(X)$  soit l'état fondamental de la molécule; sa nature ainsi que celle de l'état  $A$ , est inconnue. Il en est de même des constantes rotationnelles.

En utilisant la formule XII-26, on obtient, pour l'énergie de dissociation de CrO dans l'état  $(X)$ , la valeur 3,75 eV; la méthode des flammes (60) fournit la valeur  $4,4 \pm 0,5$  eV.

Avec un composé de Mo, on obtient, dans le panache et dans le dard (planche IX-3), une émission continue débutant aux environs de 3 700 Å et s'étendant largement dans le visible (l'arrêt du spectre à 5 150 Å est dû à la limite de sensibilité de la plaque employée). On l'attribue généralement à MoO. Le dard présente de plus, vers 2 950 Å, une bande large, intense, à peu près symétrique, et non résolue par notre spectrographe; son origine moléculaire est inconnue.

L'énergie de dissociation de MoO est inconnue.

TABLEAU XIV-8

| Elément    | Longueurs d'onde<br>en Å                                                                        | Nombres d'onde<br>(dans le vide)<br>en $\text{cm}^{-1}$                                                  | Energies<br>d'excitation<br>en eV                                    | Termes spectraux<br>final initial                                                                                                                                                                           | Conditions<br>d'observation                   |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Cr<br>(20) | 3 578,7<br>3 593,5<br>3 605,3<br>4 254,3<br>4 274,8<br>4 289,7<br>5 204,5<br>5 206,0<br>5 208,4 | 27 935,3<br>27 820,3<br>27 728,9<br>23 498,8<br>23 386,3<br>23 305,0<br>19 208,8<br>19 203,1<br>19 198,0 | 3,46<br>3,45<br>3,44<br>2,91<br>2,90<br>2,89<br>3,32<br>3,32<br>3,31 | $a^7S_3 - y^7P_4^0$<br>$a^7S_3 - y^7P_3^0$<br>$a^7S_3 - y^7P_2^0$<br>$a^7S_3 - z^7P_4^0$<br>$a^7S_3 - z^7P_3^0$<br>$a^7S_3 - z^7P_2^0$<br>$a^5S_2 - z^5P_1^0$<br>$a^5S_2 - z^5P_2^0$<br>$a^5S_2 - z^5P_3^0$ | P. A.<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>» |
| Mo<br>(18) | 3 132,6<br>3 158,2<br>3 170,3<br>3 194,0<br>3 208,8<br>3 798,3<br>3 864,1<br>3 903,0            | 31 913,2<br>31 654,9<br>31 533,4<br>31 300,0<br>31 154,9<br>26 320,4<br>25 871,8<br>25 614,3             | 3,95<br>3,92<br>3,91<br>3,88<br>3,86<br>3,26<br>3,20<br>3,18         | $a^7S_3 - y^7P_4^0$<br>$a^7S_3 - y^7D_3^0$<br>$a^7S_3 - y^7P_3^0$<br>$a^7S_3 - y^7P_2^0$<br>$a^7S_3 - y^7D_2^0$<br>$a^7S_3 - z^7P_4^0$<br>$a^7S_3 - z^7P_3^0$<br>$a^7S_3 - z^7P_2^0$                        | D. A.<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»<br>»      |

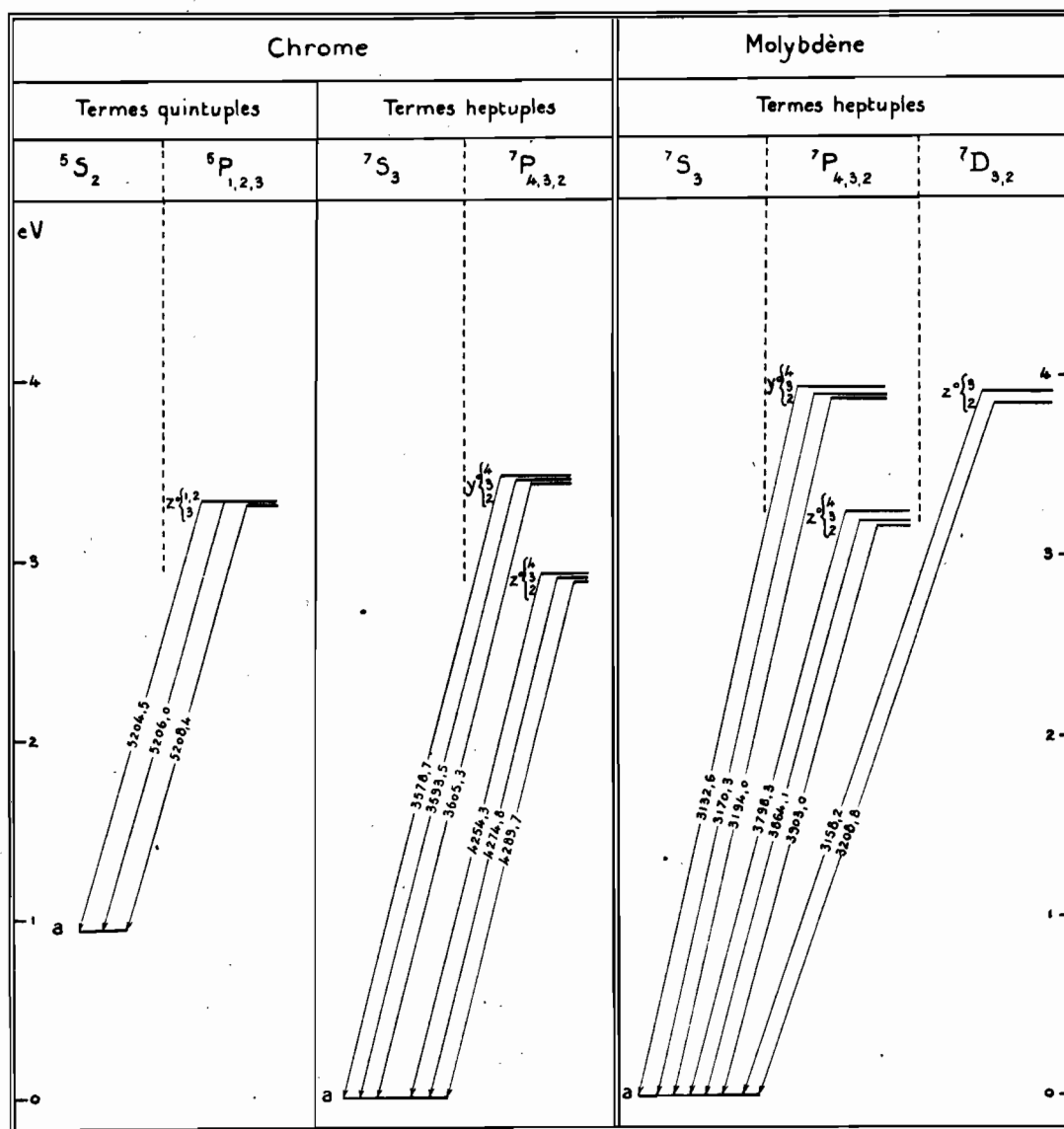


Fig. XIV-21.

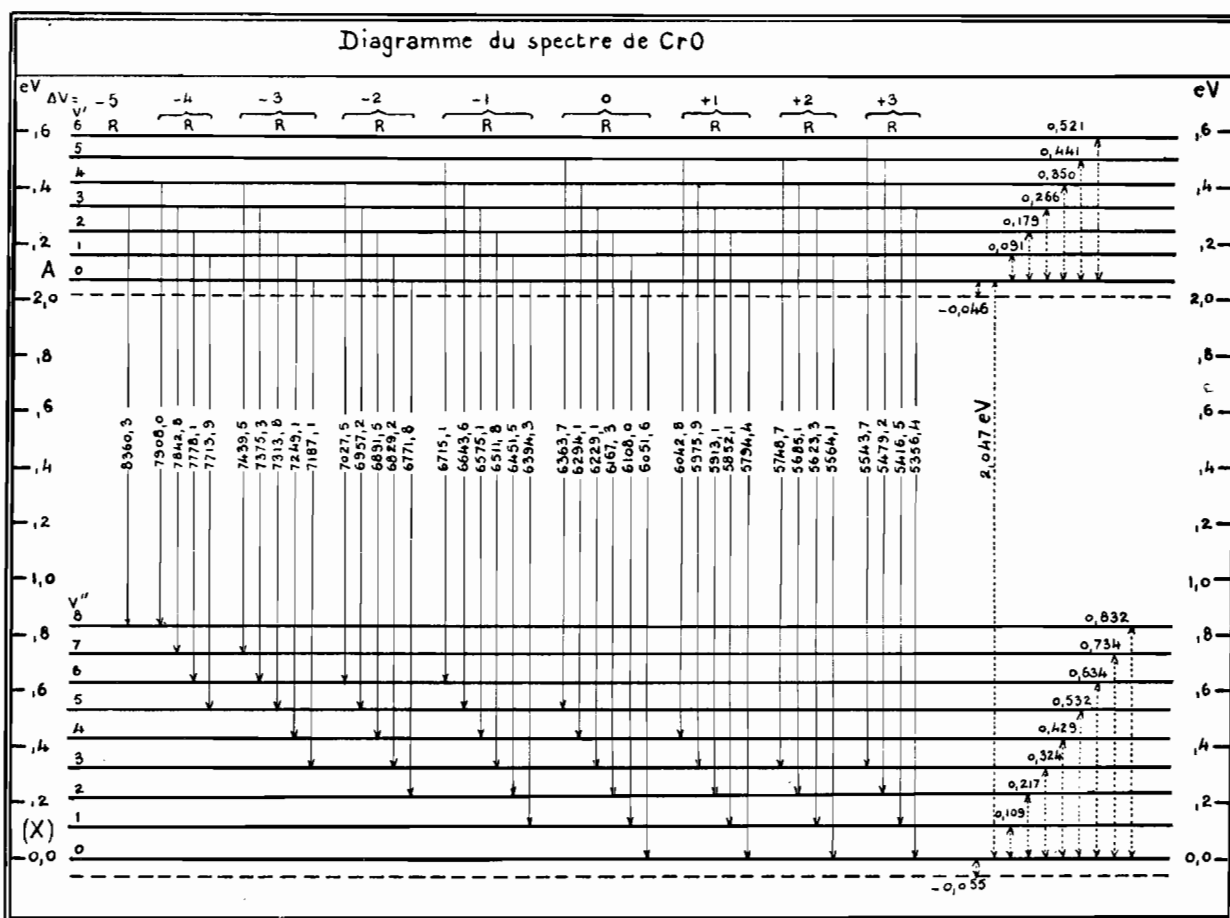


FIG. XIV-22.

## 72. Colonne 7 bis : Mn, (Tc), Re.

Seul Mn a été étudié (planche V-1 en P.A. ; VII-1 en P.O.). On observe un spectre de raies et un spectre de bandes.

**721. Spectre atomique.** — A l'état fondamental, le cortège électronique de Mn contient 5 électrons  $d$  sur la couche  $M$ , à spins parallèles, et 2 électrons  $s$  sur la couche  $N$ , à spins antiparallèles. Il en résulte que  $S = 5/2$  et que la multiplicité de l'état fondamental est 6. L'expérience montre que  $L = 0$  ; l'état fondamental est donc un état  ${}^6S_{5/2}$ .

Dans un état excité, la multiplicité des termes peut être 4, 6 ou 8. Dans l'excitation par la flamme, on n'observe pas de raies provenant ou aboutissant à des termes quadruples. Les caractéristiques des raies observées sont indiquées dans le tableau XIV-9 ; le schéma des transitions, fig. XIV-23.

Le triplet des raies de résonance, au voisinage de 4 030 Å, est le triplet utilisé généralement en analyse. Il faut remarquer que les raies d'intercombinaison (5 394 et 5 432 Å) tombent dans des bandes de MnO,

ce qui n'empêche pas de les observer dans la flamme air-acétylène ; on ne les observe pas en flamme oxy-acétylénique.

**722. Spectre moléculaire de MnO.** — Le panache contient, à côté des raies atomiques, un certain nombre de bandes :

1° Dans la région 3 630-4 000 Å, on observe une émission assez complexe et relativement peu intense, non rapportée dans les tables, ni dans R. W. B. Pearse et A. G. Gaydon (13).

2° Dans la région 5 350-6 200 Å, on observe des bandes, dégradées vers les grandes longueurs d'onde, formant les 4 séquences  $\Delta v = -2, -1, 0, +1$  de la transition (A)  $\rightarrow$  (X) de MnO. La fig. XIV-24 en représente le diagramme ; les longueurs d'onde des têtes de bande proviennent de A. K. Sen Gupta (52). Les constantes de rotation sont inconnues.

3° A partir de 7 800 Å vers les grandes longueurs d'onde, on observe une émission que l'on retrouve dans la plupart des spectres du panache, même en l'absence de sel dans la flamme (planche I-1), mais qui est ici considérablement renforcée.

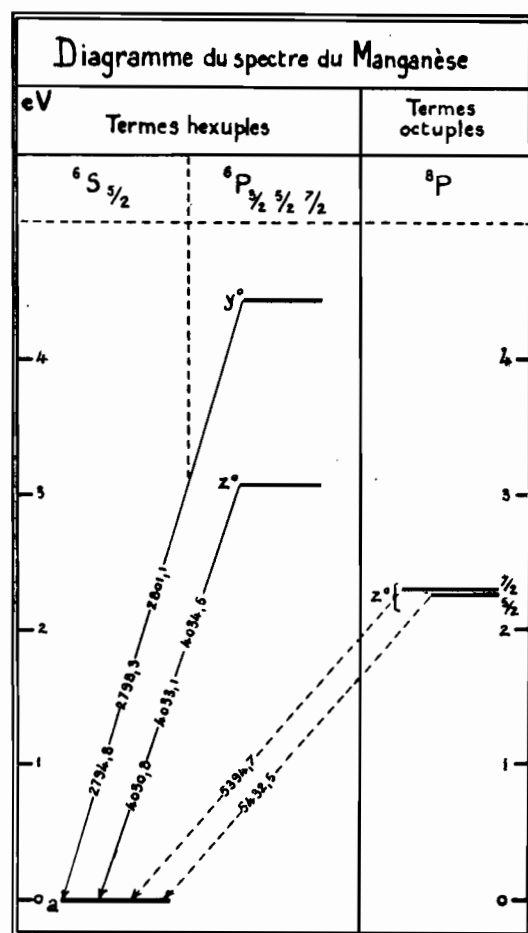


FIG. XIV-23.

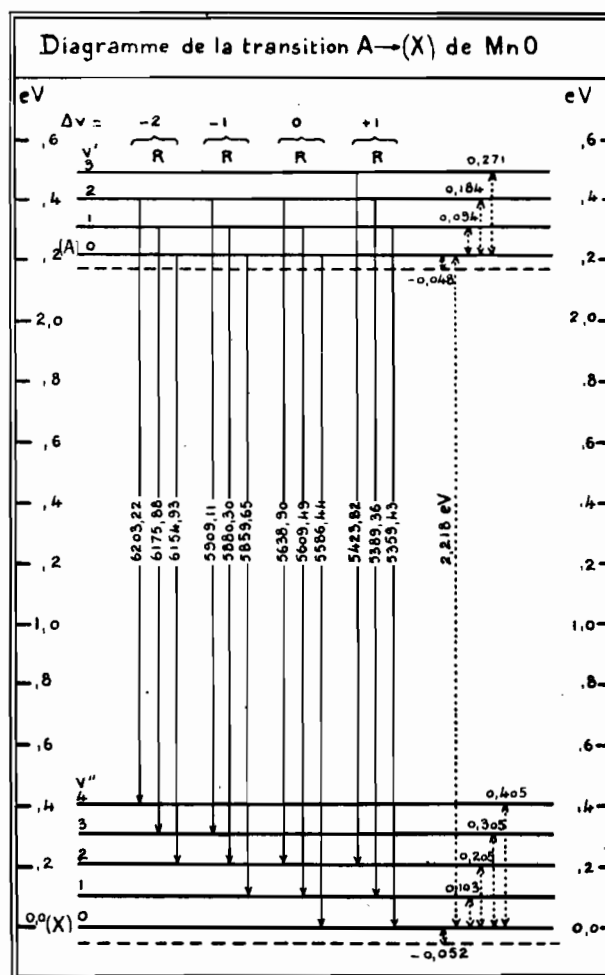


FIG. XIV-24.

TABLEAU XIV-9

| Elément | Longueurs d'onde en Å | Nombres d'onde dans le vide en cm <sup>-1</sup> | Energies d'excitation en eV | Termes spectraux final initial  | Conditions d'observation |
|---------|-----------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| Mn (19) | 2 794,8               | 35 769,99                                       | 4,433                       | $a \ 6S_{5/2} - y \ 6P_{7/2}^0$ | P. A. O.                 |
|         | 2 798,3               | 35 725,86                                       | 4,428                       | $a \ 6S_{5/2} - y \ 6P_{5/2}^0$ | »                        |
|         | 2 801,1               | 35 689,97                                       | 4,423                       | $a \ 6S_{5/2} - y \ 6P_{3/2}^0$ | »                        |
|         | 4 030,8               | 24 802,26                                       | 3,07                        | $a \ 6S_{5/2} - z \ 6P_{7/2}^0$ | »                        |
|         | 4 033,1               | 24 788,01                                       | 3,07                        | $a \ 6S_{5/2} - z \ 6P_{5/2}^0$ | »                        |
|         | 4 034,5               | 24 779,31                                       | 3,07                        | $a \ 6S_{5/2} - z \ 6P_{3/2}^0$ | »                        |
|         | 5 394,7               | 18 531,67                                       | 2,27                        | $a \ 6S_{5/2} - z \ 8P_{7/2}^0$ | P. A.                    |
|         | 5 432,5               | 18 402,49                                       | 2,26                        | $a \ 6S_{5/2} - z \ 8P_{5/2}^0$ | »                        |

TABLEAU XIV-10

| Elément       | Longueurs d'onde<br>en Å | Nombres d'onde<br>dans le vide<br>en cm <sup>-1</sup> | Energies<br>d'excitation<br>en eV | Termes spectraux<br>final initial | Conditions<br>d'observation |
|---------------|--------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| Fe<br>(31,51) | 2 483,27                 | 40 257,32                                             | 4,99                              | $a^5D_4 - x^5F_5^0$               | P. O.                       |
|               | 2 488,14                 | 40 178,49                                             | 5,02                              | $a^5D_3 - x^5F_4^0$               | »                           |
|               | 2 490,64                 | 40 138,18                                             | 5,06                              | $a^5D_2 - x^5F_3^0$               | »                           |
|               | 2 522,85                 | 39 625,83                                             | 4,91                              | $a^5D_4 - x^5D_4^0$               | »                           |
|               | 2 527,43                 | 39 553,94                                             | 4,90                              | $a^5D_3 - x^5D_3^0$               | »                           |
|               | 2 966,90                 | 33 695,39                                             | 4,17                              | $a^5D_4 - y^5F_5^0$               | P. A.                       |
|               | (2 970,10)               | (33 659,00)                                           | (4,28)                            | $a^5D_1 - y^5F_2^0$               | P. A.                       |
|               | 2 973,13                 | 33 624,75                                             | 4,25                              | $a^5D_2 - y^5F_3^0$               |                             |
|               | 2 973,24                 | 33 623,59                                             | 4,22                              | $a^5D_3 - y^5F_4^0$               | »                           |
|               | 2 983,57                 | 33 507,10                                             | 4,15                              | $a^5D_4 - y^5D_3^0$               | »                           |
|               | 2 994,43                 | 33 385,66                                             | 4,19                              | $a^5D_3 - y^5D_2^0$               | »                           |
|               | 3 000,95                 | 33 313,10                                             | 4,22                              | $a^5D_2 - y^5D_1^0$               | »                           |
|               | 3 008,14                 | 33 233,50                                             | 4,23                              | $a^5D_1 - y^5D_0^0$               | »                           |
|               | 3 020,50                 | 33 097,63                                             | 4,19                              | $a^5D_2 - y^5D_2^0$               | P. A, O.                    |
|               | 3 020,64                 | 33 095,96                                             | 4,10                              | $a^5D_4 - y^5D_4^0$               | »                           |
|               | (3 021,07)               | (33 091,20)                                           | (4,15)                            | $a^5D_3 - y^5D_3^0$               | P. A.                       |
|               | 3 037,39                 | 32 913,47                                             | 4,19                              | $a^5D_1 - y^5D_2^0$               |                             |
|               | 3 047,60                 | 32 803,14                                             | 4,15                              | $a^5D_2 - y^5D_3^0$               | »                           |
|               | 3 059,09                 | 32 680,03                                             | 4,10                              | $a^5D_3 - y^5D_4^0$               | »                           |
|               | 3 440,61                 | 29 056,32                                             | 3,60                              | $a^5D_4 - z^5P_3^0$               | P. A, O.                    |
|               | 3 440,99                 | 29 053,12                                             | 3,65                              | $a^5D_3 - z^5P_2^0$               | P. A.                       |
|               | 3 465,86                 | 28 844,61                                             | 3,68                              | $a^5D_1 - z^5P_1^0$               | »                           |
|               | 3 475,45                 | 28 765,04                                             | 3,65                              | $a^5D_2 - z^5P_2^0$               | »                           |
|               | 3 490,57                 | 28 640,41                                             | 3,60                              | $a^5D_3 - z^5P_3^0$               | P. A, O.                    |
|               | 3 521,26                 | 28 390,81                                             | 4,43                              | $a^5F_4 - z^3G_4^0$               | P. A.                       |
|               | 3 565,38                 | 28 039,52                                             | 4,43                              | $a^5F_3 - z^3G_4^0$               | P. A, O.                    |
|               | 3 570,10                 | 28 002,46                                             | 4,38                              | $a^5F_4 - z^3G_5^0$               | »                           |
|               | 3 581,19                 | 27 915,70                                             | 4,32                              | $a^5F_5 - z^5G_6^0$               | »                           |
|               | 3 608,86                 | 27 701,70                                             | 4,44                              | $a^5F_1 - z^5G_2^0$               | P. A.                       |
|               | 3 618,77                 | 27 625,86                                             | 4,41                              | $a^5F_2 - z^5G_3^0$               | P. A, O.                    |
|               | 3 631,46                 | 27 529,28                                             | 4,37                              | $a^5F_3 - z^5G_4^0$               | »                           |
|               | 3 647,84                 | 27 405,67                                             | 4,31                              | $a^5F_4 - z^5G_5^0$               | P. O.                       |
|               | 3 679,91                 | 27 166,83                                             | 3,37                              | $a^5D_4 - z^5F_4^0$               | P. A, O.                    |
|               | 3 683,06                 | 27 143,68                                             | 3,42                              | $a^5D_3 - z^5F_2^0$               | P. A.                       |
|               | 3 705,57                 | 26 978,77                                             | 3,39                              | $a^5D_3 - z^5F_3^0$               | P. A, O.                    |
|               | (3 709,25)               | (26 952,02)                                           | (4,25)                            | $-a^5F_4 - y^5F_3^0$              | P. A, O.                    |
|               | 3 719,94                 | 26 874,57                                             | 3,33                              | $a^5D_4 - z^5F_5^0$               |                             |
|               | 3 722,56                 | 26 855,59                                             | 3,42                              | $a^5D_2 - z^5F_2^0$               | »                           |
|               | 3 733,32                 | 26 778,23                                             | 3,43                              | $a^5D_1 - z^5F_4^0$               | P. O.                       |
|               | 3 734,87                 | 26 767,13                                             | 4,17                              | $-a^5F_5 - y^5F_5^0$              | P. A, O.                    |
|               | 3 737,13                 | 26 750,90                                             | 3,37                              | $a^5D_3 - z^5F_4^0$               | »                           |
|               | (3 743,36)               | (26 706,38)                                           | (4,30)                            | $-a^5F_2 - y^5F_4^0$              | P. A, O.                    |
|               | 3 745,56                 | 26 690,71                                             | 3,39                              | $a^5D_2 - z^5F_3^0$               |                             |
|               | 3 748,26                 | 26 671,46                                             | 3,42                              | $a^5D_1 - z^5F_2^0$               | P. O.                       |
|               | 3 749,49                 | 26 662,76                                             | 4,22                              | $-a^5F_4 - y^5F_4^0$              | P. A, O.                    |
|               | 3 758,23                 | 26 600,70                                             | 4,25                              | $-a^5F_3 - y^5F_3^0$              | P. A.                       |
|               | 3 763,79                 | 26 561,44                                             | 4,28                              | $-a^5F_2 - y^5F_2^0$              | »                           |
|               | 3 767,19                 | 26 537,44                                             | 4,30                              | $-a^5F_1 - y^5F_4^0$              | »                           |
|               | 3 787,88                 | 26 392,50                                             | 4,28                              | $-a^5F_1 - y^5F_2^0$              | »                           |

TABLEAU XIV-10 (fin)

| Elément       | Longueur d'ondes<br>en Å | Nombres d'ondes<br>dans le vide<br>en cm <sup>-1</sup> | Energies<br>d'excitation<br>en eV | Termes spectraux<br>final initial | Conditions<br>d'observation |
|---------------|--------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| Fe<br>(31,51) | 3 820,43                 | 26 167,68                                              | 4,10                              | $a^5F_5 - y^5D_4^0$               | P. A, O.                    |
|               | 3 825,89                 | 26 130,36                                              | 4,15                              | $a^5F_4 - y^5D_3^0$               | P. O.                       |
|               | 3 827,83                 | 26 117,11                                              | 4,79                              | $a^3F_3 - y^3D_2^0$               | »                           |
|               | 3 834,22                 | 26 073,52                                              | 4,19                              | $a^5F_3 - y^5D_2^0$               | P. A, O.                    |
|               | 3 840,44                 | 26 031,33                                              | 4,22                              | $a^5F_2 - y^5D_1^0$               | »                           |
|               | 3 856,37                 | 25 923,78                                              | 3,26                              | $a^5D_3 - y^5D_2^0$               | »                           |
|               | 3 859,91                 | 25 900,01                                              | 3,21                              | $a^5D_4 - y^5D_1^0$               | »                           |
|               | 3 878,57                 | 25 775,39                                              | 3,27                              | $a^5D_2 - z^5D_1^0$               | »                           |
|               | 3 886,28                 | 25 724,26                                              | 3,24                              | $a^5D_3 - z^5D_3^0$               | »                           |
|               | 3 895,66                 | 25 668,36                                              | 3,29                              | $a^5D_1 - z^5D_0^0$               | »                           |
|               | 3 899,71                 | 25 635,70                                              | 3,26                              | $a^5D_2 - z^5D_2^0$               | »                           |
|               | 3 902,95                 | 25 614,43                                              | 4,73                              | $a^3F_3 - y^3D_3^0$               | P. A,                       |
|               | 3 920,26                 | 25 501,32                                              | 3,27                              | $a^5D_0 - z^5D_0^0$               | P. A, O.                    |
|               | 3 922,91                 | 25 484,06                                              | 3,21                              | $a^5D_3 - z^5D_4^0$               | »                           |
|               | 3 927,92                 | 25 451,57                                              | 3,26                              | $a^5D_1 - z^5D_2^0$               | »                           |
|               | 3 930,30                 | 25 436,18                                              | 3,24                              | $a^5D_2 - z^5D_3^0$               | »                           |
|               | 4 045,81                 | 24 709,94                                              | 4,54                              | $a^3F_4 - y^3F_4^0$               | P. O.                       |
|               | 4 071,74                 | 24 552,62                                              | 4,65                              | $a^3F_2 - y^3F_2^0$               | »                           |
|               | 4 271,76                 | 23 402,97                                              | 4,38                              | $a^3F_4 - z^3G_5^0$               | »                           |
|               | 4 307,91                 | 23 206,63                                              | 4,43                              | $a^3F_3 - z^3G_4^0$               | »                           |
|               | 4 325,76                 | 23 110,82                                              | 4,47                              | $a^3F_2 - z^3G_3^0$               | »                           |
|               | 4 383,55                 | 22 806,19                                              | 4,31                              | $a^3F_4 - z^5G_5^0$               | »                           |
|               | 4 404,75                 | 22 696,40                                              | 4,37                              | $a^3F_3 - z^5G_4^0$               | »                           |

L'énergie de dissociation de MnO dans l'état (X) (qui, s'il n'est pas l'état normal de la molécule, n'en est certainement pas très éloigné) est de 4,42 eV, par application de la formule XII-26, alors que la méthode thermochimique fournit la valeur 4,64 eV, et la méthode des flammes (60) :  $4,0 \pm 0,4$  eV.

### 73. Colonne 9 : Fe, Ru, Os.

Os n'a pas été étudié. Les 2 autres corps fournissent des spectres de raies relativement riches, et des spectres de bandes (planches IV-2 et V-2 en P.A. ; VII-2 et VIII-1 en P.O.).

**731. Spectres atomiques.** — Les configurations sont définies par huit électrons : 6 électrons *d* et 2 électrons *s* pour Fe à l'état fondamental ; 7 électrons *d* et 1 électron *s* pour Ru à l'état fondamental. Les termes sont triples, pentuples ou hexuples, le niveau fondamental étant une composante d'un état pentuple ( $^5D_4$  pour Fe ;  $^5F_5$  pour Ru). On n'observe dans la flamme que des transitions faisant intervenir des niveaux triples ou pentuples.

Les raies observées sont rassemblées dans le

tableau XIV-10 pour Fe et le tableau XIV-11 pour Ru. Dans la représentation graphique des transitions de Fe (fig. XIV-25), toutes les composantes d'un même multiplet sont représentées par un trait unique, situé au centre de gravité du multiplet. Les composantes des multiplets de Ru étant plus espacées, on a pu toutes les représenter (fig. XIV-26). Dans le tableau XIV-11, on notera que l'interprétation des raies 3 428,3, 3 755,9 et 3 931,8 Å de Ru n'est pas établie. En plus des raies effectivement observées, on a indiqué entre parenthèses, dans le cas de Fe, quelques raies faisant partie de multiplets dont les autres raies ont été observées, mais dont l'intensité relativement faible les a empêchées de se manifester.

On voit que Fe et Ru s'excitent facilement dans le panache, aussi bien en flamme air-acétylène qu'oxygène-acétylène.

Dans le spectre de Ru, on remarque la présence des raies de résonance de Na et de K, ces éléments étant introduits par la méthode de mise en solution (attaque de Ru métallique par l'hypochlorite à chaud).

**732. Spectres moléculaires.** — A côté du spectre atomique, les composés de Fe donnent lieu à l'émission



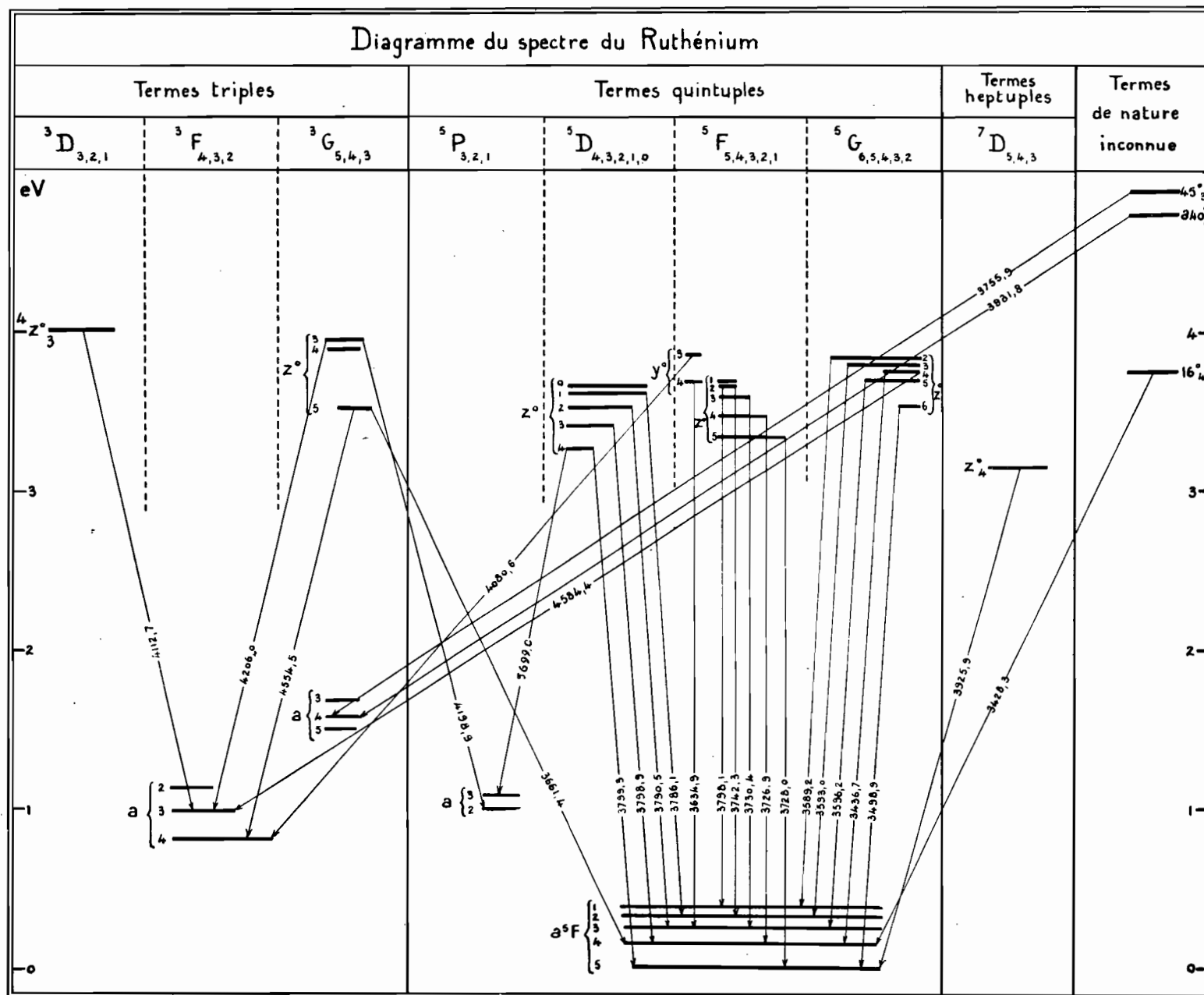


FIG. XIV-26.

TABLEAU XIV-11

| Elément       | Longueurs d'onde<br>en Å | Nombres d'onde<br>dans le vide<br>en cm <sup>-1</sup> | Energies<br>d'excitation<br>en eV | Termes spectraux<br>final initial | Conditions<br>d'observation |
|---------------|--------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| Ru<br>(26,54) | 3 428,3                  | 29 157,7                                              | 3,76                              | $a^5F_4 - 16^0_4$                 | P. A. O.                    |
|               | 3 436,7                  | 29 089,02                                             | 3,75                              | $a^5F_4 - z^5G^0_5$               | »                           |
|               | 3 498,9                  | 28 571,82                                             | 3,54                              | $a^5F_5 - z^5G^0_6$               | »                           |
|               | 3 589,2                  | 27 853,25                                             | 3,84                              | $a^5F_1 - z^5G^0_2$               | »                           |
|               | 3 593,0                  | 27 823,84                                             | 3,79                              | $a^5F_2 - z^5G^0_3$               | »                           |
|               | 3 596,2                  | 27 799,48                                             | 3,75                              | $a^5F_3 - z^5G^0_4$               | P. O.                       |
|               | 3 634,9                  | 27 503,11                                             | 3,67                              | $a^5F_3 - y^5F^0_4$               | »                           |
|               | 3 661,4                  | 27 304,59                                             | 3,53                              | $a^5F_4 - z^5G^0_5$               | P. A. O.                    |
|               | 3 726,9                  | 26 824,10                                             | 3,47                              | $a^5F_4 - z^5F^0_4$               | »                           |
|               | 3 728,0                  | 26 816,25                                             | 3,32                              | $a^5F_5 - z^5F^0_5$               | »                           |
|               | 3 730,4                  | 26 798,87                                             | 3,58                              | $a^5F_3 - z^5F^0_3$               | P. O.                       |
|               | 3 742,3                  | 26 714,04                                             | 3,65                              | $a^5F_2 - z^5F^0_2$               | P. A. O.                    |
|               | 3 755,9                  | 26 617,14                                             | 4,89                              | $a^3G_4 - 43^0_3$                 | P. O.                       |
|               | 3 786,1                  | 26 405,36                                             | 3,61                              | $a^5F_2 - z^5D^0_1$               | »                           |
|               | 3 790,5                  | 26 374,26                                             | 3,53                              | $a^5F_3 - z^5D^0_2$               | P. A. O.                    |
|               | 3 798,1                  | 26 321,78                                             | 3,65                              | $a^5F_1 - z^5F^0_2$               | »                           |
|               | 3 798,9                  | 26 316,00                                             | 3,41                              | $a^5F_4 - z^5D^0_3$               | »                           |
|               | 3 799,3                  | 26 312,91                                             | 3,26                              | $a^5F_5 - z^5D^0_4$               | »                           |
|               | 3 925,9                  | 25 464,54                                             | 3,16                              | $a^5F_5 - z^5D^0_4$               | »                           |
|               | 3 931,8                  | 25 426,78                                             | 4,74                              | $a^3G_4 - a^40^0_4$               | P. O.                       |
|               | 4 080,6                  | 24 499,31                                             | 3,85                              | $a^3F_4 - y^5F^0_3$               | P. A. O.                    |
|               | 4 112,7                  | 24 307,87                                             | 4,01                              | $a^3F_3 - z^5D^0_3$               | P. O.                       |
|               | 4 198,9                  | 23 809,17                                             | 3,95                              | $a^5P_2 - z^5G^0_3$               | »                           |
|               | 4 206,0                  | 23 768,81                                             | 3,95                              | $a^3F_3 - z^5G^0_3$               | »                           |
|               | 4 554,5                  | 21 950,21                                             | 3,53                              | $a^3F_4 - z^5G^0_5$               | »                           |
|               | 4 584,4                  | 21 806,86                                             | 3,70                              | $a^3F_3 - z^5G^0_4$               | »                           |
|               | 5 699,0                  | 17 541,88                                             | 3,26                              | $a^5P_3 - z^5D^0_4$               | P. A. O.                    |

d'un spectre de bandes, dans deux régions spectrales ; ces bandes sont toutes attribuées à FeO :

1° Dans le domaine 5 600-6 300 Å (orangé-rouge), il s'agit de bandes dont la plus grande partie est dégradée vers les grandes longueurs d'onde : elles ont été groupées en deux systèmes distincts :  $a \rightarrow (X)$  et  $b \rightarrow (X)$ , ce dernier système se subdivisant, à son tour, en deux ( $b_1 \rightarrow (X)$  et  $b_2$  (<sup>1</sup>)  $\rightarrow (X)$ ).

2° Dans le domaine 7 400-8 800 Å (proche infra-rouge), il s'agit aussi de bandes dégradées vers les grandes longueurs d'onde. L'analyse de ce système est encore fragmentaire ; on a pu, cependant, classer un certain nombre de ces bandes dans un système faisant intervenir 2 états,  $d$  et  $e$  (ce dernier étant peut-être identique à l'état  $b_2$ ). Les têtes de bandes qui n'entrent pas dans cette analyse ont comme longueur d'onde : 7 428, 7 775 et 8 230 Å, cette limite étant imposée par la sensibilité des plaques employées,

(<sup>1</sup>) La numérotation des états  $b$  est arbitraire et n'a aucun rapport avec la valeur de  $\Omega$ , qui est inconnue.

mais on connaît ce spectre jusque vers 10 000 Å.

Dans la fig. XIV-27, on trouvera la représentation de tous ces états, avec la longueur d'onde en Å des têtes de bandes les plus intenses, et leur énergie d'excitation en eV, en prenant comme origine des énergies, le niveau  $v'' = 0$  de l'état ( $X$ ) (dont on n'est pas absolument certain qu'il soit l'état fondamental de FeO). Pour la représentation des transitions  $e \rightarrow d$ , nous avons placé les niveaux  $e$  sur la même horizontale que les niveaux  $b_2$  ; le fait que l'on obtient facilement les bandes infra-rouges dans la flamme, est une raison de plus d'admettre que ces 2 états n'en forment qu'un en réalité.

Comme il n'existe, à l'heure actuelle, aucune analyse rotationnelle de ces bandes, les quantités  $T_e$ ,  $\omega_e$  et  $x_e\omega_e$ , qui ont servi à la construction de la fig. XIV-27, ont été déduites des mesures sur les têtes de bande, et non sur les origines, comme le voudrait la théorie. Il en résulte que les énergies d'excitation calculées ne doivent être vraies qu'à un centième d'eV près environ.

L'application de la formule XII-26 fournit, comme énergie de dissociation de FeO dans l'état (X), la valeur assez incertaine, de 5 eV ; les méthodes thermochimiques ne fournissent qu'une limite supérieure, qui est égale à 4,25 eV.

Les composés de Ru donnent lieu à l'émission d'un spectre plus ou moins continu aux alentours de 6 000 Å (sur notre cliché, planche V-2, une partie de ce spectre est caché par le halo de surexposition autour

en P.A. ; VII-2 en P.O.). Ceux de Rh fournissent un spectre de raies et une tête de bande (ou de séquence) dégradée vers les grandes longueurs d'onde aux environs de 6 220 Å (planches V-2 en P.A. ; VIII-1 en P.O.). Ce spectre moléculaire n'ayant pas été étudié à notre connaissance, on ignore son origine, et nous ne parlerons ci-dessous que des spectres atomiques. (Il pourrait d'ailleurs provenir de CaO, Ca étant une impureté possible de Rh).

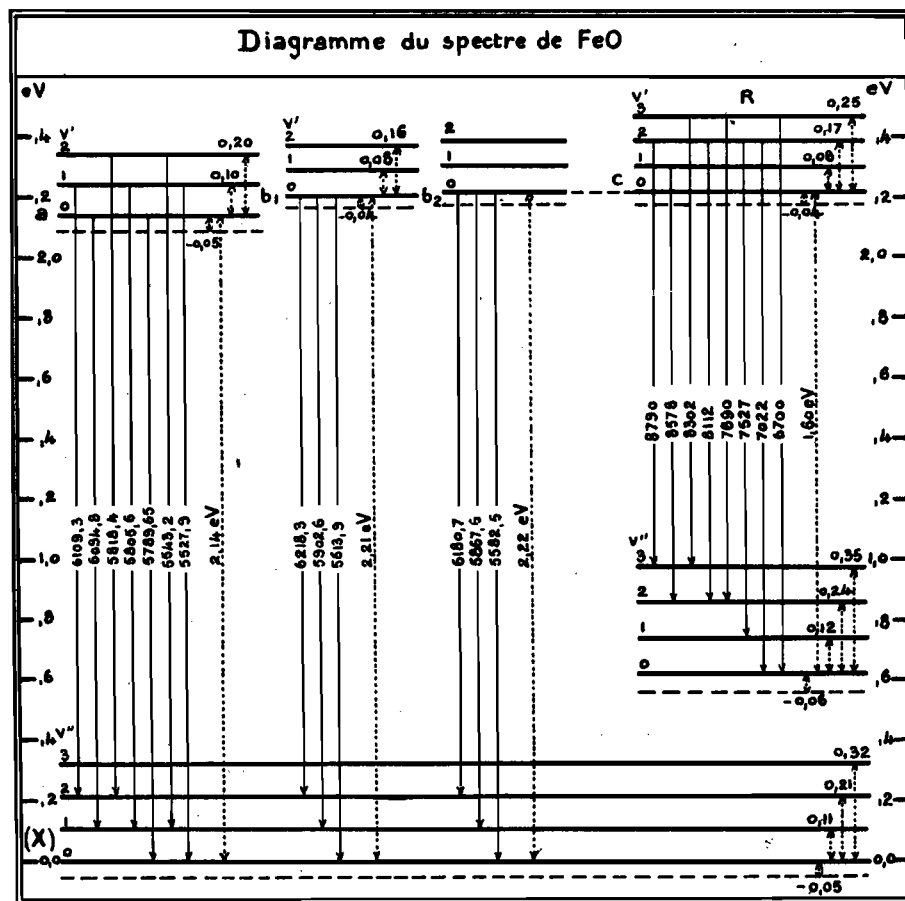


FIG. XIV-27.

de la raie D de Na, 5 890 Å). Aucune étude particulière de ce spectre n'a été faite, à notre connaissance, non plus que des spectres de molécules où entre Ru, en général. Il n'est pas impossible non plus, que ce spectre soit dû à FeO, Fe étant une impureté possible de Ru. L'énergie de dissociation de RuO est inconnue.

#### 74. Colonne 10 : Co, Rh, Ir.

Ir n'a pas été étudié. Les composés de Co fournissent uniquement un spectre de raies (planches IV-2

Les configurations électroniques sont définies par 9 électrons : 7 électrons *d* et 2 électrons *s* pour Co à l'état fondamental ; 8 électrons *d* et 1 électron *s* pour Rh à l'état fondamental. Les termes sont doubles, quadruples ou hexuples, l'état fondamental étant un état  $^4F_{9/2}$  ( $L = 3$ ,  $S = 3/2$ ,  $J = L + S = 9/2$ ). On n'observe dans la flamme que des transitions faisant intervenir des niveaux doubles ou quadruples.

Co et Rh s'excitent facilement dans le panache où l'on observe un grand nombre de raies rassemblées dans les tableaux XIV-12 pour Co et XIV-13 pour Rh,

TABLEAU XIV-12

| Elément    | Longueurs d'onde<br>en Å | Nombres d'onde<br>dans le vide<br>en cm <sup>-1</sup> | Energies<br>d'excitation<br>en eV | Termes spectraux<br>final initial  | Conditions<br>d'observation |
|------------|--------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| Co<br>(50) | 3 044,0                  | 32 241,94                                             | 4,07                              | $a \ ^4F_{9/2} - y \ ^4F_{9/2}^0$  | P. A. O.                    |
|            | 3 334,1                  | 29 984,10                                             | 4,15                              | $-b \ ^4F_{9/2} - y \ ^4F_{7/2}^0$ | P. A.                       |
|            | 3 354,4                  | 29 803,29                                             | 4,21                              | $-b \ ^4F_{7/2} - y \ ^4F_{5/2}^0$ | "                           |
|            | 3 367,1                  | 29 690,55                                             | 4,11                              | $b \ ^4F_{9/2} - y \ ^4G_{7/2}^0$  | "                           |
|            | 3 385,2                  | 29 531,74                                             | 4,17                              | $b \ ^4F_{7/2} - y \ ^4G_{5/2}^0$  | "                           |
|            | 3 388,2                  | 29 506,08                                             | 4,24                              | $-b \ ^4F_{5/2} - y \ ^4F_{3/2}^0$ | "                           |
|            | 3 395,4                  | 29 443,45                                             | 4,23                              | $b \ ^4F_{5/2} - y \ ^2G_{7/2}^0$  | P. A. O.                    |
|            | 3 405,1                  | 29 359,15                                             | 4,07                              | $-b \ ^4F_{9/2} - y \ ^4F_{9/2}^0$ | "                           |
|            | 3 409,2                  | 29 324,21                                             | 4,15                              | $-b \ ^4F_{7/2} - y \ ^4F_{7/2}^0$ | "                           |
|            | 3 412,3                  | 29 297,04                                             | 4,15                              | $b \ ^4F_{7/2} - y \ ^2G_{9/2}^0$  | "                           |
|            | 3 412,6                  | 29 294,52                                             | 3,63                              | $a \ ^4F_{9/2} - z \ ^4D_{7/2}^0$  | "                           |
|            | 3 417,2                  | 29 255,76                                             | 4,21                              | $-b \ ^4F_{5/2} - y \ ^4F_{5/2}^0$ | "                           |
|            | 3 431,6                  | 29 132,76                                             | 3,71                              | $a \ ^4F_{7/2} - z \ ^4D_{5/2}^0$  | "                           |
|            | 3 433,0                  | 29 120,34                                             | 4,24                              | $-b \ ^4F_{3/2} - y \ ^4F_{3/2}^0$ | "                           |
|            | 3 443,6                  | 29 030,74                                             | 4,11                              | $b \ ^4F_{7/2} - y \ ^4G_{7/2}^0$  | "                           |
|            | 3 449,2                  | 28 984,21                                             | 4,17                              | $b \ ^4F_{5/2} - y \ ^4G_{5/2}^0$  | "                           |
|            | 3 449,4                  | 28 981,93                                             | 4,02                              | $b \ ^4F_{9/2} - y \ ^4G_{9/2}^0$  | "                           |
|            | 3 453,5                  | 28 947,75                                             | 4,02                              | $b \ ^4F_{9/2} - y \ ^4G_{11/2}^0$ | "                           |
|            | 3 455,2                  | 28 933,32                                             | 3,81                              | $a \ ^4F_{3/2} - z \ ^4D_{1/2}^0$  | "                           |
|            | 3 462,8                  | 28 870,09                                             | 4,21                              | $-b \ ^4F_{3/2} - y \ ^4F_{5/2}^0$ | "                           |
|            | 3 465,8                  | 28 845,20                                             | 3,58                              | $a \ ^4F_{9/2} - z \ ^4G_{11/2}^0$ | "                           |
|            |                          |                                                       | 4,15                              | $-b \ ^4F_{5/2} - y \ ^4F_{7/2}^0$ | "                           |
|            | 3 474,0                  | 28 776,90                                             | 3,57                              | $a \ ^4F_{9/2} - z \ ^4F_{7/2}^0$  | "                           |
|            |                          |                                                       |                                   | $-b \ ^4F_{7/2} - y \ ^4F_{9/2}^0$ | "                           |
|            | 3 483,4                  | 28 699,32                                             | 4,07                              | $b \ ^4F_{3/2} - y \ ^4G_{5/2}^0$  | "                           |
|            | 3 495,7                  | 28 598,57                                             | 4,17                              | $-b \ ^4F_{9/2} - y \ ^4D_{7/2}^0$ | "                           |
|            | 3 502,3                  | 28 554,71                                             | 3,97                              | $-b \ ^4F_{7/2} - y \ ^4D_{5/2}^0$ | "                           |
|            | 3 506,3                  | 28 511,89                                             | 4,05                              | $b \ ^4F_{5/2} - y \ ^4G_{7/2}^0$  | "                           |
|            | 3 509,8                  | 28 483,19                                             | 4,11                              | $-b \ ^4F_{5/2} - y \ ^4D_{3/2}^0$ | "                           |
|            | 3 512,6                  | 28 460,51                                             | 4,11                              | $a \ ^4F_{7/2} - z \ ^4G_{5/2}^0$  | "                           |
|            | 3 513,5                  | 28 453,72                                             | 3,63                              | $a \ ^4F_{7/2} - z \ ^4F_{5/2}^0$  | "                           |
|            | 3 520,1                  | 28 400,39                                             | 3,62                              | $-a \ ^4F_{7/2} - z \ ^4F_{5/2}^0$ | "                           |
|            | 3 521,6                  | 28 388,36                                             | 3,95                              | $b \ ^4F_{9/2} - z \ ^4F_{7/2}^0$  | P. O.                       |
|            | 3 523,4                  | 28 373,41                                             | 4,15                              | $-b \ ^4F_{3/2} - y \ ^4D_{1/2}^0$ | "                           |
|            | 3 526,8                  | 28 345,86                                             | 3,51                              | $u \ ^4F_{9/2} - z \ ^4F_{9/2}^0$  | "                           |
|            | 3 529,0                  | 28 328,31                                             | 3,68                              | $a \ ^4F_{5/2} - z \ ^4G_{7/2}^0$  | "                           |
|            | 3 529,8                  | 28 322,03                                             | 4,02                              | $b \ ^4F_{7/2} - y \ ^4G_{9/2}^0$  | P. A. O.                    |
|            | 3 533,4                  | 28 293,65                                             | 3,73                              | $a \ ^4F_{3/2} - z \ ^4G_{5/2}^0$  | "                           |
|            | 3 550,6                  | 28 156,30                                             | 3,66                              | $a \ ^4F_{5/2} - z \ ^4F_{3/2}^0$  | "                           |
|            | 3 569,4                  | 28 008,18                                             | 4,40                              | $a \ ^2F_{7/2} - y \ ^2F_{7/2}^0$  | "                           |
|            | 3 575,0                  | 27 964,33                                             | 4,05                              | $-b \ ^4F_{5/2} - y \ ^4D_{5/2}^0$ | "                           |
|            | 3 575,4                  | 27 961,25                                             | 3,57                              | $a \ ^4F_{7/2} - z \ ^4F_{7/2}^0$  | "                           |
|            | 3 587,2                  | 27 869,08                                             | 4,50                              | $a \ ^2F_{5/2} - y \ ^2F_{5/2}^0$  | "                           |
|            | 3 594,9                  | 27 809,51                                             | 3,62                              | $-a \ ^4F_{5/2} - z \ ^4F_{5/2}^0$ | "                           |
|            | 3 602,1                  | 27 753,86                                             | 3,66                              | $-a \ ^4F_{3/2} - z \ ^4F_{3/2}^0$ | "                           |
|            | 3 627,8                  | 27 557,04                                             | 3,93                              | $b \ ^4F_{7/2} - z \ ^2G_{9/2}^0$  | "                           |
|            | 3 647,7                  | 27 407,07                                             | 3,62                              | $-u \ ^4F_{3/2} - z \ ^4F_{5/2}^0$ | "                           |
|            | 3 652,5                  | 27 370,43                                             | 3,57                              | $a \ ^4F_{5/2} - z \ ^4F_{7/2}^0$  | "                           |
|            | 3 842,1                  | 26 020,44                                             | 4,15                              | $a \ ^2F_{7/2} - z \ ^2D_{5/2}^0$  | "                           |
|            | 3 873,1                  | 25 811,69                                             | 3,63                              | $b \ ^4F_{9/2} - z \ ^4D_{5/2}^0$  | "                           |
|            | 3 874,0                  | 25 806,14                                             | 3,71                              | $b \ ^4F_{7/2} - z \ ^4D_{5/2}^0$  | "                           |
|            | 3 881,9                  | 25 753,52                                             | 3,77                              | $b \ ^4F_{5/2} - z \ ^4D_{3/2}^0$  | "                           |
|            | 3 894,1                  | 25 672,81                                             | 4,23                              | $a \ ^2F_{5/2} - y \ ^2G_{7/2}^0$  | "                           |
|            | 3 995,3                  | 25 022,32                                             | 4,02                              | $a \ ^2F_{7/2} - y \ ^4G_{9/2}^0$  | "                           |
|            | 4 118,8                  | 24 272,25                                             | 4,06                              | $a \ ^2F_{5/2} - z \ ^2G_{7/2}^0$  | "                           |
|            | 4 121,3                  | 24 257,26                                             | 3,93                              | $a \ ^2F_{7/2} - z \ ^2G_{9/2}^0$  | "                           |

TABLEAU XIV-13

| Elément       | Longueurs d'onde<br>en Å | Nombres d'onde<br>dans le vide<br>en cm <sup>-1</sup> | Energies<br>d'excitation<br>en eV | Termes spectraux<br>final initial  | Conditions<br>d'observation |
|---------------|--------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| Rh<br>(38,55) | 3 323,1                  | 30 083,83                                             | 3,92                              | $a \ ^4F_{7/2} - z \ ^2G_{9/2}^0$  | P. O.                       |
|               | 3 396,9                  | 29 430,62                                             | 3,65                              | $-a \ ^4F_{9/2} - z \ ^4F_{9/2}^0$ | P. A, O.                    |
|               | 3 434,9                  | 29 104,67                                             | 3,61                              | $a \ ^4F_{9/2} - z \ ^4G_{11/2}^0$ | P. A, O.                    |
|               | 3 455,2                  | 28 933,47                                             | 4,00                              | $e \ ^4D_{5/2} - z \ ^4G_{5/2}^0$  | P. O.                       |
|               | 3 462,0                  | 28 876,45                                             | 3,90                              | $-a \ ^4F_{5/2} - z \ ^4F_{5/2}^0$ | "                           |
|               | 3 498,7                  | 28 573,87                                             | 3,97                              | $a \ ^4F_{3/2} - z \ ^2D_{5/2}^0$  | "                           |
|               | 3 502,5                  | 28 542,70                                             | 3,54                              | $-a \ ^4F_{9/2} - z \ ^4G_{9/2}^0$ | P. A, O.                    |
|               | 3 507,3                  | 28 503,71                                             | 3,85                              | $-a \ ^4F_{5/2} - z \ ^4G_{7/2}^0$ | P. O.                       |
|               | 3 528,0                  | 28 336,41                                             | 3,70                              | $-a \ ^4F_{7/2} - z \ ^4F_{7/2}^0$ | P. A, O.                    |
|               | 3 538,1                  | 28 255,37                                             | 4,31                              | $a \ ^2F_{7/2} - z \ ^2F_{5/2}^0$  | P. O.                       |
|               | 3 543,9                  | 28 209,09                                             | 4,20                              | $e \ ^2D_{3/2} - z \ ^2D_{3/2}^0$  | "                           |
|               | 3 549,5                  | 28 164,63                                             | 3,90                              | $e \ ^2D_{5/2} - z \ ^4F_{5/2}^0$  | "                           |
|               | 3 570,2                  | 28 001,81                                             | 3,90                              | $-a \ ^4F_{3/2} - z \ ^4F_{5/2}^0$ | P. A, O.                    |
|               | 3 583,1                  | 27 900,88                                             | 3,65                              | $-a \ ^4F_{7/2} - z \ ^4F_{9/2}^0$ | "                           |
|               | 3 596,2                  | 27 799,27                                             | 3,77                              | $a \ ^4F_{5/2} - z \ ^4D_{3/2}^0$  | P. O.                       |
|               | 3 597,1                  | 27 791,90                                             | 3,85                              | $e \ ^2D_{5/2} - z \ ^4G_{7/2}^0$  | "                           |
|               | 3 612,5                  | 27 674,03                                             | 3,86                              | $a \ ^4F_{3/2} - z \ ^4D_{1/2}^0$  | "                           |
|               | 3 626,6                  | 27 566,29                                             | 4,55                              | $a \ ^4P_{5/2} - y \ ^4D_{7/2}^0$  | "                           |
|               | 3 658,0                  | 27 329,68                                             | 3,58                              | $-a \ ^4F_{7/2} - z \ ^4D_{5/2}^0$ | P. A, O.                    |
|               | 3 666,2                  | 27 268,35                                             | 3,70                              | $-a \ ^4F_{5/2} - z \ ^4F_{7/2}^0$ | P. O.                       |
|               | 3 690,7                  | 27 087,42                                             | 3,77                              | $e \ ^2D_{5/2} - z \ ^4D_{3/2}^0$  | P. A, O.                    |
|               | 3 692,4                  | 27 075,29                                             | 3,35                              | $a \ ^4F_{9/2} - z \ ^4D_{7/2}^0$  | "                           |
|               | 3 700,9                  | 27 012,73                                             | 3,54                              | $-a \ ^4F_{7/2} - z \ ^4G_{9/2}^0$ | "                           |
|               | 3 713,0                  | 26 924,61                                             | 3,77                              | $a \ ^4F_{3/2} - z \ ^4D_{3/2}^0$  | P. O.                       |
|               | 3 748,2                  | 26 671,80                                             | 4,71                              | $a \ ^4P_{3/2} - y \ ^4D_{3/2}^0$  | "                           |
|               | 3 765,1                  | 26 552,35                                             | 4,00                              | $-a \ ^2F_{7/2} - z \ ^4G_{5/2}^0$ | "                           |
|               | 3 788,5                  | 26 388,38                                             | 3,97                              | $e \ ^2D_{3/2} - z \ ^2D_{5/2}^0$  | "                           |
|               | 3 793,2                  | 26 355,39                                             | 3,97                              | $a \ ^2F_{7/2} - z \ ^2D_{5/2}^0$  | "                           |
|               | 3 799,3                  | 26 313,12                                             | 3,97                              | $-a \ ^2F_{7/2} - z \ ^2F_{7/2}^0$ | "                           |
|               | 3 806,8                  | 26 261,64                                             | 3,58                              | $a \ ^4F_{5/2} - z \ ^4D_{5/2}^0$  | "                           |
|               | 3 818,2                  | 26 183,04                                             | 4,39                              | $a \ ^4P_{5/2} - z \ ^4P_{3/2}^0$  | "                           |
|               | 3 822,3                  | 26 155,13                                             | 4,31                              | $-a \ ^2F_{5/2} - z \ ^2F_{5/2}^0$ | "                           |
|               | 3 828,5                  | 26 112,65                                             | 4,38                              | $a \ ^4P_{5/2} - z \ ^4P_{5/2}^0$  | "                           |
|               | 3 833,9                  | 26 075,81                                             | 4,20                              | $a \ ^2F_{5/2} - z \ ^2D_{3/2}^0$  | "                           |
|               | 3 856,5                  | 25 922,82                                             | 3,92                              | $a \ ^2F_{7/2} - z \ ^2G_{9/2}^0$  | "                           |
|               | 3 934,2                  | 25 410,77                                             | 3,85                              | $-a \ ^2F_{7/2} - z \ ^4G_{7/2}^0$ | "                           |
|               | 3 958,9                  | 25 252,64                                             | 4,10                              | $a \ ^2F_{5/2} - z \ ^2G_{7/2}^0$  | "                           |
|               | 4 082,8                  | 24 486,23                                             | 4,00                              | $-a \ ^2F_{5/2} - z \ ^4F_{3/2}^0$ | "                           |
|               | 4 128,9                  | 24 212,90                                             | 3,97                              | $-a \ ^2F_{5/2} - z \ ^2F_{7/2}^0$ | "                           |
|               | 4 135,3                  | 24 175,42                                             | 3,70                              | $a \ ^2F_{7/2} - z \ ^4F_{7/2}^0$  | "                           |
|               | 4 196,5                  | 23 822,66                                             | 4,10                              | $a \ ^4P_{5/2} - z \ ^2G_{7/2}^0$  | "                           |
|               | 4 211,1                  | 23 739,87                                             | 3,65                              | $a \ ^2F_{7/2} - z \ ^4F_{9/2}^0$  | "                           |
|               | 4 374,8                  | 22 851,79                                             | 3,54                              | $-a \ ^2F_{7/2} - z \ ^4G_{9/2}^0$ | "                           |
|               | 4 528,7                  | 22 075,10                                             | 3,70                              | $a \ ^2F_{5/2} - z \ ^4F_{7/2}^0$  | "                           |



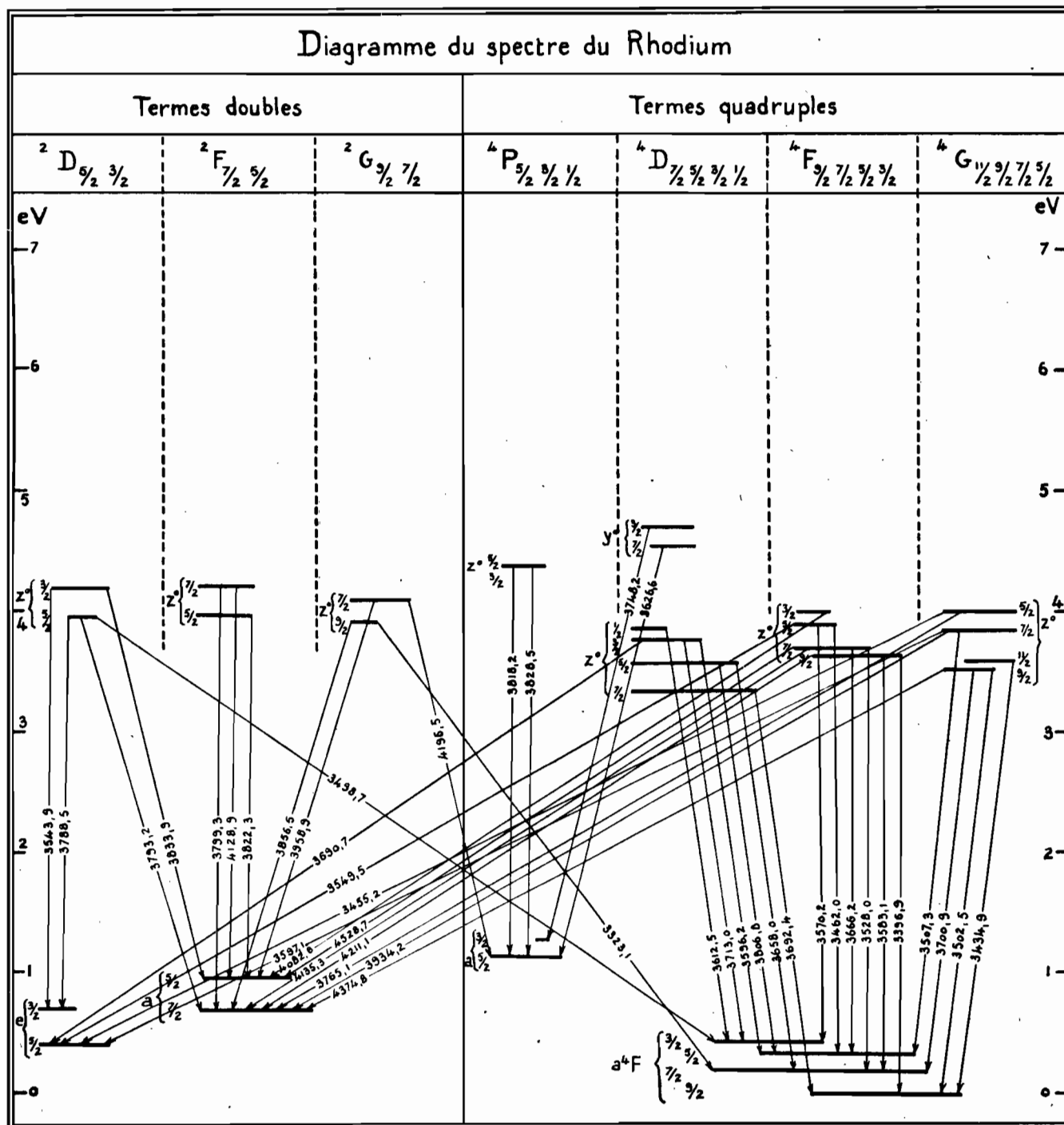


FIG. XIV-29.

(La raie 3 538,1 Å ( $a^2F_{7/2} - z^2F_{5/2}^0$ ) ne figure pas sur le diagramme).

TABLEAU XIV-14

| Elément    | Longueurs d'onde<br>en Å | Nombres d'onde<br>dans le vide<br>en cm <sup>-1</sup> | Energies<br>d'excitation<br>en eV | Termes spectraux<br>final initial | Conditions<br>d'observation |
|------------|--------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| Ni<br>(49) | 3 002,5                  | 33 296,0                                              | 4,15                              | $a^3D_3 - y^3D_3^0$               | P. O.                       |
|            | 3 003,6                  | 33 283,4                                              | 4,23                              | $a^3D_2 - y^3D_2^0$               | »                           |
|            | 3 012,0                  | 33 190,8                                              | 4,54                              | $a^1D_2 - y^1D_2^0$               | »                           |
|            | 3 037,9                  | 32 907,5                                              | 4,11                              | $a^3D_3 - y^3F_3^0$               | »                           |
|            | 3 050,8                  | 32 768,5                                              | 4,09                              | $a^3D_3 - y^3F_4^0$               | »                           |
|            | 3 057,6                  | 32 695,4                                              | 4,27                              | $a^3D_1 - y^3D_1^0$               | »                           |
|            | 3 064,6                  | 32 620,9                                              | 4,15                              | $a^3D_2 - y^3D_3^0$               | »                           |
|            | 3 134,1                  | 31 897,8                                              | 4,17                              | $a^3D_1 - y^3F_2^0$               | »                           |
|            | 3 233,0                  | 30 922,6                                              | 3,83                              | $a^3F_4 - z^3G_5^0$               | »                           |
|            | 3 243,1                  | 30 826,2                                              | 3,85                              | $a^3D_3 - z^1F_3^0$               | »                           |
|            | 3 315,7                  | 30 151,2                                              | 3,85                              | $a^3D_2 - z^1F_3^0$               | »                           |
|            | 3 369,6                  | 29 668,8                                              | 3,67                              | $a^3F_4 - z^3D_3^0$               | P. A, O.                    |
|            | 3 380,6                  | 29 572,3                                              | 4,09                              | $a^1D_2 - z^1D_1^0$               | P. O.                       |
|            | 3 380,9                  | 29 569,6                                              | 3,94                              | $a^3F_2 - z^3G_3^0$               | P. A, O.                    |
|            | 3 391,1                  | 29 481,0                                              | 3,65                              | $a^3F_4 - z^3F_4^0$               | »                           |
|            | 3 393,0                  | 29 464,1                                              | 3,67                              | $a^3D_3 - z^3D_3^0$               | »                           |
|            | 3 414,8                  | 29 276,2                                              | 3,65                              | $a^3D_3 - z^3F_4^0$               | »                           |
|            | 3 423,7                  | 29 199,7                                              | 3,83                              | $a^3D_1 - z^3D_1^0$               | »                           |
|            | 3 433,6                  | 29 115,9                                              | 3,63                              | $a^3D_3 - z^3F_3^0$               | »                           |
|            | 3 437,3                  | 29 084,5                                              | 3,60                              | $a^3F_4 - z^3F_4^0$               | »                           |
|            | 3 446,3                  | 29 008,7                                              | 3,70                              | $a^3D_2 - z^3D_2^0$               | »                           |
|            | 3 452,9                  | 28 953,0                                              | 3,70                              | $a^3D_2 - z^3F_3^0$               | »                           |
|            | 3 458,5                  | 28 906,3                                              | 3,80                              | $a^3D_1 - z^3F_2^0$               | »                           |
|            | 3 461,7                  | 28 879,6                                              | 3,60                              | $a^3D_3 - z^3F_4^0$               | »                           |
|            | 3 472,5                  | 28 789,1                                              | 3,67                              | $a^3D_2 - z^3D_3^0$               | »                           |
|            | 3 483,8                  | 28 696,3                                              | 3,83                              | $a^3F_2 - z^3D_1^0$               | »                           |
|            | 3 493,0                  | 28 620,8                                              | 3,66                              | $a^3D_2 - z^3D_1^0$               | »                           |
|            | 3 510,3                  | 28 479,2                                              | 3,74                              | $a^3D_1 - z^3D_0^0$               | »                           |
|            | 3 515,1                  | 28 440,9                                              | 3,63                              | $a^3D_2 - z^3F_3^0$               | »                           |
|            | 3 524,5                  | 28 364,4                                              | 3,54                              | $a^3D_3 - z^3F_2^0$               | »                           |
|            | 3 566,4                  | 28 031,7                                              | 3,89                              | $a^1D_2 - z^1D_2^0$               | »                           |
|            | 3 571,9                  | 27 988,6                                              | 3,63                              | $a^3F_3 - z^3F_3^0$               | »                           |
|            | 3 597,7                  | 27 787,6                                              | 3,66                              | $a^3D_1 - z^3D_1^0$               | »                           |
|            | 3 610,5                  | 27 689,5                                              | 3,54                              | $a^3D_2 - z^3D_2^0$               | »                           |
|            | 3 612,7                  | 27 672,0                                              | 3,70                              | $a^3F_2 - z^3D_2^0$               | »                           |
|            | 3 619,4                  | 27 621,1                                              | 3,85                              | $a^1D_2 - z^1F_3^0$               | »                           |
|            | 3 807,1                  | 26 259,0                                              | 3,67                              | $a^1D_2 - z^3D_3^0$               | »                           |
|            | 3 858,3                  | 25 911,0                                              | 3,63                              | $a^1D_2 - z^3F_3^0$               | »                           |

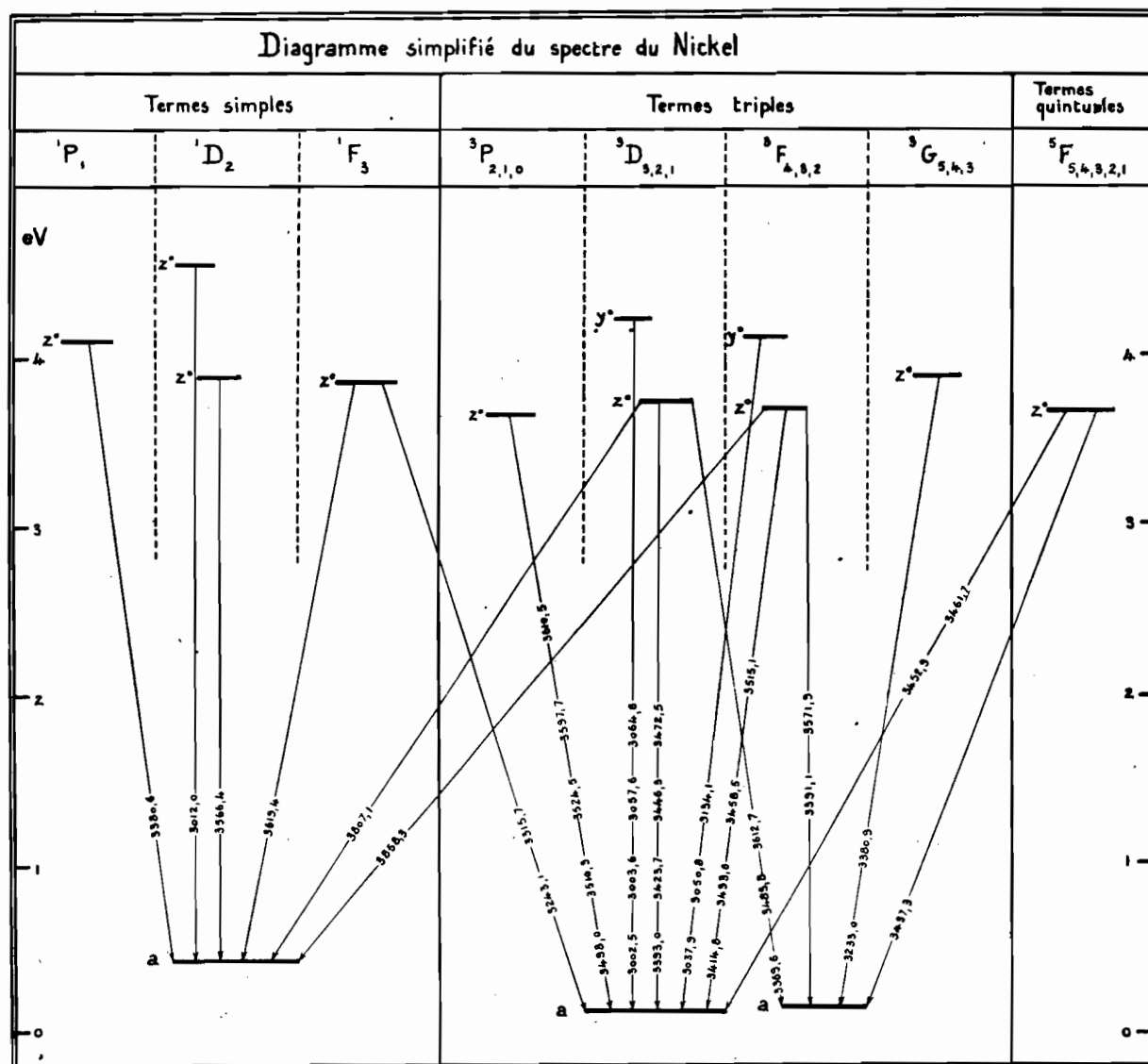


FIG. XIV-30.

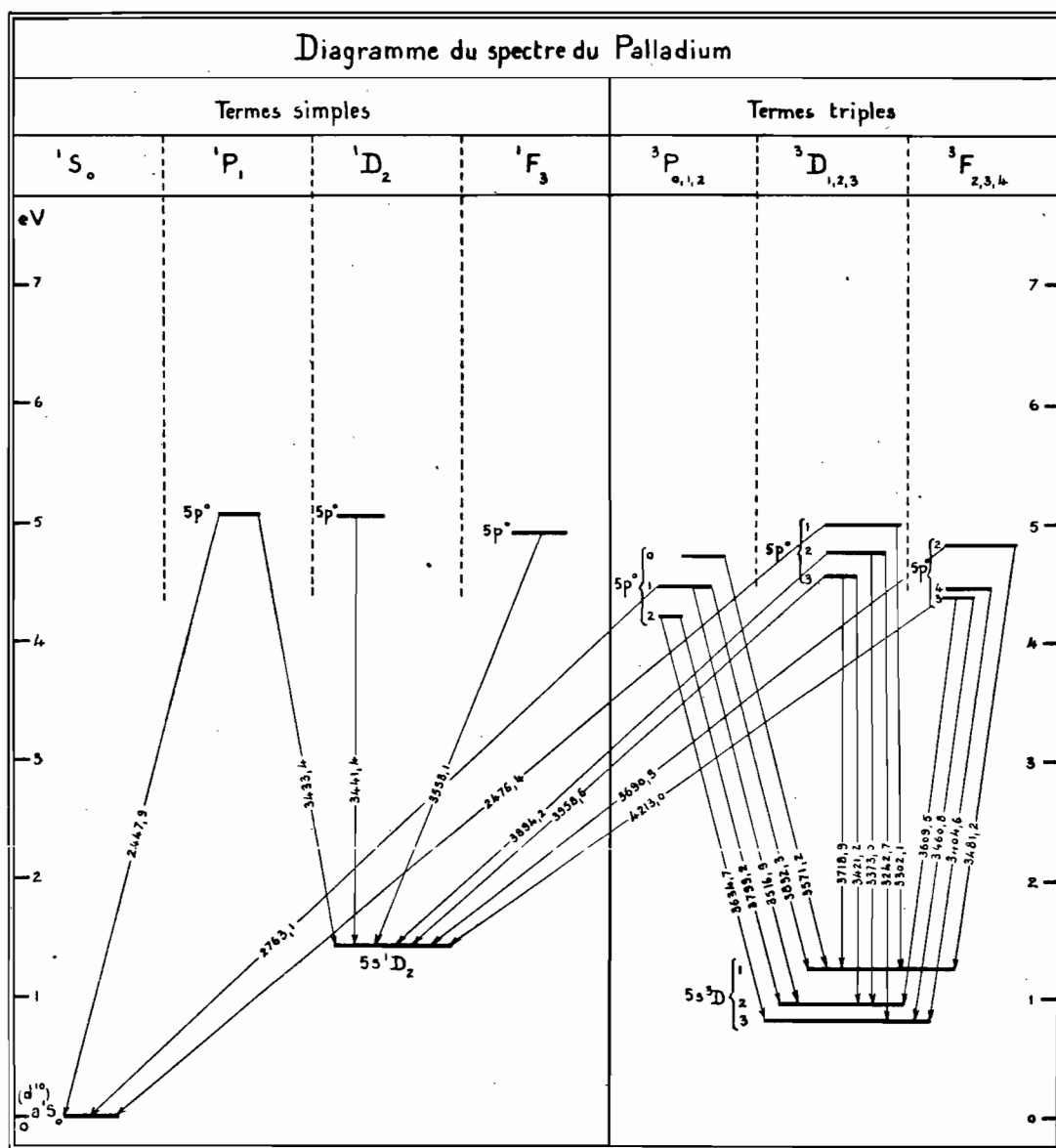


FIG. XIV-31.

fondamental). Les termes sont simples, triples ou quintuples. L'état fondamental est un état  $^3F_4$  pour Ni,  $^1S_0$  pour Pd et  $^3D_3$  pour Pt. Pour Ni seul, se manifeste l'existence d'un niveau quintuple dans la flamme.

Ni et Pd s'excitent facilement dans le panache, aussi bien en flamme air-acétylène qu'oxygène-acétylène, où l'on observe un grand nombre de raies rassemblées

air-acétylène (planche V-2), en utilisant une solution très concentrée (10 000  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ), on observe seulement l'émission de la raie de résonance 3 064,7 Å, mais avec une intensité extrêmement faible (tableau XIV-15 ; fig. XIV-32) ; d'autre part, elle coïncide avec la tête de la bande  $\text{o} \rightarrow \text{o}$  de OH (3 064 Å), ce qui, en plus de sa faible intensité, exclut

TABLEAU XIV-15

| Élément    | Longueurs d'onde<br>en Å | Nombres d'onde<br>dans le vide<br>en $\text{cm}^{-1}$ | Energies<br>d'excitation<br>en eV | Termes spectraux<br>final initial | Conditions<br>d'observation |
|------------|--------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| Pd<br>(53) | 2 447,9                  | 40 838,1                                              | 5,06                              | $a \ ^1S_0 - 5p \ ^1P_1^0$        | P. O.                       |
|            | 2 476,4                  | 40 368,5                                              | 5,00                              | $a \ ^1S_0 - 5p \ ^3D_1^0$        | »                           |
|            | 2 763,1                  | 36 180,8                                              | 4,48                              | $a \ ^1S_0 - 5p \ ^3P_1^0$        | »                           |
|            | 3 242,7                  | 30 829,4                                              | 4,76                              | $5s \ ^3D_3 - 5p \ ^3D_3^0$       | P. A., O.                   |
|            | 3 302,1                  | 30 274,6                                              | 5,00                              | $5s \ ^3D_1 - 5p \ ^3D_1^0$       | »                           |
|            | 3 373,0                  | 29 638,5                                              | 4,76                              | $5s \ ^3D_2 - 5p \ ^3D_2^0$       | »                           |
|            | 3 404,6                  | 29 363,6                                              | 4,45                              | $5s \ ^3D_3 - 5p \ ^3F_4^0$       | »                           |
|            | 3 421,2                  | 29 220,8                                              | 4,58                              | $5s \ ^3D_2 - 5p \ ^3D_2^0$       | »                           |
|            | 3 433,4                  | 29 117,0                                              | 5,06                              | $5s \ ^1D_2 - 5p \ ^1P_1^0$       | P. O.                       |
|            | 3 441,4                  | 29 049,6                                              | 5,05                              | $5s \ ^1D_2 - 5p \ ^1D_2^0$       | »                           |
|            | 3 460,8                  | 28 887,2                                              | 4,39                              | $5s \ ^3D_3 - 5p \ ^3F_3^0$       | P. A., O.                   |
|            | 3 481,2                  | 28 717,8                                              | 4,81                              | $5s \ ^3D_1 - 5p \ ^3F_2^0$       | »                           |
|            | 3 516,9                  | 28 425,6                                              | 4,48                              | $5s \ ^3D_2 - 5p \ ^3P_1^0$       | »                           |
|            | 3 553,1                  | 28 136,4                                              | 4,94                              | $5s \ ^1D_2 - 5p \ ^1F_3^0$       | »                           |
|            | 3 571,2                  | 27 994,1                                              | 4,72                              | $5s \ ^3D_1 - 5p \ ^3P_0^0$       | P. O.                       |
|            | 3 609,5                  | 27 696,3                                              | 4,39                              | $5s \ ^3D_2 - 5p \ ^3F_3^0$       | P. A., O.                   |
|            | 3 634,7                  | 27 504,8                                              | 4,22                              | $5s \ ^3D_3 - 5p \ ^3P_2^0$       | »                           |
|            | 3 690,3                  | 27 090,1                                              | 4,81                              | $5s \ ^1D_2 - 5p \ ^3F_2^0$       | P. O.                       |
|            | 3 718,9                  | 26 882,0                                              | 4,58                              | $5s \ ^3D_1 - 5p \ ^3D_2^0$       | »                           |
|            | 3 799,2                  | 26 314,2                                              | 4,22                              | $5s \ ^3D_2 - 5p \ ^3P_2^0$       | »                           |
|            | 3 832,3                  | 26 086,6                                              | 4,48                              | $5s \ ^3D_1 - 5p \ ^3P_1^0$       | »                           |
|            | 3 894,2                  | 25 672,1                                              | 4,76                              | $5s \ ^1D_2 - 5p \ ^3D_3^0$       | »                           |
|            | 3 958,6                  | 25 254,1                                              | 4,58                              | $5s \ ^1D_2 - 5p \ ^3D_2^0$       | »                           |
|            | 4 213,0                  | 23 729,7                                              | 4,39                              | $5s \ ^1D_2 - 5p \ ^3F_3^0$       | »                           |
| Pt         | 2 659,4                  | 37 590,7                                              | 4,66                              | $6s \ ^3D_3 - 6p \ ^3F_4^0$       | P. O.                       |
|            | 3 064,7                  | 32 620,0                                              | 4,04                              | $6s \ ^3D_3 - 6p \ ^3P_2^0$       | P. A.                       |

dans les tableaux XIV-14 pour Ni et XIV-15 pour Pd, et représentées dans les fig. XIV-30 et XIV-31. Comme pour Fe et Co, les multiplets de Ni ont été représentés par un trait unique placé en leur centre de gravité (Dans le spectre de Ni (planche IV-2), remarquer, en plus de Na, la présence de K, comme impurété : raies de résonance 7 664,9-99,0 Å et 4 044,1-47,2 Å).

Pt, par contre, ne s'excite pas dans des conditions pratiques d'emploi. Dans le panache de la flamme

son emploi en analyse. Dans le panache de la flamme oxy-acétylénique (planche VIII-1), cette raie est complètement masquée par l'émission de OH ; elle est bien accompagnée d'une raie à 2 659,4 Å, mais l'intensité de cette dernière est, elle aussi, beaucoup trop faible pour un emploi analytique. L'étude de l'émission de Pt dans le dard n'a pas été faite.

Les énergies de dissociation des monoxides NiO, PdO et PtO (s'ils existent) sont inconnues.

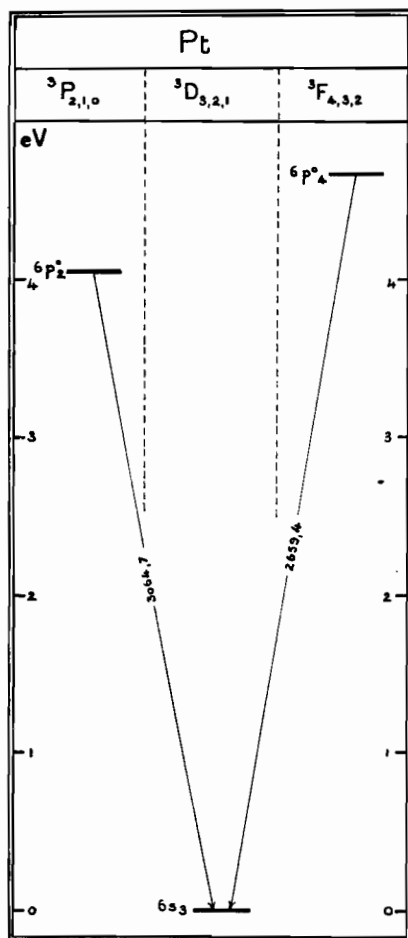


FIG. XIV-32.

## 8. TERRES RARES : La, Ce, Pr, Nd, Sm

Nous avons étudié l'émission de ces cinq terres rares dans le panache en flamme air-acétylène (planches VI-1 et 2) et en flamme oxy-acétylénique (planche VIII-1).

### 81. Lanthane.

Le spectre observé est formé uniquement de bandes, dégradées vers les grandes longueurs d'onde, toutes attribuées à LaO. Elles se séparent en trois domaines spectraux.

1° Région 4 370-4 450 Å : ces bandes, assez faibles, forment les deux séquences  $\Delta v = 0$  des transitions  $C^2\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}$  et  $C^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}$ .

2° Région 5 380-5 600 Å : on constate l'existence des 3 séquences  $\Delta v = +1$ ; 0 et  $-1$  de la transition  $B^2\Sigma_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}$ , la séquence centrale  $\Delta v = 0$  étant la plus intense.

3° Région 7 010-8 600 Å : c'est dans ce domaine que se situent les bandes les plus facilement excitables ; on observe 4 séquences dont les deux centrales, les plus intenses, sont les séquences  $\Delta v = 0$  des transitions  $A^2\Pi_{1/2, 3/2} \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}$ , et dont les deux autres sont respectivement la séquence  $\Delta v = +1$  de la transition  $A^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}$  et la séquence  $\Delta v = -1$  de la transition  $A^2\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}$ .

Toutes ces bandes sont formées de 3 branches P, Q, R, les branches Q et R présentant chacune une tête (branches à 2 têtes) ; la tête de la branche Q est, en général, plus intense que celle de la branche R.

Tous les renseignements relatifs à ces bandes sont groupés dans la fig. XIV-33 qui représente le diagramme des niveaux électroniques et vibrationnels de LaO et les transitions observées : pour chaque bande, on a inscrit la longueur d'onde en Å de la tête de la branche Q, ainsi que son intensité, d'après W. F. Meggers et J. A. Wheeler (37) (excitation dans l'arc électrique entre électrodes d'argent avec un sel de La (chlorure ou oxalate) sur l'électrode inférieure) ; les conditions d'excitation dans la flamme étant différentes, ces intensités ne sont valables, et encore assez grossièrement, que pour comparer l'intensité des têtes de bande d'une même séquence ; elles ne permettent pas de comparer l'intensité des têtes de bande de séquences différentes ; en particulier, les bandes de la région 4 370-4 450 Å sont nettement plus faibles dans la flamme que dans l'arc.

Les constantes de rotation des divers états sont inconnues.

En flamme oxy-acétylénique, LaO présente, de plus, une émission faible dans l'ultra-violet (3 500 à 3 750 Å environ), formée de bandes dégradées vers les petites longueurs d'onde et provenant de la transition  $D \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}$  (L. W. Johnson et R. C. Johnson (29)) ; la nature et les constantes de vibration et de rotation de l'état D sont inconnues. Les têtes des bandes que nous observons ont comme longueur d'onde : 3 709,6 Å (très faible), 3 614,9 Å, 3 611,5 Å, 3 608,1 Å, 3 604,6 Å et 3 566,2 Å. L'énergie d'excitation du niveau  $v' = 0$  de l'état D serait de 3,47 eV.

L'énergie de dissociation de LaO dans l'état normal  $X^2\Sigma_{1/2}$  est de l'ordre de 9 eV (par application de la formule XII-26).

### 82. Cérium.

Avec un sel de cet élément, nous observons une émission faible autour de 8 000 Å. Cette émission ne correspond pas au spectre connu de CeO (W. W. Watson (57)). Étant donnée la position de ces bandes dans le spectre, il pourrait fort bien s'agir d'une émission causée par LaO, le lanthane étant une impureté possible de Ce ; nous ne disposons pas d'une quantité suffisante de Ce pour tester la validité de cette hypothèse. Si celle-ci est confirmée, un sel de Ce ne provoque dans la flamme aucune émission caractéristique (A. C. Schuffelen (14)).

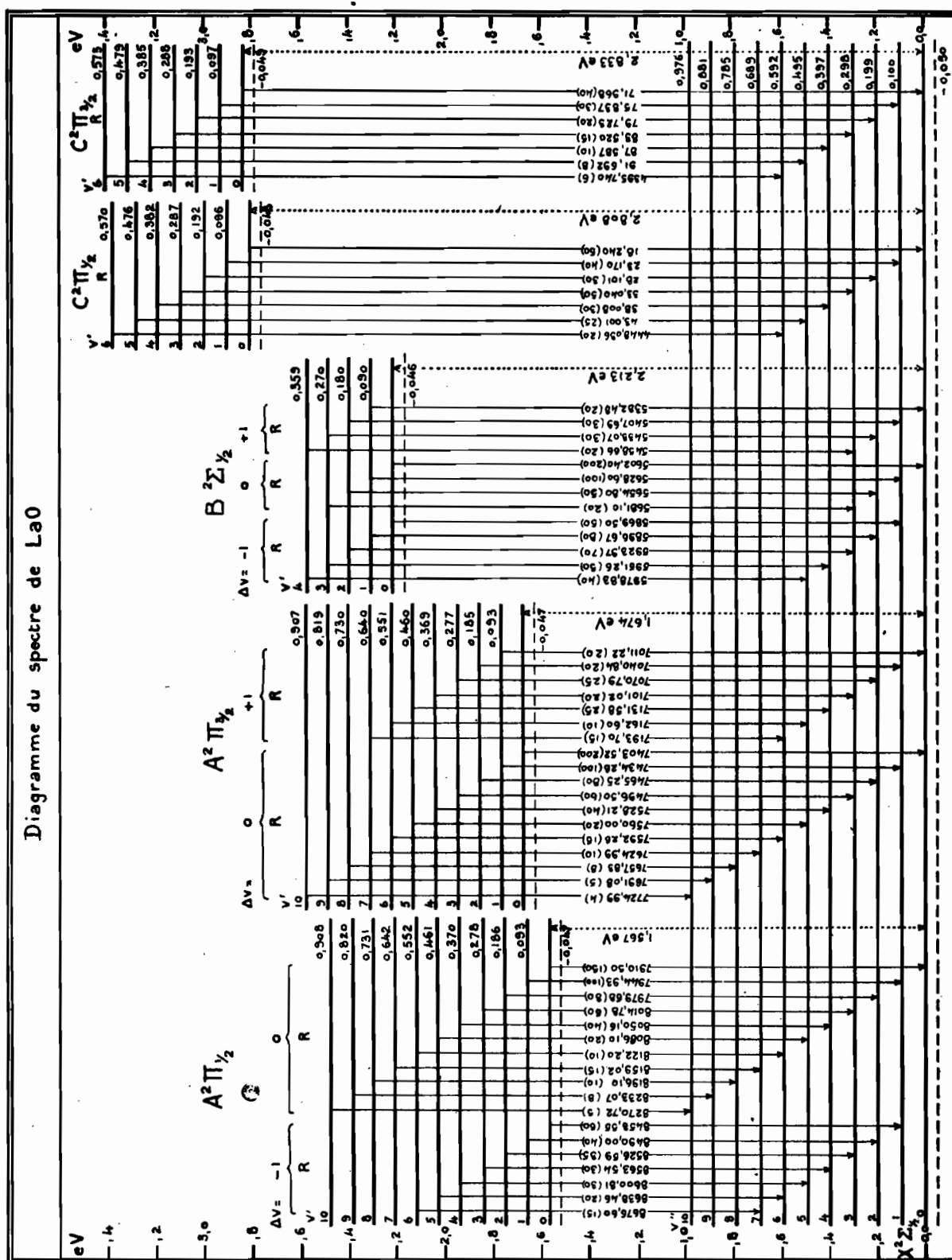


Fig. XIV-33.

## 83. Praséodyme.

De même, nous obtenons un résultat négatif pour Pr, bien que H. Lundegårdh (11) et A. C. Schuffelen (14) le donnent comme excitable dans la flamme (tête de bande de PrO à 5 705,0 Å).

L'énergie de dissociation de PrO est inconnue.

## 84. Néodyme.

Les sels de Nd fournissent une émission complexe dans le rouge et l'infra-rouge, entre 5 950 et 8 700 Å (limite de sensibilité de nos plaques vers les grandes longueurs d'onde). Elle a été étudiée (mais dans un but non analytique) dans le domaine 6 750-4 630 Å par G. Piccardi (43), qui utilisait comme source d'excitation le dard de la flamme oxyhydrique. Entre 6 750 et 5 950 Å, les bandes les plus caractéristiques, dégradées vers les grandes longueurs d'onde, ont leurs têtes de bande situées à 6 650, 6 620, 6 600, 6 580, 6 440, 6 425, 6 411 et 5 975 Å ; une bande dégradée vers les petites longueurs d'onde se situe à 6 003 Å. Parmi toutes les têtes de bande dont G. Piccardi (43) donne la longueur d'onde, il n'est pas impossible que certaines soient des raies atomiques de Nd (atome neutre).

Les bandes véritables sont attribuées à NdO. Mais, en plus des bandes indiquées par G. Piccardi, nous obtenons, entre 6 750 et 7 300 Å environ, un groupe de bandes plus intenses que les précédentes, suivies, dans le proche infra-rouge, de bandes ou de raies plus faibles. Il ne semble pas que ces bandes aient été rapportées antérieurement. La faible valeur de la dispersion de notre spectrographie dans cette région, ne nous a pas permis d'en faire l'étude (et d'ailleurs ce n'était pas notre but). Nous tenons simplement à signaler aux physiciens spectroscopistes qu'il y aurait certainement intérêt à étudier l'émission de Nd (ou de NdO) dans le proche infra-rouge. Aucune analyse des bandes de NdO ou des raies (éventuelles) de Nd n'étant terminée à l'heure actuelle, il est impossible de calculer les énergies d'excitation mises en jeu. De même, l'énergie de dissociation de NdO est inconnue.

## 85. Samarium.

Les sels de Sm donnent lieu à une émission intense entre 5 820 et 6 800 Å environ, suivie d'une émission plus faible se prolongeant dans l'infra-rouge jusqu'aux environs de 8 500 Å. Piccardi (44) l'a étudiée en flamme oxyhydrique et a observé 200 bandes étroites environ entre 6 760 et 4 400 Å ; dans le domaine 6 350-6 600 Å, les têtes des bandes les plus intenses, dégradées vers les grandes longueurs d'onde, sont situées à 6 570, 6 557, 6 533 et 6 511 Å. Elles sont attribuées à SmO, par analogie avec les autres terres rares. Comme pour Nd, un certain nombre de ces bandes étroites pourrait être des raies atomiques de

Sm. De même, il est impossible, à l'heure actuelle, de calculer les énergies d'excitation mises en jeu, ni de connaître l'énergie de dissociation de SmO.

## BIBLIOGRAPHIE

## Ouvrages.

1. BACHER (R. F.), GOUDSMIT (S.). — Atomic Energy States, as derived from the analyses of optical spectra. McGraw-Hill Book Company, Inc., New-York, and London, 1932.
2. BARROW (R. F.), CAUNT (A. D.), DOWNIE (A. R.), HERMAN (R.), HULDT (E.), MCKELLAR (A.), MIESCHER (E.), ROSEN (B.), WIELAND (K.). — Données spectroscopiques concernant les molécules diatomiques. Table de constantes sélectionnées, n° 4. Hermann et C<sup>ie</sup>, Paris, 1951.
3. BRODE (W. R.). — Chemical spectroscopy. John Wiley and Sons, New-York, Chapman and Hall, London, 1943.
4. GATTERER (A.), JUNKES (J.), FROHL (V.). — Spektren der seltenen Erden. Vatican City, 347 p., 1945.
5. GAYDON (A. G.). — Dissociation energies and spectra of diatomic molecules. Chapman and Hall, London, 239 p., 1947.  
Errata : *Nature*, G. B., **161**, 731 (8 mai 1948).
6. GROTRIAN (W.). — Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen, mit ein, zwei und drei Valenzelektronen (Zweiter Teil). Julius Springer, Berlin, 1928.
- 6a. GUINIER (G.). — Éléments de physique théorique moderne, t. 2. Bordas, Paris, 1950.
7. HARRISON (G. R.). — Wavelength tables with intensities in arc, spark or discharge tube. Massachusetts Institute of Technology. John Wiley and Sons, Inc., New-York ; Chapman and Hall, London, 1948.
8. HERZBERG (G.). — Molecular spectra and molecular structure. I. Diatomic molecules. D. Van Nostrand Co, Inc., New-York, 2<sup>e</sup> éd., 1950.
9. JEVONS (W.). — Report on band-spectra of diatomic molecules. Physical Society University Press, Cambridge, 1932.
10. KAYSER (H.). — Tabelle der Schwingungszahlen. Edwards Brothers, Inc. Ann. Arbor, Mich., U. S. A., 1944.
11. LUNDEGÅRDH (H.). — Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. Zweiter Teil G. Fisher, Iena, 124 p., 1934.
12. MOORE (C. E.). — Atomic Energy Levels. National Bureau of Standards Circular 467. U. S. Government Printing Office, Washington, D. C. ; Part I : 1949.
13. PEARSE (R. W. B.), GAYDON (A. G.). — The identification of molecular spectra. Chapman and Hall Ltd, London, 2<sup>e</sup> éd., 1950.
14. SCHUFFELEN (A. C.). — Thèse : De quantitative Analyse met vlamspectra en hare nauwkeurigheid. Université d'Utrecht, Ed. Veenman, Wageningen, 1940.

## Articles.

15. ALEKSEVA (V. G.), MANDELSHTAM (S. L.). — *Zh. eksper. teor. Fiz. S. S. S. R.*, **17**, n° 8, 759-763 (1947).
16. ALMKVIST (G.), LAGERQVIST (A.). — *Ark. f. Fys., Sveridge*, **4**, n° 6, 477-494 (1950).
17. BARROW (R. F.), CRAWFORD (D. V.). — *Proc. phys. Soc., G. B.*, **57**, 12-15 (1945).
18. CATALAN (M. A.), DE MADARIAGA (P.). — *An. Soc. esp. Fis. Quim.*, **31**, 707-734 (novembre 1933).
19. CATALAN (M. A.), RIQUERME (O. G.). — *An. Soc. esp. Fis. Quim.*, Sér. A, **47**, n° 7-8, 173-180 (1951).
20. CATALAN (M. A.), SANCHE (P. M.). — *An. Soc. esp. Fis. Quim.*, **29**, 327-366 (juin 1931).
21. CONNELLY (F. C.). — *Proc. phys. Soc. London*, **45**, 780-791 (1933).

22. GATTERER (A.). — *Ric. spettroscop. Ital.*, **1**, 153-170 (1942).
23. GATTERER (A.), PICCARDI (G.), VINCENZI (F.). — *Ric. spettroscop. Ital.*, **1**, 181-200 (1942).
24. GHOSH (C.). — *Zeits. f. Phys., Deutsch.*, **78**, 521-526 (1932).
25. GIESELER (H.), GROTRIAN (W.). — *Zeits. f. Phys., Deutsch.*, **39**, 377-390 (1926).
26. HARRISON (G. R.), McNALLY (J. R. jr). — *Phys. Rev. U. S. A.*, **58**, n° 8, 703-708 (15 octobre 1940).
27. HULDT (L.), LAGERQVIST (A.). — *Ark. f. Fys., Sveridge*, **2**, n° 4, 333-336 (1950).
28. HULTIN (M.), LAGERQVIST (A.). — *Ark. f. Fys., Sveridge*, **2**, n° 6, 471-507 (1951).
29. JOHNSON (L. W.), JOHNSON (R. C.). — *Proc. r. Soc., Sér. A, G. B.*, **133**, 207-219 (1931).
30. LAGERQVIST (A.), LINDE (E.), BARROW (R. F.). — *Proc. phys. Soc., Sér. A, G. B.*, **63**, n° 370, 1132-1155 (1<sup>er</sup> octobre 1950).
31. LAPORTE (O.). — *Zeits. f. Phys. Deutsch.*, **23**, 135-175 (1924) ; **26**, 1-22 (1924).
32. LEJEUNE (J. M.). — *Bull. Soc. r. Liège*, **14**, n° 6-7, 318-322 (1945).
- 32a. McNALLY (J. R. jr), HARRISON (G. R.). — *J. opt. Soc. Amer.*, **35**, n° 9, 584-596 (1951).
33. MAHANTI (P. C.). — *Phys. Rev., U. S. A.*, **42**, 601-621 (1932).
34. MAHANTI (P. C.). — *Proc. phys. Soc., G. B.*, **46**, 51-61 (1934).
35. MEGGERS (W. F.). — *J. Res. nation. Bur. Stand., U. S. A.*, **24**, 153-172 (1940).
36. MEGGERS (W. F.). — *J. opt. Soc. Amer.*, **36**, n° 8, 431-448 (août 1946).
37. MEGGERS (W. F.), WHEELER (J. A.). — *Bur. Stand. J. Res., U. S. A.*, **6**, 239-275 (1931).
38. MOLNAR (J. P.), HITCHCOCK (W. J.). — *J. opt. Soc. Amer.*, **30**, 523-535 (1940).
39. PASCHEN (F.). — *Ann. der Phys. Deutsch.*, **12**, 709-715 (1932).
40. PASCHEN (F.). — *Ann. der Phys. Deutsch.*, **32**, 148-154 (1938).
41. PASCHEN (F.), KRUGER (G.). — *Ann. der Phys. Deutsch.*, **7**, 1-8 (1930).
42. PICCARDI (G.). — *Gazz. chim. Ital.*, **63**, 887-892 (1933).
43. PICCARDI (G.). — *Rendic. Accad. Linc., Ital.*, **21**, 584-588 (1935).
44. PICCARDI (G.). — *Rendic. Accad. Linc., Ital.*, **21**, 589-593 (1935).
45. PICCARDI (G.). — *Rendic. Accad. Linc., Ital.*, **23**, 358-361 (1936).
46. PICCARDI (G.). — *Atti Accad. Lincei Rend. Cl. sci. fis. mat. nat.*, **25**, 730-733 (1937).
47. PICCARDI (G.). — *Spectrochimica Acta*, **1**, 249-260 (1939).
48. PICCARDI (G.). — *Spectrochimica Acta*, **1**, 533-547 (1941).
49. RUSSEL (H. N.). — *Phys. Rev., U. S. A.*, **34**, 821-857 (1929).
- 49a. RUSSEL (H. N.), MEGGERS (W. F.). — *Bur. Stand. Sci. Papers, U. S. A.*, **22**, 329-373 (1927).
50. RUSSEL (H. N.), KING (R. B.), MOORE (C. E.). — *Phys. Rev., U. S. A.*, **58**, n° 5, 406-436 (1<sup>er</sup> septembre 1940).
51. RUSSEL (H. N.), MOORE (C. E.), WEEKS (D. W.). — *Trans. Amer. phys. Soc.*, **34**, part II, 111-207 (1944).
52. SEN GUPTA (A. K.). — *Zeits. f. Phys., Deutsch.*, **91**, 471-474 (1934).
53. SHENSTONE (A. G.). — *Phys. Rev., U. S. A.*, **36**, 669-678 (1930).
54. SOMMER (L. A.). — *Zeits. f. Phys. Deutsch.*, **37**, 1-34 (1926).
55. SOMMER (L. A.). — *Zeits. f. Phys., Deutsch.*, **45**, 147-193 (1927).
56. VERHAEGHE (J.). — *Wis.-Natuurk. Tijdschr.*, **7**, 224-233 (1935).
57. WATSON (W. W.). — *Phys. Rev., U. S. A.*, **53**, 639-642 (1938).
58. WATSON (W. W.), MEGGERS (W. F.). — *J. Res. nation. Bur. Stand., U. S. A.*, **20**, 125-128 (1938).
59. MEGGERS (W. F.), MURPHY (R. J.). — *J. Res. nation. Bur. Stand., U. S. A.*, **48**, 334-344 (1952).
60. HULDT (L.), LAGERQVIST (A.). — *Ark. f. Fys., Sveridge*, **3**, n° 32, 525-531 (1951).

## CHAPITRE XV

# L'EXCITATION DES ÉLÉMENTS DANS LA FLAMME

### 1. L'ÉQUILIBRE THERMIQUE ET LA NOTION DE TEMPÉRATURE

Dans ce dernier chapitre, nous allons essayer de préciser quantitativement les phénomènes dont la flamme est le siège, quand elle est alimentée en un sel métallique. Ce sujet, à lui seul, pourrait constituer la matière d'un ouvrage complet ; aussi serons-nous obligés de nous en tenir aux grandes lignes et de ne mentionner que l'essentiel, ainsi que les nombreux problèmes qui restent encore à résoudre.

Auparavant, il nous faut revenir sur une notion importante qui est celle de l'équilibre thermique. On peut définir l'équilibre thermique comme étant l'état d'un système isolé thermiquement du reste de l'Univers et laissé à lui-même suffisamment longtemps : on aboutit alors à un état stationnaire où tous les éléments du système reçoivent autant d'énergie des autres qu'ils leur en cèdent pendant le même temps ; la température de chaque élément reste constante au cours du temps, et cette température, constante dans le temps, est la même en tous les points du système ; on l'appelle la température du système.

Dans le cas où le système considéré est constitué par un gaz (atomique ou moléculaire), les lois de l'équilibre thermique sont les suivantes :

a) Les molécules sont animées de toutes les vitesses de translation possibles de 0 à l'infini, et leur répartition suivant l'énergie de translation  $E = mv^2/2$  se fait suivant la formule XI-14 que nous retranscrivons :

$$dN = N \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{E}{kT}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot d\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{XV-1})$$

où  $N$  est le nombre total de particules, et  $e$  la base des logarithmes népériens ( $= 2,718$ ). La fig. XV-1 représente la variation de  $dN/Nd(E/kT)$  avec  $E/kT$ .

Si on a affaire à un mélange de gaz en équilibre thermique, cette formule est valable pour chaque constituant du mélange,  $N$  désignant alors le nombre total de molécules du constituant considéré ;  $T$  est le même pour tous les constituants.

b) Si le gaz est formé de molécules biatomiques, celles-ci possèdent une énergie de rotation  $E_K$  (Cf. Chap. XII, § 42), et une énergie de vibration  $E_v$  (Cf. Chap. XII, § 43). Leurs répartitions suivant ces deux types d'énergie se font suivant les lois :

$$N_K = N \cdot \frac{(2K+1)e^{-\frac{E_K}{kT}}}{\sum_{K=0}^{\infty} (2K+1)e^{-\frac{E_K}{kT}}} \quad (\text{XV-2})$$

pour l'énergie de rotation ( $K$  désigne le nombre quantique de rotation), et :

$$N_v = N \cdot \frac{e^{-\frac{E_v - E_0}{kT}}}{\sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{E_v - E_0}{kT}}} \quad (\text{XV-3})$$

pour l'énergie de vibration ( $v$  désigne le nombre quantique de vibration).

c) Si le gaz est formé d'atomes, ceux-ci peuvent être portés à des niveaux d'excitation  $E_i$  (en prenant l'éner.

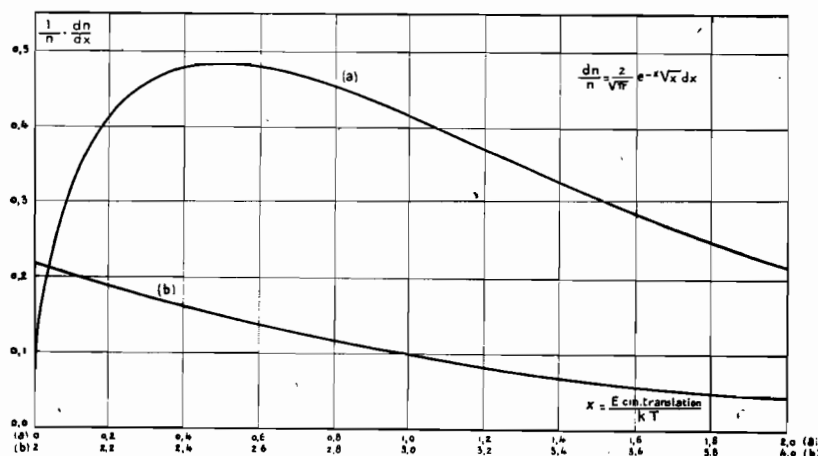


FIG. XV-1. — Répartition de Maxwell-Boltzmann de l'énergie de translation.

gie de l'état fondamental comme origine des énergies) ; leur répartition suivant ces états s'effectue suivant la loi :

$$N_i = N \cdot \frac{g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}} \quad (\text{XV-4})$$

où  $g_i$  désigne le poids statistique de l'état d'énergie  $E_i$  (voir § 34). Cette répartition est valable pour des molécules excitées.

d) Dans une assemblée d'atomes, certains peuvent être ionisés. Le nombre  $N'$  d'atomes ionisés est :

$$N' = N \cdot e^{-\frac{\chi}{kT}} \quad (\text{XV-5})$$

où  $\chi$  est l'énergie d'ionisation de l'atome, et  $N$  le nombre d'atomes non ionisés.

Toutes ces lois dérivant de la statistique classique de Boltzmann, on les appelle : lois de répartition de Boltzmann.

Si le système gazeux en équilibre thermique est un mélange de molécules et d'atomes portés à divers niveaux d'excitation ou d'ionisation, toutes les formules précédentes sont valables, et avec la même valeur de  $T$ . Cette constance de  $T$  dans ces divers phénomènes constitue une des manifestations pratiques de l'équilibre thermique, qui permet de voir s'il est réalisé ou non. En effet par exemple, en comparant l'intensité des raies d'un élément, on peut calculer la population relative des divers niveaux excités ; on considère alors  $T$  comme une quantité inconnue : s'il est possible d'en déterminer une valeur qui permette aux populations mesurées de vérifier la relation XV-4, cette valeur représente la température d'excitation électronique des atomes. A l'aide des autres formules et par des mesures et des calculs analogues, on définit, quand cela est possible, une température d'ionisation, une température de vibration et une température de rotation ; la définition d'une température de translation à l'aide de XV-1 est plus difficile à obtenir, car il n'est pas simple de mesurer la répartition des vitesses de translation ; on y arrive cependant par des mesures indirectes (mesure de la largeur des raies spectrales, à une pression suffisamment faible, par exemple).

Quand on a pu définir ces températures, ou un certain nombre d'entre

elles, pour un même système et qu'on a trouvé partout la même valeur (aux erreurs de mesure près), on est assuré que l'équilibre thermique est réalisé dans ce système, et que l'excitation ou l'ionisation des molécules ou des atomes est d'origine purement thermique.

La réalisation de l'équilibre thermique provient des chocs incessants des atomes et des molécules entre eux. Ce sont ces chocs qui provoquent l'égalisation des températures et les répartition des formules XV-1 à 5. Nous sommes particulièrement intéressés par l'excitation des atomes et des molécules, pour expliquer les spectres observés. Si leur rayonnement est d'origine purement thermique, il faut qu'un choc apporte suffisamment d'énergie à l'atome (ou à la molécule) pour lui permettre d'atteindre un niveau stable, d'où il retournera à un niveau inférieur par émission d'un photon. Nous avons représenté en trait plein dans la fig. XV-2 une courbe générale qui permet de trouver la proportion d'atomes (ou de molécules) d'une espèce déterminée dont l'énergie de translation est supérieure à une valeur donnée  $E$  ;

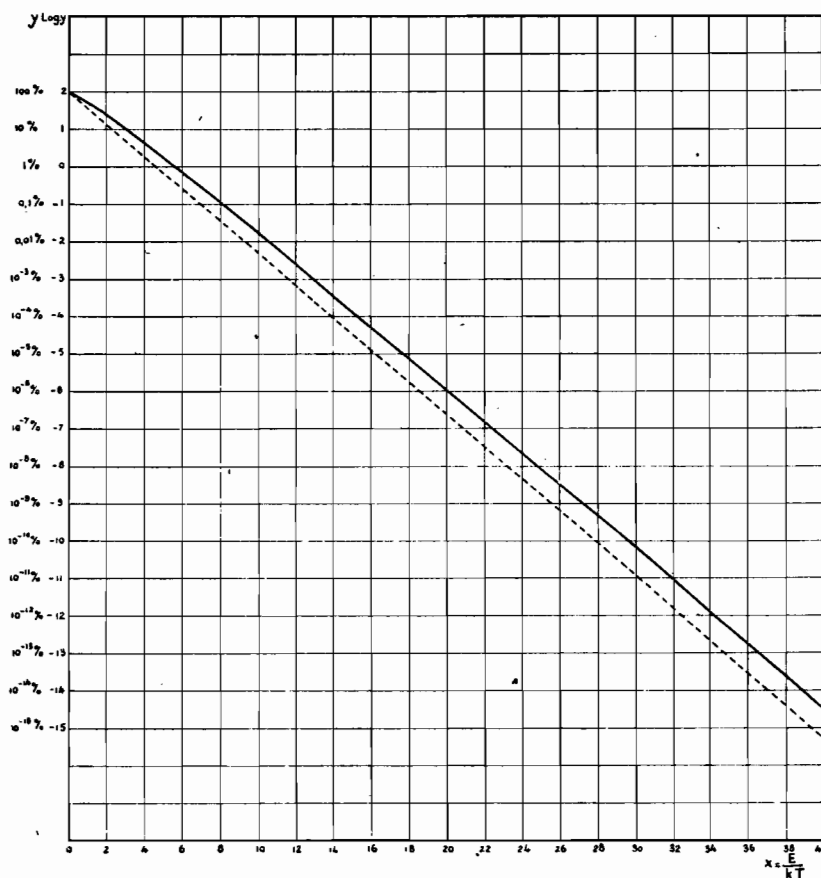


FIG. XV-2. — Proportion de molécules ou d'atomes ayant une énergie de translation supérieure à une valeur donnée.

(Le trait en pointillé correspond à l'énergie de vibration d'une molécule biatomique).

elle est représentée analytiquement par la fonction :

$$y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{E}{kT}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} d\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{XV-6})$$

La fig. XV-3 représente explicitement la même quantité pour les températures de 1 000, 2 000 et 3 000°K. On en a déduit les valeurs du tableau XV-1.

On voit, ce qui est déjà évident sur la formule (XV-4), qu'il sera d'autant plus difficile d'exciter un atome (ou une molécule) à un certain niveau que celui-ci sera plus élevé au-dessus du fondamental, car le nombre de particules susceptible de fournir l'énergie suffisante par choc décroît très rapidement quand  $E$  augmente. C'est ce phénomène d'ailleurs qui explique la présence des exponentielles dans les relations XV-1 à 5.

A. C. Schuffelen (8) ayant fait des calculs analogues, mais avec la fonction :

$$y' = \int_0^{\infty} e^{-\frac{E}{kT}} d\left(\frac{E}{kT}\right)$$

(fonction relative à l'énergie de vibration supposée non quantifiée) au lieu de (XV-6), nous avons indiqué en pointillé, pour comparaison, les valeurs ainsi obtenues (fig. XV-2 et 3).

En réalité le problème est plus complexe. D'une part, la particule heurtée n'est pas au repos initialement, et pendant le choc, l'autre particule ne cède pas nécessairement toute son énergie cinétique ; il

TABEAU XV-1

| E (eV) | y (o/o)               |                      |
|--------|-----------------------|----------------------|
|        | 2 000°K               | 3 000°K              |
| 1      | $8,9 \cdot 10^{-2}$   | 5,6                  |
| 2      | $3,55 \cdot 10^{-3}$  | 0,14                 |
| 3      | $1,26 \cdot 10^{-5}$  | $3,5 \cdot 10^{-3}$  |
| 4      | $4,3 \cdot 10^{-8}$   | $8,3 \cdot 10^{-5}$  |
| 5      | $1,4 \cdot 10^{-10}$  | $2,0 \cdot 10^{-6}$  |
| 6      | $5,1 \cdot 10^{-13}$  | $4,7 \cdot 10^{-8}$  |
| 7      | $1,26 \cdot 10^{-15}$ | $1,0 \cdot 10^{-9}$  |
| 8      |                       | $2,5 \cdot 10^{-11}$ |
| 9      |                       | $5,3 \cdot 10^{-13}$ |
| 10     |                       | $1,1 \cdot 10^{-14}$ |

faut donc faire intervenir la vitesse relative des deux particules avant et après le choc. D'autre part, si la particule heurtante est une molécule, celle-ci peut céder aussi tout ou partie de son énergie de rotation et de vibration. Nous ne pouvons entrer dans le détail des calculs qui sont assez compliqués, d'autant plus que, dans la flamme, nous avons affaire à un mélange complexe de gaz. On trouvera une théorie simple des chocs dans les ouvrages de Bloch (1) ou de Fowler et Guggenheim (4), et une théorie approfondie dans le traité de Fowler (3). Nous avons simplement voulu donner une idée du rôle essentiel des chocs dans l'excitation thermique des atomes et des molécules.

## 2. DISCUSSION DE L'EXISTENCE DE L'ÉQUILIBRE THERMIQUE DANS LES FLAMMES ACÉTYLÉNIQUES

### 21. Généralités.

Dans quelle mesure les considérations précédentes peuvent-elles s'appliquer à la flamme ? En principe, elles ne sont valables que pour un système isolé. Le cas de la flamme est évidemment différent, puisqu'elle est le siège d'un dégagement continu d'énergie par la réaction de combustion au niveau du dard, et d'un départ continu par rayonnement et dispersion des gaz chauds dans l'atmosphère.

Nous prendrons maintenant les équations XV-1 à 5 comme définition de l'équilibre thermique : si les popu-

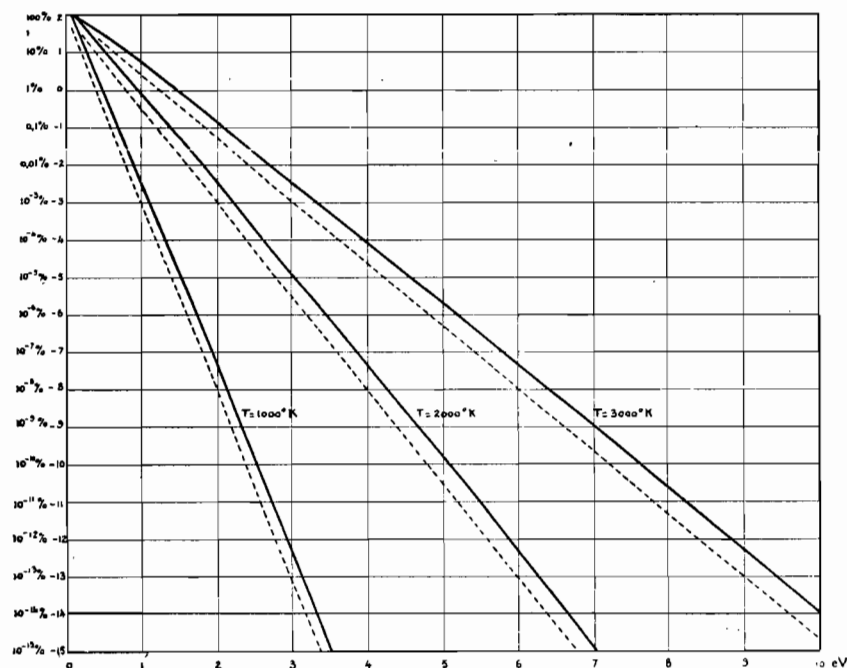


FIG. XV-3. — Proportion de molécules ou d'atomes ayant une énergie de translation supérieure à une valeur donnée, à 1 000, 2 000 et 3 000°K.

(Le trait en pointillé correspond à l'énergie de vibration d'une molécule biatomique).

lations mesurées dans les divers niveaux vérifient ces équations avec la même valeur de  $T$ , nous dirons que la flamme est le siège d'un équilibre thermique à cette température (absolue)  $T$ .

Examinons d'abord si les gaz restent suffisamment longtemps dans la flamme pour que les chocs puissent réaliser les distributions correspondant à l'équilibre thermique. On a étudié (7, 17, 18, 25, 27, 37, 38) le nombre de chocs nécessaire à la réalisation de cet équilibre après une perturbation considérable de l'état thermodynamique. Les résultats approximatifs sont les suivants :

| Degré de liberté | Excitation       |                 |                 |                         |                 |
|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|
|                  | Trans-<br>lation | Rota-<br>tion   | Vibra-<br>tion  | et<br>disso-<br>ciation | Ioni-<br>sation |
| Nombre de chocs. | 10               | 10 <sup>3</sup> | 10 <sup>5</sup> | 10 <sup>7</sup>         | 10 <sup>9</sup> |

Le nombre moyen de chocs par seconde subis par une molécule se déplaçant à la vitesse  $v$  dans un gaz en équilibre thermique, est :

$$\nu = \sqrt{2} n \pi \sigma^2 v \quad (\text{XV-7})$$

$n$  étant le nombre de molécules par cm<sup>3</sup> et  $\sigma$  leur diamètre.

Dans la flamme air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, la majeure partie des gaz étant de l'azote (H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ont d'ailleurs des constantes moléculaires voisines), en prenant :

$$\sigma = 4.10^{-8} \text{ cm},$$

$$v = 1350 \text{ m/sec},$$

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{1,013.10^6}{1,38.10^{-16}.2400} = 3,0.10^{18} \text{ mol./cm}^3$$

nous obtenons :

$$\nu = 2,6.10^9 \text{ chocs/sec}$$

sous la pression atmosphérique (= 1,013.10<sup>5</sup> baryes) et à  $T = 2400^\circ\text{K}$ . La vitesse d'écoulement des gaz étant de l'ordre de 10 m/sec, compte tenu de l'accroissement de vitesse due à la combustion, à 1 cm au-dessus du dard, une molécule a subi en moyenne 2,6.10<sup>6</sup> chocs. Ce nombre est largement suffisant pour assurer la répartition d'équilibre des énergies de translation, de rotation et de vibration ; il est de l'ordre de grandeur de celui nécessaire pour assurer celle des énergies de dissociation et d'excitation ; il semble bien faible pour l'ionisation. Cependant il faut remarquer que ces chiffres ne sont que de grossières approximations qui n'ont pas la prétention de donner autre chose que des ordres de grandeur, et qu'il y a pétition de principe dans l'emploi de la formule XV-7, car elle suppose l'équilibre thermique réalisé. (On peut l'employer ici parce que nous ne cherchons que l'ordre de grandeur et parce que la répartition exacte des vitesses de translation ne modifie que fort peu le coefficient numérique).

Nous concluons qu'on ne peut être assuré *a priori* que l'équilibre thermique soit complètement réalisé dans le panache (il ne l'est certainement pas dans le

dard, où se produit le dégagement d'énergie), et ce sera le résultat des mesures de température qui pourra nous fixer sur ce point, important pour l'établissement d'une théorie correcte de l'émission lumineuse des atomes et des molécules dans la flamme.

Remarquons que la méthode de renversement décrite au Chap. I, § 61, appliquée à une flamme chargée d'un sel métallique (et à une raie de résonance du métal), mesure la température d'excitation électronique du métal.

## 22. Flamme acétylène-air.

On sait depuis longtemps (Kohn (28) par exemple) que la formule de Boltzmann est applicable dans le panache : il y a donc équilibre thermique. C'est ce qui ressort encore du tableau XV-2 où nous avons rassemblé les résultats des mesures spectroscopiques les plus récentes des températures dans le panache et dans le dard, pour un mélange de composition stoechiométrique, brûlant sous la pression atmosphérique.

On constate que les températures mesurées dans le panache ne sont pas sensiblement différentes de la température théorique, à la précision des mesures. On remarque, en particulier, l'identité remarquable entre les températures de renversement de Li, Na, K et Tl, mesurées dans le panache par Alekseeva et Mandelsham (11) et la température calculée thermochimiquement par Gaydon et Wolfhard (19). La valeur fournie par les raies de Sn, déduite des populations relatives d'un certain nombre de niveaux excités, semble un peu aberrante, mais les raies de Sn dans le panache sont extrêmement faibles (Cf. Chap. XII, § 61) et la température que l'on peut déduire de la mesure de leur intensité est nécessairement entachée d'une grande imprécision. On peut donc conclure que le panache est le siège d'un équilibre thermique entre les énergies de rotation, de vibration et d'excitation électronique, et *a fortiori*, de translation, bien que cette dernière mesure n'ait pas été faite. On ne peut rien conclure pour l'énergie d'ionisation, pour laquelle les résultats expérimentaux manquent.

Le calcul thermochimique de la température de la flamme suppose que les produits de la combustion sont en équilibre chimique avec leurs produits de dissociation. L'identité des températures mesurées avec la température calculée montre que cet équilibre est réalisé. En plus de l'équilibre thermique, il y a donc équilibre chimique dans le panache.

Il n'en est évidemment pas de même dans le dard, où les molécules OH (dans l'état excité A<sup>2</sup>Σ) ont une température de rotation exceptionnellement élevée ; la température de rotation des molécules C<sub>2</sub> à l'état excité A<sup>3</sup>Π, et la température d'excitation électronique de l'état γ<sup>5</sup>D<sup>0</sup> de Fe sont nettement supérieures à la température maximum théorique, tandis que les températures d'excitation électronique de Li, Na et K sont inférieures.

TABLEAU XV-2

Tableau des températures déterminées spectroscopiquement dans le panache  
et dans le dard de la flamme air-acétylène.

| Méthode de détermination                                                               | Résultats (°K)                                                                   |                          | Références          |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------|
|                                                                                        | Panache                                                                          | Dard                     |                     |
| Calcul thermochimique . . . . .                                                        | 2 520                                                                            |                          | (19, 20)            |
| Rotation OH ( $A^2\Sigma$ ) . . . . .                                                  | 2 600                                                                            | 5 600<br>5 700           | (49)<br>(19, 20)    |
| Rotation $C_2$ ( $A^3\Pi$ ) . . . . .                                                  |                                                                                  | 3 370<br>3 400 $\pm$ 300 | (49)<br>(22)        |
| Excitation Li ( $2^2P^0$ ) (renversement de la raie<br>$\lambda$ 6 707 Å) . . . . .    | 2 475 <sup>*</sup><br>2 510 $\pm$ 10                                             | 2 270 $\pm$ 20           | (49)<br>(11)        |
| Excitation Na ( $3^2P^0$ ) (renversement du doublet<br>$\lambda$ 5 890/96 Å) . . . . . | 2 510 $\pm$ 20<br>2 360 $\pm$ 40 <sup>(1)</sup><br>2 400 $\pm$ 40 <sup>(1)</sup> | 1 860 $\pm$ 30           | (11)<br>(6)<br>(26) |
| Excitation K ( $5^2P^0$ ) (renversement du doublet<br>$\lambda$ 4 044/47 Å) . . . . .  | 2 530 $\pm$ 10                                                                   | 2 110 $\pm$ 20           | (11)                |
| Excitation Tl ( $7^2S$ ) (renversement de la raie<br>$\lambda$ 5 350 Å) . . . . .      | 2 530 $\pm$ 20                                                                   | 2 520 $\pm$ 20           | (11)                |
| Excitation Sn ( $\lambda$ 2 840-2 850-2 863-3 009-3 175-<br>3 262 Å) . . . . .         | $\sim$ 3 000                                                                     | $\sim$ 5 000             | (11)                |
| Excitation Fe ( $g^5D^0$ ) (renversement de la raie<br>$\lambda$ 3 020 Å) . . . . .    |                                                                                  | $\geq$ 2 990             | (23)                |
| (1) Flamme réductrice.                                                                 |                                                                                  |                          |                     |

### 23. Flamme oxy-acétylénique.

Les résultats pour cette flamme sont un peu différents. Le tableau XV-3 montre que, dans le panache, si la température de rotation de  $C_2(A^3\Pi)$  est voisine de la température maximum théorique, la température de rotation des molécules OH excitées est nettement plus faible, tandis que leur température de vibration est plus élevée. Shuler (39, 40) qui a fait cette dernière mesure, a étudié en détail les diverses causes d'erreur dans les mesures et les calculs et conclut que cette différence de température est significative : il y a équilibre thermique entre les divers niveaux de rotation de l'état excité  $A^2\Sigma$  avec une température de 3 000°K, équilibre thermique entre les divers niveaux de vibration de ce même état excité, à 3 750°K, mais il n'y a pas équilibre thermique entre les degrés de liberté de rotation et de vibration. Au contraire, les mesures de Benedict, Plyler et Humphreys (16) sur le spectre de vibration-rotation de OH (aux environs de  $\lambda = 1,6 \mu$ ) montrent qu'il y a équi-

libre thermique entre la rotation et la vibration pour ces molécules dans leur état électronique fondamental, mais à une température inférieure à la température théorique. C'est ce que semblent montrer les mesures de Silverman (41) sur la bande  $4,4 \mu$  de  $CO_2$ , mais le rayonnement peut avoir été affaibli par l'absorption par  $CO_2$  présent dans l'air autour de la flamme ; ces mesures ne permettent pas de tirer de conclusion.

Dernièrement Penner (54) a discuté la validité des formules utilisées dans ces déterminations optiques de température. Il a montré que leur emploi n'est permis que si la réabsorption dans la flamme est suffisamment faible, ce qui ne serait pas le cas, par exemple, pour la bande ( $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ ) du système  $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$  de OH dans la flamme oxy-acétylénique. La méthode utilisée par Shuler (méthode d'isointensité sur des raies faibles) semble à l'abri de ces critiques (56). Mais ce dernier point n'est pas encore parfaitement élucidé. D'autres études sont encore nécessaires pour que l'on sache avec certitude si l'inégalité des températures résulte d'une interpré-

TABLEAU XV-3

Tableau des températures déterminées spectroscopiquement dans le panache  
et dans le dard de la flamme oxy-acétylénique.

| Méthode de détermination                                                                          | Résultats (°K)              |                 | Références   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------|--------------|
|                                                                                                   | Panache                     | Dard            |              |
| Calcul thermochimique . . . . .                                                                   | 3 320                       |                 | (19)         |
| Rotation OH ( $A^2\Sigma$ ) . . . . .                                                             | 3 000                       |                 | (2)          |
| » ( $A^2\Sigma$ ) . . . . .                                                                       |                             | 5 700           | (19, 20)     |
| » ( $A^2\Sigma$ ) . . . . .                                                                       |                             | 3 500           | (55)         |
| » ( $X^2\Pi$ ) . . . . .                                                                          | 2 600 $\pm$ 200             |                 | (16)         |
| Vibration OH ( $A^2\Sigma$ ) . . . . .                                                            | 3 750                       |                 | (39, 40)     |
| » ( $A^2\Sigma$ , $v=1$ ) . . . . .                                                               |                             | 2 500           | (55)         |
| » ( $A^2\Sigma$ , $v=2$ ) . . . . .                                                               |                             | 3 000           | (55)         |
| » ( $A^2\Sigma$ , $v=3$ ) . . . . .                                                               |                             | 3 650           | (55)         |
| » ( $X^2\Pi$ ) . . . . .                                                                          | 2 600 $\pm$ 200             |                 | (16)         |
| Rotation $C_2$ ( $A^3H$ ) . . . . .                                                               | 3 350                       | 5 150           | (49)         |
|                                                                                                   |                             | 4 950 $\pm$ 200 | (22)         |
| Rotation CH                                                                                       |                             |                 |              |
| état $B^2\Sigma$ (bande 3 872 Å) . . . . .                                                        |                             | 3 200           | (21)         |
| état $A^2\Delta$ (bande 4 312 Å) . . . . .                                                        |                             | 3 600           | (21)         |
| état $C^2\Sigma$ (bande 3 144 Å) . . . . .                                                        |                             | 3 700           | (21)         |
| Translation CH . . . . .                                                                          |                             | $\sim$ 2 800    | (21)         |
| Comparaison de l'émission de la bande de $CO_2$<br>à 4,4 $\mu$ avec celle du corps noir . . . . . | entre 2 400 et 3 000        |                 | (41)         |
| Excitation Li ( $2^2P^0$ ) (renversement de la raie<br>$\lambda$ 6 707 Å) . . . . .               | $\leq$ 3 400 <sup>(1)</sup> | 1 978           | (52)         |
| Excitation Na ( $3^2P^0$ ) (renversement du doublet<br>$\lambda$ 5 890/96 Å) . . . . .            | 3 410                       | 1 981           | (53)<br>(52) |

(<sup>1</sup>) Cf. fig. I-18.

tation défectueuse des résultats expérimentaux ou si elle est bien l'indication d'une absence d'équilibre thermique (<sup>1</sup>).

Mais cela n'exclut pas pour autant l'emploi de cette flamme en analyse spectrale. L'absence éventuelle d'équilibre thermique signifie simplement que la répartition des atomes et des molécules entre les divers niveaux et types d'énergie ne se fait pas conformément à la loi de Boltzmann, du moins avec la même valeur de  $T$ . La seule chose qui intéresse l'analyse spectrochimique est l'existence d'une répartition définie dont la

forme exacte importe peu, pourvu qu'elle soit reproductible. Les conditions exposées dans la première partie de cet ouvrage en assurent la réalisation. L'ignorance de la répartition d'équilibre dans le panache de cette flamme empêche seulement l'établissement d'une théorie physique quantitative du mécanisme d'émission des raies spectrales des éléments introduits dans la flamme.

Comme pour la flamme air- $C_2H_2$ , le dard de la flamme oxy-acétylénique n'est pas une région d'équilibre thermique, ce qui n'a rien d'étonnant, puisque c'est à ce niveau que s'effectue le dégagement d'énergie. On constate que les divers types de température conduisent tous à des résultats différents : la rotation de OH dans l'état  $A^2\Sigma$  donne la température la plus élevée (5 700°K), puis la rotation de  $C_2$  ( $\sim$  5 000°K) ; les divers niveaux excités de OH et de CH fournissent chacun une température de rotation

(<sup>1</sup>) Il faudrait encore tenir compte du fait que l'émission du rayonnement lumineux peut perturber la population des états excités. Mais Gaydon et Wolfhard (57) ont calculé que, dans une flamme à 2 000°K, colorée par un sel de Na, l'erreur que ce phénomène introduit est comprise entre 3,3 et 1,6°K, c'est-à-dire parfaitement négligeable.

différente, tandis que la température de translation est inférieure à la température théorique.

On trouvera dans les références indiquées dans les deux tableaux XV-2 et 3, une interprétation de ces résultats, interprétation qui fait toujours intervenir un phénomène de « chimiluminescence », c'est-à-dire création d'une molécule ( $C_2$ , CH ou OH) directement excitée au cours de la réaction chimique qui lui donne naissance, en absorbant tout ou partie de l'énergie dégagée. Cependant Gaydon et Wolfhard (22) estiment que, dans le cas de  $C_2$ , il ne peut s'agir d'une « vraie » chimiluminescence, mais que l'excitation des niveaux de rotation de  $C_2$  proviendrait d'un transfert d'énergie par choc avec des molécules très énergétiques, qui seraient, elles, le résultat d'un vrai processus de chimiluminescence.

En plus de ces références, on trouvera dans un article de V. Kondratiev (29) une étude approfondie des preuves de la chimiluminescence dans le dard, et du mécanisme de cette chimiluminescence.

En conclusion des résultats reportés ci-dessus, il n'y a que pour le panache de la flamme air-acétylène que nous soyons assurés qu'il y a équilibre thermique (sauf, peut-être, pour les phénomènes d'ionisation). La théorie et les calculs que nous allons exposer maintenant ne pourront donc s'appliquer qu'à ce cas.

### 3. L'EXCITATION DES ÉLÉMENTS INTRODUITS DANS LA FLAMME

#### 31. Influence de la solution sur la combustion.

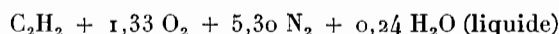
Nous considérons une flamme alimentée en sel métallique à l'aide d'une solution pulvérisée dans le brûleur.

Schuffelen (8) a fait une étude semi-quantitative de l'influence de la solution, en calculant le rapport de la quantité de chaleur nécessaire à vaporiser l'eau de la solution et à la porter à la température de la flamme, à la quantité de chaleur fournie dans le même temps par la combustion de l'acétylène. Ce calcul ne peut être qu'approximatif, car on travaille toujours avec une flamme réductrice (Cf. 24, 33, 34, par ex.), comme nous en verrons la raison par la suite, et le calcul exact de la chaleur fournie par  $C_2H_2$  est délicat. Un calcul grossier montre que, dans les conditions habituelles de travail, la quantité de chaleur demandée par la vaporisation de l'eau n'est pas négligeable (10 o/o environ de la chaleur dégagée par la combustion). Effectivement, nous avons déjà signalé (Chap. I, § 61) que l'introduction du brouillard abaisse la température de la flamme d'environ 15°.

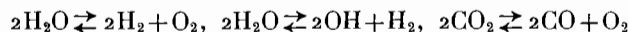
On s'attendrait à un abaissement de température plus considérable. Ceci provient de ce que, dans les calculs précédents, on considère l'eau comme un élément inerte. En réalité, le phénomène est plus complexe, car l'eau pulvérisée dans la flamme participe

aux équilibres entre les divers produits de la combustion. L. Huldt (6) a fait une étude quantitative complète que nous allons exposer en détail, car ce type de calcul doit être fait chaque fois qu'on veut étudier quantitativement les réactions qui se produisent dans le panache (Cf. § 33).

On détermine d'abord es débits relatifs de  $C_2H_2$ , de l'air et de la solution (pour une détermination photométrique du débit de la solution, voir (15)). Les conditions de travail de Huldt lui permettent d'écrire que le mélange introduit dans le brûleur a la composition suivante :



(on constate qu'il n'y a que 50 o/o environ de la quantité d'air nécessaire à la combustion complète). Les produits de la réaction sont :  $N_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  et OH, entre lesquels s'établissent les réactions d'équilibre :



(en négligeant les dissociations de  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  et CO en atomes, cf. fig. 1-21). Cela permet d'écrire 7 relations entre les pressions partielles  $p_{N_2}$ ,  $p_{CO}$ ,  $p_{CO_2}$ ,  $p_{H_2}$ ,  $p_{O_2}$ ,  $p_{H_2O}$  et  $p_{OH}$ . Trois d'entre elles correspondent aux réactions d'équilibre et traduisent la loi d'action de masses :

$$\frac{p_{H_2} \sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O}} = K_1, \quad \frac{p_{OH} \sqrt{p_{H_2}}}{p_{H_2O}} = K_2, \quad \frac{p_{CO} \sqrt{p_{O_2}}}{p_{CO_2}} = K_3$$

trois autres expriment la conservation de la masse de chaque élément (N, O, C, H) :

$$\begin{aligned} \frac{p_{N_2}}{5,30} &= \frac{p_{CO} + 2p_{CO_2} + p_{H_2O} + p_{OH} + 2p_{O_2}}{2 \cdot 1,33 + 0,24} = \frac{p_{CO} + p_{CO_2}}{2} \\ &= \frac{2p_{H_2O} + 2p_{H_2} + p_{OH}}{2 + 2 \cdot 0,24} \end{aligned}$$

la dernière exprime que la réaction a lieu à la pression atmosphérique :

$$p_{N_2} + p_{H_2} + p_{O_2} + p_{CO} + p_{CO_2} + p_{OH} + p_{H_2O} = 1 \text{ atm.}$$

Pour résoudre ce système de 7 équations à 7 inconnues, il faut connaître les valeurs numériques de  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$ , valeurs qui dépendent de la température. Connaissant les lois de variation de ces quantités avec la température, il faudrait calculer les pressions partielles pour toute une série de températures, en déduire la composition du mélange final dans chaque cas, calculer la chaleur dégagée et, d'autre part, la quantité de chaleur nécessaire pour porter les produits de la réaction à cette température. La température réelle est alors celle pour laquelle les deux quantités de chaleur sont égales. Cette méthode serait extrêmement longue et laborieuse.

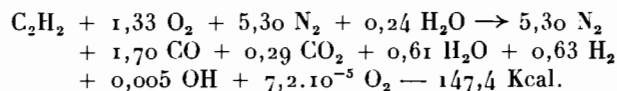
Il est beaucoup plus simple de mesurer directement la température du panache, par une des méthodes

décrites précédemment (Chap. I, § 61). Hultdt obtient la valeur :  $T = 2\,360^\circ\text{K}$ , pour laquelle :

$$K_1 = 3,00 \cdot 10^{-3}, K_2 = 2,44 \cdot 10^{-3}, K_3 = 1,71 \cdot 10^{-2}$$

(les pressions étant exprimées en atm.).

On peut ainsi résoudre le système d'équations. On en déduit que la réaction est la suivante, dans ce cas particulier :



La quantité de chaleur nécessaire pour porter les gaz à  $2\,360^\circ\text{K}$  (en tenant compte de la chaleur de vaporisation de  $0,24 \text{ mol.-g. d'eau liquide}$ ) est de  $144,1 \text{ kcal}$ . La différence de  $3 \text{ kcal}$  correspond à une différence de température de  $40^\circ$  environ, ce qui veut dire que la flamme chargée de solution aurait une température d'environ  $2\,400^\circ\text{K}$  dans des conditions parfaitement adiabatiques. Les pertes thermiques par rayonnement et échauffement de l'air ambiant par convection expliquent facilement cette chute de  $40^\circ$  (qui est d'ailleurs de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure sur la température).

Dans tous ces calculs, on ne tient pas compte de la présence du sel en solution. En effet, les concentrations utilisées en analyse sont faibles (voir le tableau I dans l'Introduction) ; les molécules du sel sont très dispersées, et il n'y a pratiquement pas d'énergie à dépenser pour les faire passer d'un état dispersé dans l'eau à un état dispersé dans les gaz. Un calcul simple montre que, pour une solution à  $10^{-3} \text{ mol.-g./l}$  pulvérisée à raison de  $0,2 \text{ cm}^3/\text{mn}$  dans le brûleur <sup>(1)</sup>, il faut environ  $10^{-3} \text{ cal/mn}$  pour porter les molécules à la température de la flamme. L'influence du sel sur la température de la flamme est donc parfaitement négligeable.

### 32. Étude quantitative du rayonnement émis.

L'énergie rayonnée dans toutes les directions par unité de temps et par unité de volume dans une transition déterminée est égale au produit de l'énergie du photon émis  $h\nu$  par le nombre  $n$  d'atomes par unité de volume qui effectuent la transition pendant l'unité de temps :

$$I = nh\nu. \quad (\text{XV-8})$$

Si  $N$  est le nombre d'atomes par unité de volume, le nombre  $N_n$  d'atomes excités à l'état d'énergie  $E_n$  est donné par la loi de Boltzmann (formule XV-4), puisqu'il y a équilibre thermique. Dans la flamme,  $kT$  est

<sup>(1)</sup> Ne pas confondre le débit dans le pulvérisateur avec le débit dans le brûleur qui est beaucoup plus petit (de l'ordre de 2 à 5 o/o environ) : une grande partie du brouillard se condense dans le récipient de pulvérisation et n'atteint pas le brûleur.

petit devant  $E_n$  (à  $2\,500^\circ\text{K}$ ,  $kT = 0,21 \text{ eV}$  ; à  $3\,500^\circ\text{K}$ ,  $kT = 0,30 \text{ eV}$ ) ; les exponentielles du dénominateur de XV-4 sont pratiquement nulles sauf pour l'état fondamental où le poids statistique est  $g_0$ . La formule XV-4 se réduit pratiquement à :

$$N_n = N \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-(E_n/kT)} \quad (\text{XV-9})$$

où  $g_n$  est le poids statistique de l'état d'énergie  $E_n$  (compté à partir de l'état fondamental de l'atome, pris comme origine des énergies) ;  $E_n$  est donné dans la colonne « énergie d'excitation » des tableaux du Chap. XIV).

Tous ces atomes ne reviennent pas immédiatement à un état inférieur ; l'état d'énergie  $E_n$  a une certaine durée de vie  $\tau$  (de l'ordre de  $10^{-8} \text{ sec}$  pour les transitions « permises » par les règles de sélection). On définit un coefficient  $A_{nm}$  qui est la probabilité pour que, pendant l'unité de temps, un atome excité à l'état  $E_n$  émette spontanément un photon d'énergie  $h\nu$ , qui le ramène à un état inférieur  $E_m$ .  $A_{nm}$  s'appelle le coefficient de probabilité d'Einstein pour la transition spontanée  $E_n \rightarrow E_m$  ; il s'exprime en  $\text{sec}^{-1}$ . Bien que la pression partielle des atomes de métal dans la flamme soit faible, de l'ordre de  $10^{-6} \text{ atm}$  ou moins (voir ci-dessous), le nombre d'atomes par unité de volume est encore grand en valeur absolue : à  $2\,500^\circ\text{K}$ , une pression partielle de 1 barye ( $= 1/(1,013 \cdot 10^5 \text{ atm})$ ) correspond à  $2,9 \cdot 10^{12} \text{ atomes/cm}^3$ . Ce nombre d'atomes est suffisamment grand pour qu'on puisse appliquer la loi des grands nombres et dire que la proportion d'atomes qui effectue la transition considérée pendant l'unité de temps est égale à la probabilité  $A_{nm}$  définie ci-dessus pour cette transition. On obtient donc :

$$n = A_{nm} \cdot N_n = A_{nm} \cdot N \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-(E_n/kT)}.$$

La relation XV-8 peut s'écrire :

$$I = A_{nm} \cdot N \cdot h\nu \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-(E_n/kT)} \quad (\text{XV-10})$$

$I$  est exprimé en  $\text{erg/cm}^3/\text{sec}$ ,  $A_{nm}$  en  $\text{sec}^{-1}$  ainsi que  $\nu$ , et  $N$  est le nombre d'atomes par  $\text{cm}^3$ .

Cette formule suppose essentiellement qu'il n'y a pas de réabsorption. D'après ce que nous avons dit au Chap. XII, § 54, elle s'applique à toutes les raies autres que les raies de résonance ; pour pouvoir l'appliquer à ces dernières, il faut vérifier au préalable qu'on est encore dans la partie rectiligne de la courbe intensité-concentration (fig. VII-10). On peut mettre la relation XV-10 sous une autre forme en introduisant la pression partielle  $p_M$  reliée à  $N$  par la loi des gaz parfaits :

$$p_M = NkT$$

d'où :

$$I = A_{nm} \cdot p_M \cdot \frac{h\nu}{kT} \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-(E_n/kT)} \quad (\text{XV-11})$$

( $p_M$  est exprimé en baryes dans cette formule).

Cette formule, ainsi que XV-10, est à la base de l'analyse spectrale quantitative. Elle montre que l'intensité émise sur une raie est proportionnelle à la pression partielle des atomes du métal dans la flamme, dans les conditions indiquées plus haut. Elle montre aussi que l'émission est d'autant plus intense que l'énergie d'excitation est plus faible, ou que la température de la source est plus grande. Mais elle permet d'aller plus loin et de déterminer la quantité de métal qui se trouve sous forme d'atomes libres dans la

flamme. En effet, dans la partie droite de la formule XV-11 tout est mesurable ou connu sauf  $p_M$  ( $A_{nm}$  se calcule connaissant les niveaux initial et final ; voir Korff et Breit (30), Ladenburg (31)). Il suffit de mesurer l'intensité  $I$  en unités énergétiques pour en déduire  $p_M$ . La mesure absolue de  $I$  se fait par comparaison avec l'émission d'une lampe étalon dont on enregistre le spectre sur la même plaque avec le même temps de pose. Nous renvoyons à l'étude de Huld (6) pour la description de la technique expérimentale.

TABLEAU XV-4

| Elément<br>(1) | Sel introduit<br>(2) | Concentration<br>(mol-g/l)<br>(3) | Raie utilisée<br>(Å)<br>(4) | T (°K)<br>(5) | $p_0 \cdot 10^6$ atm<br>(6) | $p_{totale} \cdot 10^6$ atm<br>(7) | $p_M \cdot 10^6$ atm<br>(8) | $p_{M0} \cdot 10^6$ atm<br>(9) | K. $10^6$ atm<br>(10) | D <sub>M0</sub> (eV) |                       | Références<br>(13) |
|----------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|
|                |                      |                                   |                             |               |                             |                                    |                             |                                |                       | Flamme<br>(11)       | thermo-chimie<br>(12) |                    |
| Mg             | MgCl <sub>2</sub>    | 10 <sup>-4</sup>                  | 2 852                       | 2 400         | 220                         | 83                                 | 1,2                         | 82                             | 3,2                   | 5,2                  |                       | (26)               |
| Ca             | CaCl <sub>2</sub>    | 10 <sup>-3</sup>                  | 4 227                       | 2 400         | 220                         | 0,83                               | 0,071                       | 0,76 (*)                       | 21                    | 6,3 (**)             | 5,9                   | »                  |
| Sr             | SrCl <sub>2</sub>    | 10 <sup>-4</sup>                  | 4 607                       | 2 360         | 21,5                        | 0,651                              | 0,010                       | 0,041                          | 5,2                   | 4,8                  | 4,5                   | (6)                |
| Ba             | BaCl <sub>2</sub>    | 2.10 <sup>-3</sup>                | 5 535                       | 2 360         | 21,5                        | 1,02                               | 0,0083                      | 1,01                           | 0,18                  | 5,5                  | 6,3                   | »                  |
| »              | »                    | 10 <sup>-3</sup>                  | »                           | »             | »                           | 0,51                               | 0,0043                      | 0,51                           |                       |                      |                       |                    |

(\*) Huld et Lagerqvist indiquent 0,83.10<sup>-6</sup> atm pour  $p_{CaO}$ , mais la comparaison avec le résultat relatif à Mg, obtenu dans la même flamme, montre que ce chiffre représente ce que nous appelons  $p_{totale} = p_{Ca} + p_{CaO}$ ; d'où  $p_{CaO} = (0,83 - 0,071) \cdot 10^{-6} = 0,76 \cdot 10^{-6}$  atm.  
 (\*\*) Recalculé à partir des résultats de Huld et Lagerqvist (26) et des mesures de Lagerqvist, Linde et Barrow sur le spectre infrarouge de CaO (référence 30 du Chap. XIV).

TABLEAU XV-5

| Solution<br>(1)                                      | T (°K)<br>(2) | Cs                                 |                                  |                            |      | K                                  |                                  |                                   |
|------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------|------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
|                                                      |               | $p_{totale} \cdot 10^6$ atm<br>(3) | $p_M$ mesurée. $10^6$ atm<br>(4) | $p_M$ calculée. $10^6$ atm |      | $p_{totale} \cdot 10^3$ atm<br>(6) | $p_M$ mesurée. $10^3$ atm<br>(7) | $p_M$ calculée. $10^3$ atm<br>(8) |
|                                                      |               |                                    |                                  | (5)                        | (5') |                                    |                                  |                                   |
| CsCl (10 <sup>-2</sup> mol-g/l).                     | 2 360         | 5,1                                | 5,7                              | 3,7                        | 5,0  |                                    |                                  |                                   |
| CsCl (10 <sup>-2</sup> mol-g/l) + KCl (1,8 mol-g/l)  | »             | 5,1                                | 4,8                              | 2,7                        | 3,7  | 0,92                               | 0,91                             | 0,51                              |
| CsCl (10 <sup>-3</sup> mol-g/l).                     | »             | 0,51                               | 0,66                             | 0,36                       | 0,51 |                                    |                                  |                                   |
| CsCl (10 <sup>-3</sup> mol-g/l) + KCl (1,98 mol-g/l) | »             | 0,51                               | 0,36                             | 0,32                       | 0,36 | 1,01                               | 1,10                             | 0,56                              |

Raies utilisées : Cs 4 555/95 Å (6 <sup>2</sup>S<sub>1/2</sub> — 7 <sup>2</sup>P<sub>1/2, 3/2</sub>)  
 » K 4 641/42 Å (4 <sup>2</sup>S<sub>1/2</sub> — 3 <sup>2</sup>D<sub>3/2, 5/2</sub>) (raies « interdites »).

Huldt (6) et Huldt et Lagerqvist (26) ont appliqué cette méthode à Mg et aux alcalino-terreux. Nous reproduisons leurs résultats dans le tableau XV-4. On constate que, pour Ba pour lequel Huldt a donné les résultats à deux concentrations,  $p_M$  mesuré (colonne 8) est proportionnel à cette concentration, bien que les mesures aient été faites sur la raie de résonance (aux concentrations employées, la réabsorption ne se manifeste donc pas encore). Le fait le plus important à signaler est que  $p_M$  mesuré est très faible (particulièrement pour Ba) devant la pression qu'on pourrait calculer en admettant que le métal est entièrement sous forme d'atomes libres. Cette pression, que nous appellerons pression totale du métal, se calcule en faisant le rapport du nombre de molécules (supposées ne contenir qu'un atome de métal) de sel introduites au nombre de molécules produites par la combustion, pendant le même temps. Dans l'exemple rapporté ci-dessus, qui est tiré du même travail de Huldt, on constate que, pendant que la combustion produit  $5,30 + 1,70 + 0,29 + 0,61 + 0,63 = 8,53$  mol.-g. sous la pression de 1 atm, on a introduit 0,24 mol.-g. d'eau, c'est-à-dire  $0,24 \cdot 18 = 4,32$  cm<sup>3</sup> de solution. Si cette solution contient  $n$  mol.-g. de sel par litre, la pression totale est :

$$p = n \cdot \frac{4,32 \cdot 10^{-3}}{8,53} = n \cdot 0,51 \cdot 10^{-3} \text{ atm.}$$

Les valeurs ainsi obtenues sont inscrites dans la colonne 7. La comparaison des colonnes 7 et 8 oblige à conclure que la plus grande partie du métal n'est pas sous forme d'atomes libres.

Huldt (6) a de même étudié l'émission de Cs seul ou en présence d'un grand excès de K (les deux métaux sont introduits sous forme de chlorures). Ses résultats sont rassemblés dans le tableau XV-5. On constate que, contrairement au cas des alcalino-terreux, K se trouve entièrement sous forme d'atomes libres, ainsi que Cs quand il est seul dans la flamme (la comparaison des chiffres des colonnes 3 et 4 d'une part, 6 et 7 d'autre part, indique la précision à attendre de ces mesures de  $p_M$  et montre que cette précision dépend de l'élément étudié). La présence d'un grand excès de K diminue l'émission de Cs, comme nous l'avons déjà signalé au Chap. IX.

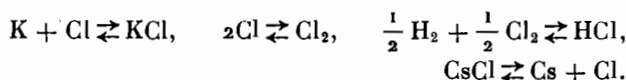
### 33. Réactions dans le panache.

Pour expliquer les résultats précédents, il faut admettre que le métal entre en réaction avec les produits de combustion ou avec l'anion introduit. Les seules études quantitatives actuellement publiées ont trait aux alcalins et aux alcalino-terreux.

**331. Alcalins.** — Nous revenons sur ce qui a été dit au Chap. IX, § 6, pour le préciser. Dans le cas d'un élément alcalin, introduit seul ou en très grande quantité par rapport à d'autres éléments introduits en même temps, les mesures de Huldt (6) sur K et Cs montrent

que la dissociation en atomes est complète. Ce résultat, observé sur les chlorures, est valable pour les autres anions, comme l'indiquent les planches XI-1 et 2, où l'on constate que l'intensité d'une raie quelconque d'un métal est indépendante de l'anion.

Les résultats sont différents quand, à côté de CsCl ou RbCl en faible quantité, on introduit un autre halogénure, KCl par exemple, en grand excès. Huldt essaie d'expliquer ses résultats sur CsCl en admettant l'existence d'un certain nombre d'équilibres :



A partir des constantes de dissociation tirées des tables ( $K_{Cl_2}$ ,  $K_{HCl}$ ) ou calculées ( $K_{CsCl}$ ,  $K_{KCl}$ ) par la formule XV-17, il aboutit aux résultats des colonnes 5 et 8 du tableau XV-5. Les valeurs ainsi calculées sont très loin de la réalité, surtout en ce qui concerne le potassium. Mais le calcul des constantes de dissociation par la formule XV-17 est sujet à caution, comme nous le montrerons ci-dessous, par suite de notre ignorance de la nature de l'état fondamental de beaucoup de molécules.

Il est certain que l'explication est correcte qualitativement. Mais la comparaison des colonnes 6 et 7 du tableau XV-5 nous incline à admettre que, pour les conditions de température et de concentrations réalisées dans ces expériences, la dissociation de KCl est complète. Avec cette hypothèse et en adoptant les constantes de dissociation utilisées par Huldt pour les dissociations de  $Cl_2$  et de HCl (5,8 atm et  $2,7 \cdot 10^2$  respectivement) on aboutit à :

$$p_{Cl} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ atm pour la solution de } 1,8 \text{ mol.-g./l de KCl.} \\ = 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ atm pour la solution à } 1,98 \text{ mol.-g./l de KCl.}$$

(en négligeant les atomes de Cl apportés par CsCl). En utilisant les chiffres de la dernière ligne des colonnes 3 et 4, on obtient alors  $K_{CsCl} = 1,75 \cdot 10^{-4}$  atm, soit 3,5 fois environ la valeur utilisée par Huldt. En adoptant cette nouvelle valeur, on obtient les chiffres de la colonne 5', plus proches de la réalité. Il y a encore des discordances que l'on peut attribuer aux difficultés des mesures absolues d'intensité.

**332. Alcalino-terreux.** — Le spectre des oxydes accompagnant toujours celui des atomes libres, et ce dernier étant indépendant de l'anion du sel employé, on est amené à la conclusion que la quantité de métal qui ne se trouve pas sous forme d'atomes libres, doit se trouver sous forme d'oxyde et participer à un équilibre :



caractérisé par une constante :

$$K = \frac{p_M \cdot p_O}{p_{MO}} \quad (XV-15)$$

$p_o$  et  $p_{MO}$  désignant respectivement les pressions partielles des atomes d'oxygène et des molécules d'oxyde dans le panache.

Il n'est pas possible de faire une vérification directe de cette hypothèse, car les constantes de dissociation de ces oxydes sont mal connues. On peut, au contraire, les déduire de cette relation. Nous avons déjà dit comment on mesure  $p_M$ . Comme on admet que le métal est présent uniquement sous forme d'atomes libres ou de monoxydes et que celui-ci est entièrement à l'état gazeux (ce qui est manifesté par l'absence de spectre continu), la pression totale calculée au § 32 représente  $p_{MO} + p_M$ ;  $p_{MO}$  (colonne 9 du tableau XV-4) s'obtient donc par différence des valeurs des colonnes 7 et 8.  $p_o$  se déduit de la pression d'oxygène moléculaire calculée au § 31 et de la relation de dissociation :

$$p_o = \sqrt{K_{O_2} \cdot p_{O_2}} \quad \text{avec} \quad K_{O_2} = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ atm à } 2360^\circ \text{K.}$$

Le résultat obtenu est indiqué dans la colonne 6. On a ainsi tous les éléments pour calculer les constantes de dissociation des oxydes alcalino-terreux (colonne 10). Nous verrons au paragraphe suivant comment on peut faire une vérification indirecte de cette hypothèse, par le calcul de l'énergie de dissociation de l'oxyde.

**333. Autres éléments.** — Jusqu'à présent, aucun autre élément n'a fait l'objet d'études quantitatives aussi poussées que les alcalins et les alcalino-terreux. L'observation des spectres représentés à la fin de l'ouvrage permet de penser que, là encore, on n'a en présence dans la flamme que le métal à l'état libre et son monoxyde, en équilibre suivant une réaction analogue à XV-14. Ce n'est encore qu'une hypothèse, très vraisemblable sans doute, mais dont l'étude quantitative reste à faire<sup>(1)</sup>. Il y a là un vaste domaine à explorer, qui permettra certainement de mieux connaître les conditions analytiques de dosage.

Un tel équilibre permet d'expliquer le phénomène en apparence paradoxal, présenté par l'uranium. En effet, les niveaux d'énergie de l'atome d'U sont peu élevés au-dessus du fondamental (50), et l'énergie de résonance est particulièrement faible : 1,44 eV. Or on constate qu'il est impossible d'exciter l'uranium dans la flamme (même oxy-acétylénique). Il faut en conclure que, dans les conditions de la flamme, l'uranium ne se trouve pratiquement pas sous forme d'atomes libres, mais reste à l'état de combinaison stable, vraisemblablement un oxyde, difficilement réductible à cette température, ou de pression de vapeur saturante extrêmement faible.

En admettant l'équilibre XV-14, on peut transformer l'expression XV-11, donnant l'intensité émise sur

une raie particulière, par le remplacement de  $p_M$  par  $K \cdot p_{MO}/p_o$ . On obtient alors l'expression :

$$I = A_{nm} \cdot K \cdot \frac{p_{MO}}{p_o} \cdot \frac{h\nu}{kT} \cdot \frac{g_n}{g_o} \cdot e^{-(E_n/kT)} \quad (\text{XV-16})$$

Sous cette forme, on voit l'intérêt qu'il y a à travailler en flamme réductrice. Le petit abaissement de température qui peut en résulter est plus que largement compensé par le déplacement de l'équilibre vers la libération d'atomes de métal. Pour une pression d'oxygène donnée, cette formule montre que  $I$  croît fortement avec la température, car  $K$  est une fonction croissante de  $T$ . Bien que cette formule ne soit peut-être pas valable pour la flamme oxy-acétylénique, elle permet d'expliquer les phénomènes présentés par Al (planches VIII-2 et 3) : en flamme air- $C_2H_2$ , les raies atomiques sont faibles, tandis que le spectre de AlO est intense : il y a peu d'atomes libres de Al ; en flamme  $O_2$ - $C_2H_2$ , au contraire, le spectre atomique de Al est pratiquement seul, le spectre de AlO a disparu à peu près complètement. Pour d'autres corps, comme Mg et Sn par exemple, l'élévation de température qui résulte du passage de la flamme air- $C_2H_2$  à la flamme  $O_2$ - $C_2H_2$  n'est pas encore suffisante pour que l'on observe une variation aussi spectaculaire.

#### 34. Application au calcul des énergies de dissociation.

La constante de dissociation  $K$  de l'oxyde  $MO$  étant déterminée comme il vient d'être dit plus haut, on peut en déduire l'énergie de dissociation  $D_{MO}$  de l'oxyde, car la mécanique statistique (3, 4) donne une relation entre ces deux quantités :

$$\log K = -5,040 \frac{D_{MO}}{T} + \frac{3}{2} \log T - \log V(T) \left\{ \begin{array}{l} \text{(XV-17)} \\ + i_M + i_o - i_{MO} \end{array} \right.$$

où les log sont des logarithmes ordinaires,  $D_{MO}$  est exprimé en eV,  $T$  est la température absolue, et les pressions partielles dans XV-15 sont exprimées en atmosphères.

$V(T)$  est la partie vibrationnelle de la fonction de répartition de l'oxyde :

$$V(T) = \sum_v e^{-hc \frac{G(v) - G(o)}{kT}}$$

où  $G(v)$  est le terme de vibration défini par la formule XII-17. Numériquement :

$$V(T) = \left\{ \frac{1}{\left(1 - 10^{-0,625 \frac{\omega_e}{T}}\right)} \cdot \left[ 1 + 2,876 \cdot \frac{x_e \omega_e}{T} \cdot \frac{\left(10^{-0,625 \frac{\omega_e}{T}}\right)^2}{\left(1 - 10^{-0,625 \frac{\omega_e}{T}}\right)^2} \right] \right\} \quad (\text{XV-18})$$

<sup>(1)</sup> Note ajoutée aux épreuves. Elle vient d'être faite par L. Hult et A. Lagerqvist pour Cr et Mn (51).

( $\omega_e$  et  $x_e\omega_e$  sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$  et  $T$  en  $^\circ\text{K}$  ; le terme entre crochets est un terme correctif qui peut souvent être négligé).

$i_0$ ,  $i_M$  et  $i_{MO}$  sont les constantes chimiques de  $O$ , du métal et de l'oxyde et se calculent à l'aide des formules suivantes ; pour un gaz monoatomique ( $M$  ou  $O$ ) :

$$i_M = -1,587 + \frac{3}{2} \log M + \log g_0 \quad (\text{XV-19})$$

où  $M$  est la masse atomique du métal ( $O = 16,000$ ) et  $g_0$  le poids statistique du niveau fondamental de l'atome ; pour un gaz biatomique :

$$i_{MO} = -1,738 + \frac{3}{2} \log MO + \log g_0 - \log B_e \quad (\text{XV-20})$$

où  $MO$  est la masse moléculaire de l'oxyde,  $g_0$  le poids statistique de l'état fondamental de la molécule, et  $B_e$  la constante rotationnelle (en  $\text{cm}^{-1}$ ) définie par la formule XII-14, pour l'état fondamental.

Le poids statistique d'un atome dans un niveau de nombre quantique  $J$  est  $2J + 1$ . (Ceci provient du fait qu'un atome au niveau  $J$  et placé dans un champ magnétique, peut s'orienter de  $2J + 1$  manières distinctes par rapport au champ, et qu'à chacune de ces orientations correspond une énergie différente : chaque niveau est donc composé en réalité de  $2J + 1$  niveaux qui possèdent la même énergie en l'absence de champ magnétique ; on dit qu'il y a « dégénérescence »). Par exemple, le poids statistique de  $\text{Na}$  dans l'état fondamental ( $3^2S_{1/2}$ ) est  $2 \cdot (1/2) + 1 = 2$ .

Huldt (6) et Huldt et Lagerqvist (26) ont appliqué ces formules aux alcalino-terreux introduits dans la flamme sous forme de chlorure ; nous rappelons qu'ils admettent que la dissociation du chlorure est complète, que les atomes de métal sont en équilibre avec le monoxyde (entièrement à l'état gazeux), et, de plus, que l'état fondamental des oxydes alcalino-terreux est un état  $^1\Sigma$ . Ils obtiennent ainsi les valeurs rapportées dans la colonne 11 du tableau XV-4 : elles sont bien de l'ordre de grandeur attendu, mais différent assez notablement (sauf pour  $\text{Sr}$ ) des valeurs obtenues par d'autres méthodes (thermochimie, spectres de bande ; voir Gaydon (5)).

### 35. Remarques sur le calcul des poids statistiques.

Il faut faire attention que, sauf pour les atomes lourds, quand l'état fondamental est une composante d'un multiplet de niveaux (ce qui est le cas général), ceux-ci sont assez rapprochés du fondamental pour être tous occupés par des atomes : le poids statistique à introduire dans la formule XV-19 est la somme des poids statistiques de chacun des niveaux du multiplet ; on l'appelle le poids statistique du multiplet. Par exemple, l'état fondamental de l'atome d'oxygène est un état  $^3P_2$  dont le poids statistique est  $2 \times 2 + 1 = 5$  ;

les autres composantes du multiplet sont les états  $^3P_1$  de poids statistique 3 et  $^3P_0$  de poids statistique 1 ; le poids statistique du multiplet est  $5 + 3 + 1 = 9$ . D'une manière générale, le poids statistique d'un multiplet défini par les nombres quantiques  $L$  et  $S$  est  $(2L + 1)(2S + 1)$ . Nous donnons, d'après Unsöld (9) (et en rajoutant les valeurs correspondant aux états  $H$ ,  $I$ ,  $K$  et  $L$ ), les poids statistiques des divers types de multiplets dans le tableau XV-6, et dans le tableau XV-7 le poids statistique du multiplet fondamental de chaque atome, à l'état neutre ( $g_0$ ) ou ionisé une fois ( $g_0'$ ).

TABLEAU XV-6

Poids statistique d'un multiplet.

| Terme                | S<br>L = 0 | P<br>1 | D<br>2 | F<br>3 | G<br>4 | H<br>5 | I<br>6 | K<br>7 | L<br>8 |
|----------------------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Singulet . . . S = 0 | 1          | 3      | 5      | 7      | 9      | 11     | 13     | 15     | 17     |
| Doublet . . . » 1/2  | 2          | 6      | 10     | 14     | 18     | 22     | 26     | 30     | 34     |
| Triplet . . . » 1    | 3          | 9      | 15     | 21     | 27     | 33     | 39     | 45     | 51     |
| Quartet . . . » 3/2  | 4          | 12     | 20     | 28     | 36     | 44     | 52     | 60     | 68     |
| Quintet . . . » 2    | 5          | 15     | 25     | 35     | 45     | 55     | 65     | 75     | 85     |
| Sextet . . . » 5/2   | 6          | 18     | 30     | 42     | 54     | 66     | 78     | 90     | 102    |
| Heptet . . . » 3     | 7          | 21     | 35     | 49     | 63     | 77     | 91     | 105    | 119    |

Dans le cas d'atomes lourds où le fondamental n'est pas un état singulet, les composantes du multiplet peuvent être suffisamment espacées pour qu'on n'ait pas à tenir compte de la population des états autres que celle du fondamental. C'est le cas, par exemple, de  $\text{Tl}$  dont le niveau fondamental est un état  $^2P_{1/2}$  (poids statistique : 2), l'autre terme du doublet ( $^2P_{3/2}$ , poids statistique : 4) étant situé à 0,96 eV (fig. XIV-13). Dans ce cas, le poids statistique à utiliser dans la formule XV-19 est 2, alors que dans le cas de l'atome d'Al (dont les termes ont la même structure), il faut prendre le poids statistique du multiplet :  $4 + 2 = 6$ . Dans le cas de  $O$ , qui est important pour le problème que nous traitons ici, il faut prendre aussi le poids statistique du multiplet : 9.

Le poids statistique des molécules se calcule de la même façon en remplaçant  $L$  par  $\Lambda$  et  $S$  par  $\Sigma$ . Mais nous devons répéter une fois de plus que l'analyse des spectres moléculaires est bien moins avancée que celle des spectres atomiques, et que l'on n'est pas toujours certain de la nature de l'état fondamental de la molécule. Il en résulte un doute sur la valeur de  $g_0$ , ce qui peut se traduire par une erreur non négligeable sur la valeur de l'énergie de dissociation (en effet, si on fait le calcul en admettant un état fondamental  $^1\Sigma(g_0 = 1)$  au lieu de  $^3\Pi(g_0 = 9)$  par exemple, on commet une erreur de  $\log 1 - \log 9 = 0,954$  qui, pour une température de 2 500°K, se traduit par une

erreur sur  $D_{10}$  de  $(2\,500.0,954)/3\,040 = 0,47$  eV soit près d'un demi eV). Une mauvaise identification de l'état fondamental conduit aussi à prendre des valeurs

TABLEAU XV-7

| Z  | El. | M      | $g_0$ | $g'_0$ | Z  | El. | M      | $g_0$ | $g'_0$ |
|----|-----|--------|-------|--------|----|-----|--------|-------|--------|
| 1  | H   | 1,008  | 2     |        | 47 | Ag  | 107,88 | 2     | 1      |
| 2  | He  | 4,003  | 1     | 2      | 48 | Cd  | 112,41 | 1     | 2      |
| 3  | Li  | 6,94   | 2     | 1      | 49 | In  | 114,76 | 6     | 1      |
| 4  | Be  | 9,013  | 1     | 2      | 50 | Sn  | 118,70 | 9     | 6      |
| 5  | B   | 10,82  | 6     | 1      | 51 | Sb  | 121,8  | 4     | 9      |
| 6  | C   | 12,01  | 9     | 6      | 52 | Te  | 127,61 | 9     | 4?     |
| 7  | N   | 14,01  | 4     | 9      | 53 | I   | 126,92 | 6     | 9      |
| 8  | O   | 16,00  | 9     | 4      | 54 | Xe  | 131,3  | 1     | 6      |
| 9  | F   | 19,00  | 6     | 9      | 55 | Cs  | 132,91 | 2     | 1      |
| 10 | Ne  | 20,183 | 1     | 6      | 56 | Ba  | 137,4  | 1     | 2      |
| 11 | Na  | 22,997 | 2     | 1      | 57 | La  | 138,92 | 10    | 21     |
| 12 | Mg  | 24,32  | 1     | 2      | 58 | Ce  | 140,13 |       | 44     |
| 13 | Al  | 26,97  | 6     | 1      | 59 | Pr  | 140,92 |       | 65     |
| 14 | Si  | 28,06  | 9     | 6      | 60 | Nd  | 144,27 |       | 78     |
| 15 | P   | 30,98  | 4     | 9      | 61 | Pm  | (147)  |       |        |
| 16 | S   | 32,066 | 9     | 4      | 62 | Sm  | 150,43 | 49    | 56     |
| 17 | Cl  | 35,46  | 6     | 9      | 63 | Eu  | 152,0  | 8     | 9      |
| 18 | Ar  | 39,94  | 1     | 6      | 64 | Gd  | 156,9  | 45    | 50     |
| 19 | K   | 39,096 | 2     | 1      | 65 | Tb  | 159,2  |       |        |
| 20 | Ca  | 40,08  | 1     | 2      | 66 | Dy  | 162,46 |       |        |
| 21 | Sc  | 45,10  | 10    | 15     | 67 | Ho  | 164,94 |       |        |
| 22 | Ti  | 47,90  | 21    | 28     | 68 | Er  | 167,2  |       |        |
| 23 | V   | 50,95  | 28    | 25     | 69 | Tm  | 169,4  | 14    | 21     |
| 24 | Cr  | 52,01  | 7     | 6      | 70 | Yb  | 173,04 | 1     | 2      |
| 25 | Mn  | 54,93  | 6     | 7      | 71 | Lu  | 174,99 | 10    | 1      |
| 26 | Fe  | 55,85  | 25    | 30     | 72 | Hf  | 178,6  | 21    | 10     |
| 27 | Co  | 58,94  | 28    | 21     | 73 | Ta  | 180,88 | 28    | 35     |
| 28 | Ni  | 58,69  | 21    | 10     | 74 | W   | 183,92 | 25    | 30     |
| 29 | Cu  | 63,54  | 2     | 1      | 75 | Re  | 186,31 | 6     |        |
| 30 | Zn  | 65,38  | 1     | 2      | 76 | Os  | 190,2  | 25    |        |
| 31 | Ga  | 69,72  | 6     | 1      | 77 | Ir  | 193,1  | 10    |        |
| 32 | Ge  | 72,60  | 9     | 6      | 78 | Pt  | 195,23 | 15    | 10     |
| 33 | As  | 74,91  | 4     | 9      | 79 | Au  | 197,2  | 2     | 1      |
| 34 | Se  | 78,96  | 9     | 4      | 80 | Hg  | 200,61 | 1     | 2      |
| 35 | Br  | 79,92  | 6     | 5      | 81 | Tl  | 204,39 | 6     | 1      |
| 36 | Kr  | 83,7   | 1     | 6      | 82 | Pb  | 207,21 | 9     | 6      |
| 37 | Rb  | 85,48  | 2     | 1      | 83 | Bi  | 209,00 | 4     | 9      |
| 38 | Sr  | 87,63  | 1     | 2      | 84 | Po  | (210)  |       |        |
| 39 | Y   | 88,92  | 10    | 1      | 85 | At  | (210)  |       |        |
| 40 | Zr  | 91,22  | 21    | 28     | 86 | Rn  | 222    | 1     |        |
| 41 | Nb  | 92,91  | 30    | 25     | 87 | Fr  | (223)  |       |        |
| 42 | Mo  | 95,95  | 7     | 6      | 88 | Ra  | 226,05 | 1     | 2      |
| 43 | Tc  | (99)   | 6     | 7      | 89 | Ac  | (227)  |       |        |
| 44 | Ru  | 101,7  | 35    | 28     | 90 | Th  | 232,12 |       | 10     |
| 45 | Rh  | 102,91 | 28    | 21     | 91 | Pa  | 231    |       |        |
| 46 | Pd  | 106,7  | 1     | 10     | 92 | U   | 238,07 | 85    | 78     |

Les chiffres entre parenthèses représentent la masse de l'isotope le plus stable.

erronées pour  $B_e$ ,  $\omega_e$  et  $x_e\omega_e$ ; mais on constate que les variations de ces quantités quand on passe d'un état à un autre, sont en général petites devant la variation de  $g_0$ , et c'est finalement  $g_0$  qui peut être la plus grande cause d'erreur.

#### 4. L'IONISATION DANS LA FLAMME ACÉTYLÉNIQUE

##### 41. Les méthodes d'étude.

On sait depuis longtemps (12, 43) que, à côté des phénomènes d'excitation atomique et moléculaire étudiés ci-dessus, la flamme est le siège d'une ionisation qui est fortement accrue quand on introduit le sel d'un métal alcalin.

Les méthodes d'étude de l'ionisation dans la flamme ressortent à deux techniques distinctes : la technique spectrographique et la technique électrique.

Dans la méthode spectrographique, on étudie l'émission des atomes ionisés. Cette méthode est donc nécessairement limitée aux éléments dont les ions se manifestent spectrographiquement, c'est-à-dire aux alcalino-terreux. Nous avons déjà indiqué (Chap. XIV, § 412) les raisons pour lesquelles on n'observe pas l'émission des autres ions.

La méthode électrique mesure la concentration des électrons et des ions dans la flamme ; elle n'est donc pas étroitement limitée à un type particulier d'éléments, comme la méthode spectrographique. La description des techniques employées sortant du cadre de cet ouvrage, nous renvoyons le lecteur aux travaux de H. A. Wilson (10, 48) et aux mémoires de Belcher, Sugden et al. (14, 15, 44, 45, 46) pour les méthodes les plus modernes.

##### 42. L'ionisation dans la flamme seule.

L'ionisation dans la flamme non chargée de sel provient des particules solides de C produites par la combustion incomplète de l'acétylène. Le nombre d'électrons par  $\text{cm}^3$  en équilibre avec un solide à la température absolue  $T$  est donné par la formule :

$$n = 2 \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} e^{-(\chi/kT)} \quad (\text{XV-21})$$

où  $m$  est la masse de l'électron, et  $\chi$  le travail de sortie des électrons du solide. En considérant les électrons comme un gaz « monoatomique », on peut leur attribuer une pression partielle  $p_e$  définie par la loi des gaz parfaits :

$$p_e = nkT.$$

La formule XV-21 s'écrit alors :

$$\log p_e = -5,040 \frac{\chi}{T} + \frac{5}{2} \log T - 6,1818 \quad (\text{XV-22})$$

où les log sont des logarithmes ordinaires,  $p_e$  est exprimé en atm et  $\chi$  en eV.

Pour C les mesures de Reinmann (35) ont donné :  $\chi = 4,34$  eV.

On en déduit qu'à  $2\,180^\circ\text{K}$ ,  $p_e = 1,93 \cdot 10^{-8}$  atm et à  $2\,240^\circ\text{K}$ ,  $p_e = 2,78 \cdot 10^{-8}$  atm. Récemment Sugden et Thrush (46) ont mis au point une méthode permettant

de déceler une concentration électronique d'environ  $10^8$  électrons/cm<sup>3</sup> (soit une pression partielle de  $3 \cdot 10^{-11}$  atm à 2 000°K). Ils ont trouvé que, dans une flamme air-acétylène, riche en acétylène, et fournissant une température de 2 180°K (mesurée par renversement de la raie *D* de Na), la concentration électronique est très voisine de la concentration théorique, tandis qu'une flamme correspondant à une composition plus voisine de la composition stoechiométrique, mais encore riche en acétylène ( $C_2H_2 + 0,8 O_2$ ), à 2 240°K, ne contient que le quart de la concentration théorique, soit une pression partielle de  $0,7 \cdot 10^{-8}$  atm environ.

Ce dernier résultat peut s'expliquer qualitativement en remarquant que la formule ci-dessus est valable pour l'émission d'électrons par un solide en masse. Dans le cas de petites particules sphériques de rayon moyen  $r$  (en Å), le terme  $\chi$  doit être remplacé par  $\chi + f(r)$ , avec :

$$f(r) = \frac{14,4}{r} \cdot \frac{n}{N} \text{ (eV)}$$

où  $N$  est le nombre de particules de C par cm<sup>3</sup>. L'absence de renseignements précis sur  $N$  empêche d'en faire une vérification quantitative.

#### 43. Ionisation produite par l'introduction d'un sel.

A notre connaissance, l'étude électrique de l'ionisation d'un métal dans les flammes air-acétylène et oxygène-acétylène reste à faire. Seules ont été étudiées par cette méthode, l'ionisation des métaux alcalins dans la flamme du gaz d'éclairage et dans la flamme de l'hydrogène. Les résultats des travaux les plus récents publiés sur ce sujet (14, 15, 44, 45) ont conduit leurs auteurs à admettre que, si l'ionisation est d'origine purement thermique, il se produit, à côté de la réaction d'ionisation, des réactions d'équilibre entre le métal, le sel, l'hydroxyde et l'acide halogéné, et une fixation d'électrons par OH pour former des ions OH<sup>-</sup>. En l'absence de mesures directes des concentrations de ces corps, on ne peut considérer l'existence de ces équilibres dans ces flammes, si plausibles soient-ils, comme définitivement prouvée.

Depuis Saha (36), on admet que l'ionisation thermique d'un gaz atomique s'effectue suivant une réaction d'équilibre :



à laquelle on peut appliquer les lois de l'équilibre chimique. Il existe donc une constante d'équilibre d'ionisation :

$$K = \frac{p_{M^+} \cdot p_e}{p_M} \quad (\text{XV-24})$$

qui se calcule par la relation :

$$\log K = -5,040 \frac{\chi}{T} + \frac{5}{2} \log T + \log g_0' - \log g_0 - 6,1818 \quad (\text{XV-25})$$

où, comme d'habitude, les pressions sont exprimées en atm, les log sont des logarithmes décimaux,  $T$  la température absolue,  $\chi$  l'énergie d'ionisation de l'atome en eV (cf. tableau XII-6),  $g_0$  et  $g_0'$  les poids statistiques de l'atome neutre et de l'ion, à l'état fondamental (ce que nous avons dit pour les atomes au § 35, est valable pour les ions) ;  $g_0'$  est donné dans la dernière colonne du tableau XV-7.

La seule étude actuellement publiée sur l'ionisation dans la flamme acétylénique est l'étude spectroscopique de Hultdt (6) sur Ba et Sr dans la flamme air-acétylène. Il obtient les résultats suivants : des constituants normaux des gaz du panache (supposé ne contenir aucune particule solide), seul NO, présent en très petite quantité à cette température (2 360°K), est ionisé d'une manière sensible ; la pression électronique partielle calculée, pour la composition de la flamme qu'il utilise, est :

$$p_e = 5,5 \cdot 10^{-12} \text{ atm}$$

ce qui est négligeable devant la pression partielle créée par l'ionisation d'un métal, comme nous allons le voir tout de suite. Quand on introduit un sel alcalino-terreux, la présence du doublet de résonance de l'ion permet de déduire le rapport  $p_{M^+}/p_M$  de la mesure du rapport de l'intensité globale de ce doublet à celle d'une raie de l'atome neutre, à l'aide d'une formule que l'on obtient facilement en appliquant successivement la formule XV-11 au doublet de l'ion et à la raie considérée de l'atome neutre. On en déduit  $p_e$  par la formule XV-24, après avoir calculé  $K$  par la formule XV-25, en admettant que la température d'ionisation à mettre dans cette formule est égale à la température de la flamme. Hultdt obtient ainsi les résultats rassemblés dans le tableau XV-8 (colonne 3).

TABLEAU XV-8

| Sel<br>(1)          | Concentration<br>(mol-g/l)<br>(2) | $p_e \cdot 10^9$<br>(atm)<br>(3) | $p_e \cdot 10^9$<br>(atm)<br>(4) |
|---------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| BaCl <sub>2</sub> . | $10^{-3}$                         | 13                               | 4,8                              |
| BaCl <sub>2</sub> . | $2 \cdot 10^{-3}$                 | 21                               |                                  |
| SrCl <sub>2</sub> . | $10^{-4}$                         | 3,9                              | 1,7                              |

On peut encore obtenir  $p_e$  d'une autre manière. En admettant qu'il n'y a pas d'autres sources d'électrons que l'ionisation du métal et qu'il n'y a pas fixation d'électrons sur des molécules, on peut faire  $p_{M^+} = p_e$  dans XV-24 (car l'ionisation d'un atome ne libère qu'un électron), et écrire :

$$p_e = \sqrt{p_M \cdot K} \quad (\text{XV-26})$$

La pression partielle du métal dans la flamme ayant été mesurée comme indiqué plus haut, on en déduit les valeurs de  $p_e$  reproduites dans la colonne 4 du tableau XV-8. Elles diffèrent assez sensiblement de celles de la colonne 3. L'explication de cette divergence n'a pas encore été fournie. Dans le cas de Ba, Hultdt signale que la solution employée contient aussi du Ca et du Na en petite quantité, qui contribuent à la production d'électrons ; l'absence de tout renseignement quantitatif sur leur ionisation dans la flamme air-acétylène empêche tout calcul.

La conjugaison des méthodes électrique et spectroscopique ferait certainement avancer le problème d'un grand pas et permettrait, entre autres, de vérifier si la température d'ionisation d'un métal dans la flamme acétylénique est identique ou non à la température théorique, en un mot, si l'ionisation est d'origine purement thermique.

#### 44. Conséquences pour l'analyse spectrale quantitative.

Une étude approfondie de l'ionisation des métaux dans la flamme amènera certainement à préciser ses conditions d'emploi en analyse spectrale.

En effet, Van der Held et Heierman (47) ayant signalé que, si on diminue suffisamment la concentration en sels de K dans la flamme, l'intensité observée décroît plus rapidement, ce qui semble indiquer qu'il y a disparition d'un certain nombre d'atomes de K à ces faibles concentrations, Smit et Vendrik (42) ont repris l'étude de ce phénomène, ont confirmé son existence, et l'ont expliqué en admettant que les atomes de K ainsi « disparus » sont en réalité des atomes ionisés, car, en vertu des lois du déplacement de l'équilibre, l'ionisation est d'autant plus poussée que la concentration de l'élément est plus faible ; inversement, aux grandes concentrations, l'ionisation ne se fera plus sentir d'une manière appréciable (nous avons effectivement admis, au § 331, qu'avec une solution de KCl à 2 mol.-g./l, K se trouve uniquement à l'état d'atomes neutres). L'effet est observé aussi avec Rb et s'explique de la même façon. Au contraire, Li ne présente pas ce phénomène, ce que l'on explique par le fait que son potentiel d'ionisation (5,39 eV) est plus élevé que celui de K (4,34 eV) ou celui de Rb (4,17 eV).

Ne disposant pas de moyens de mesure de la concentration des électrons et des ions alcalins dans la flamme, ces auteurs n'ont pu faire qu'une vérification indirecte de cette hypothèse, en faisant rétrograder l'ionisation d'un métal par l'ionisation d'un autre : ils ont observé, en effet, que, si à une flamme contenant déjà un sel de Rb, on ajoute un sel de K (par exemple KI dont l'énergie de dissociation (3,3 eV) est relativement petite), les raies de Rb deviennent plus intenses. Ce phénomène est opposé à celui observé par Borovick-Romanova (Cf. Chap. IX, § 6), mais il ne faut pas s'en étonner, car il se produit à des concentrations beaucoup plus faibles.

#### 5. CONCLUSION

Nous espérons avoir montré que ce phénomène, si simple en apparence, de l'émission d'une raie spectrale quand on introduit un sel métallique dans la flamme, résulte d'une superposition de phénomènes complexes, dont l'élucidation complète est loin d'être achevée et demandera encore longtemps une collaboration étroite entre le physicien et le chimiste.

Cela ne diminue en rien les possibilités de la flamme en tant que source d'excitation pour l'analyse spectrochimique. Nous espérons que cette brève monographie contribuera à la diffusion de cette technique pleine d'avenir dans les laboratoires d'analyse, et suscitera de nouvelles recherches, tant dans le domaine des processus dont la flamme est le siège que dans celui de l'application pratique aux problèmes de dosage.

#### BIBLIOGRAPHIE

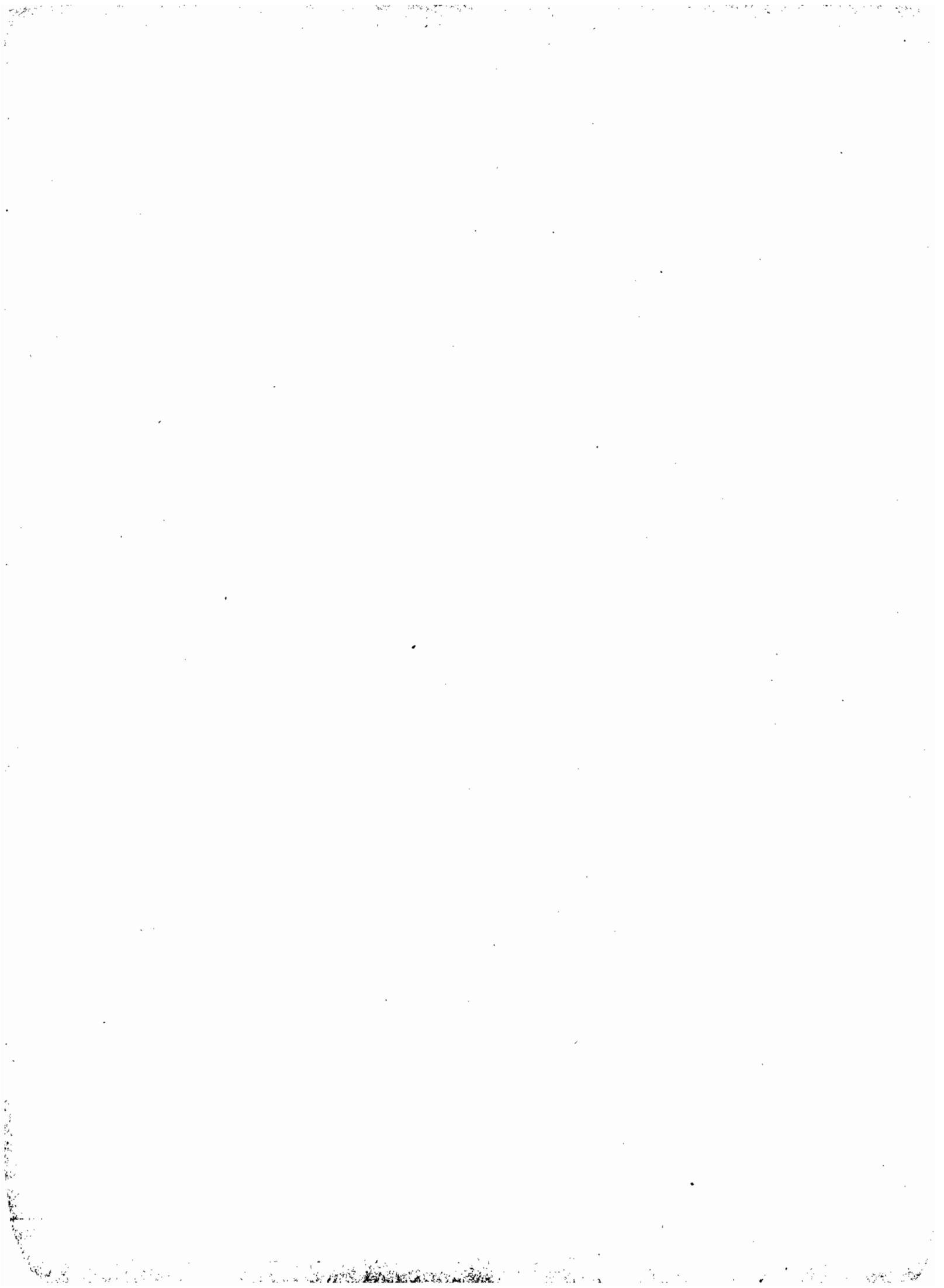
##### Ouvrages.

1. BLOCH (E.). — Théorie cinétique des gaz. Armand Colin, Paris, 1937.
2. DIEKE (G. H.), CROSSWHITE (H. M.). — The UV bands of OH. Fundamental Data. Bumblebee Serie. Report n° 87 U. Johns Hopkins, Baltimore (U. S. A.), novembre 1948.
3. FOWLER (R. H.). — Statistical Mechanics. U. Press., Cambridge, 2<sup>e</sup> éd., 1936.
4. FOWLER (R. H.), GUGGENHEIM (E. A.). — Statistical Thermodynamics. U. Press, Cambridge, 2<sup>e</sup> éd., 1949.
5. GAYDON (A. G.). — Dissociation energies and Spectra of diatomic molecules. Chapman and Hall, London, 1947. Erratum : *Nature*, G. B., **161**, 731 (1948).
6. HULTDT (L.). — Eine spektroskopische Untersuchung des elektrischen Lichtbogens und der Azetylen-Luftflamme. Thèse, Uppsala, 1948.
7. LOEB (L. B.). — Fundamental processes of electrical discharges in gases. John Wiley and Sons, New-York, 1939.
8. SCHLEFFELIN (A. C.). — De quantitative analyse met Vlam-spectra en hare nauwkeurigheid. Thèse, U. Utrecht, Ed. Veenman, Wageningen, 1940.
9. UNSOLD (A.). — Physik der Sternatmosphären. J. Springer, Berlin, 1938. Traduit par V. KOURGANOFF, Physique de l'atmosphère des étoiles. C. N. R. S., 1949 (hors commerce).
10. WILSON (H. A.). — Modern Physics. Blackie and Sons, London, 1944.

##### Articles.

11. ALEKSEVA (V. G.), MANDELSHTAM (S. L.). — *Zh. eksper. teor. Fiz. S. S. S. R.*, **17**, n° 8, 759-763 (1947).
12. ARRHENIUS (S.). — *Ann. der phys. Chem., Deutsch.*, **42**, 18-76 (1891).
13. ARTHUR (J. R.), BANGHAM (D. H.), BAULK (R. H.), WHITTINGHAM (G.). — *Nature*, G. B., **166**, n° 4217, 358-359 (1950).
14. BELCHER (H.), SUGDEN (T. M.). — *Proc. r. Soc., A, G. B.*, **201**, 480-488 (1950).
15. BELCHER (H.), SUGDEN (T. M.). — *Proc. r. Soc., A, G. B.*, **202**, 17-39 (1950).
16. BENEDICT (W. S.), PLYLER (E. K.), HUMPHREYS (C. J.). — *Phys. Rev., U. S. A.*, **82**, 337 (1951).
17. COMPTON (K. T.), LANGMUIR (I.). — *Rev. mod. Phys., U. S. A.*, **2**, n° 2, 123-242 (1930).

18. EUCKEN (A.), KUECHLER (L.). — *Phys. Zeits., Deutsch.*, **39**, 831-835 (1938).
19. GAYDON (A. G.), WOLFARD (H. G.). — *Proc. r. Soc., A, G. B.*, **194**, 169-184 (1948).
20. GAYDON (A. G.), WOLFARD (H. G.). — *Rev. Inst. fr. Pétrol.*, **4**, 405-417 (1949).
21. GAYDON (A. G.), WOLFARD (H. G.). — *Proc. r. Soc., A, G. B.*, **199**, 89-104 (1949).
22. GAYDON (A. G.), WOLFARD (H. G.). — *Proc. r. Soc., A, G. B.*, **201**, 561-569 (1950).
23. GAYDON (A. G.), WOLFARD (H. G.). — *Proc. r. Soc., A, G. B.*, **205**, 118-134 (1951).
24. GOUY (A.). — *Ann. Chim. Phys., Fr.*, **18**, 5-101 (1879).
25. HABER (H.). — *Phys. Zeits., Deutsch.*, **40**, 541-551 (1939).
26. HULDT (L.), LAGERQVIST (A.). — *Ark. f. Fys. svensk. vetensk. Akad.*, **2**, n° 4, 333-336 (1950).
27. ITTERBECK (A. van), MARIENS (P.). — *Physica, Pays-Bas*, **5**, 153-160 (1938).
28. KOHN (H.). — *Ann. Phys., Deutsch.*, **44**, 749-782 (1914).
29. KONDRATIEV (V.). — *Ousppekhi khimii, S. S. S. R.*, **12**, n° 4, 308-317 (1943).
30. KORFF (S. A.), BREIT (G.). — *Rev. mod. Phys., U. S. A.*, **4**, 471-503 (1932).
31. LADENBURG (R.). — *Zeits. f. Phys., Deuts.*, **48**, 15-25 (1928).
32. MAGEE (J. L.), RI (T.). — *J. chem. Phys., U. S. A.*, **9**, n° 8, 638-644 (1941).
33. MEUNIER (J.). — *Bull. Soc. chim. Fr.*, **25**, 49-68 (1919); *C. R. Acad. Sci., Fr.*, **172**, 678-681 (1921).
34. PRINGSHEIM (E.). — *Wied. Ann., Deutsch.*, **45**, 441 (1892).
35. REINMANN (A. L.). — *Proc. phys. Soc., A, G. B.*, **50**, 496, (1938).
36. SAHA (M. N.). — *Philos. Mag. J. Sci., G. B.*, **40**, 472-488 (1920).
37. SCHAEFER (K.). — *Zeits. f. phys. Chemie, Deutsch.*, **46**, 212-228 (1940).
38. SENFTLEBEN (H.), RICHTMEIER (O.). — *Ann. der Phys., Deutsch.*, **6**, n° 1, 105-128 (1930).
39. SHULER (K. E.). — *J. chem. Phys., U. S. A.*, **18**, n° 9, 1221-1226 (1950).  
Erratum: *Ibid.*, **19**, n° 1, 139 (1951).
40. SHULER (K. E.). — *J. chem. Phys., U. S. A.*, **18**, n° 11, 1466-1470 (1950).
41. SILVERMAN (S.). — *J. opt. Soc. Amer.*, **39**, n° 4, 275-277 (1949).
42. SMIT (J. A.), VENDRIK (A. J. H.). — *Physica, Pays-Bas*, **14**, n° 8, 505-509 (1948).
43. SMITHELLS (A.), DAWSON (H. M.), WILSON (H. A.). — *Phil. Trans., Ser. A*, **193**, 89-128 (1900).
44. SMITH (H.), SUGDEN (T. M.). — *Proc. r. Soc., A, G. B.*, **211**, 31-58 (1952).
45. SMITH (H.), SUGDEN (T. M.). — *Proc. r. Soc., A, G. B.*, **211**, 58-74 (1952).
46. SUGDEN (T. M.), THRUSH (B. A.). — *Nature, G. B.*, **168**, 703-704 (1951).
47. VAN DER HELD (E. F. M.), HEIERMAN (J. H.). — *Physica, Pays-Bas*, **3**, 31-47 (1936).
48. WILSON (H. A.). — *Rev. mod. Phys., U. S. A.*, **3**, 156-189 (1931).
49. WOLFARD (H. G.). — *Zeits. f. Phys., Deutsch.*, **112**, 107-128 (1939).
50. KIESS (C. C.), HUMPHREYS (C. J.), LAUN (D. D.). — *J. Res. nation. Bur. Stand., U. S. A.*, **37**, n° 1, 57-72 (1946).
51. HULDT (L.), LAGERQVIST (A.). — *Ark. f. Fys., Sverige*, **3**, n° 32, 525-531 (1951).
52. HENNING (F.), TINGWALDT (C.). — *Zeits. f. Phys., Deutsch.*, **48**, 805-823 (1928).
53. LURIE (H. H.), SHERMAN (G. W.). — *Ind. Eng. Chem., U. S. A.*, **25**, n° 4, 404-409 (1933).
54. PENNER (S. S.). — *J. chem. Phys., U. S. A.*, **19**, n° 3, 272-280 et n° 11, 1434 (1951); *ibid.*, **20**, n° 3, 507-510 (1952); *ibid.*, **20**, n° 7, 1175-1176 (1952); *ibid.*, **20**, n° 8, 1334-1335 (1952); *ibid.*, **20**, n° 8, 1341-1342 (1952).
55. SHULER (K. E.), BROIDA (H. P.). — *J. chem. Phys., U. S. A.*, **20**, n° 9, 1383-1388 (1952).
56. SHULER (K. E.). — *J. chem. Phys., U. S. A.*, **20**, n° 7, 1176-1177 (1952).
57. GAYDON (A. G.), WOLFARD (H. G.). — *Proc. phys. Soc., Sect. A, G. B.* **65**, n° 385, 19-24 (1952).



# ANNEXE

—

# TABLE DES LONGUEURS D'ONDE

RAIES ET TÊTES DE BANDE OBSERVÉES DANS LES FLAMMES AIR-ACÉTYLÈNE ET OXYGÈNE-ACÉTYLÈNE  
classées par longueurs d'onde croissantes

La première colonne contient les longueurs d'onde dans l'air standard, exprimées en Å et arrondies au dixième d'Å le plus voisin. Les  $\lambda$  des raies et têtes de bande observées dans la flamme air-acétylène sont imprimées en caractères romains (2 428,0); celles des raies et têtes de bandes observées uniquement dans la flamme oxy-acétylénique en italique (3 050,8). Les  $\lambda$  des têtes de bandes sont suivies de R ou I, selon qu'elles sont dégradées vers les grandes ou les petites  $\lambda$  respectivement.

La seconde colonne contient le symbole du centre émetteur (atome, ion ou molécule) imprimé en caractère gras

quand il s'agit d'une raie de résonance (**Na**, **Sn**), et en italique quand il s'agit d'une raie observée uniquement dans le dard (*Mg*, *Sn*). Le chiffre II à la suite du symbole indique une raie de l'atome ionisé une fois; les autres raies atomiques sont celles des atomes neutres.

Il manque les raies de quelques terres rares (voir Chap. XIV, § 1 et 8).

Cette table ne contient pas les longueurs d'onde des têtes de bande dues à l'émission propre de la flamme (se reporter au tableau XIII-1).

|                   |                      |                   |                   |                      |
|-------------------|----------------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| 2 428,0 <b>Au</b> | 2 973,1 Fe           | 3 261,1 <b>Gd</b> | 3 412,6 Co        | 3 484,3 R <b>SnO</b> |
| 47,9 Pd           | 73,2 Fe              | 62,3 <i>Sn</i>    | 14,8 <b>Ni</b>    | 90,6 Fe              |
| 76,4 Pd           | 83,6 Fe              | 62,4 <b>SnO</b>   | 15,8 R <b>SnO</b> | 93,0 <b>Ni</b>       |
| 78,6 C            | 94,4 Fe              | 74,0 <b>Cu</b>    | 17,2 Co           | 93,7 Co              |
| 83,3 Fe           |                      | 80,7 <b>Ag</b>    | 21,2 <b>Pd</b>    | 98,7 Rh              |
| 88,1 Fe           | 3 000,9 Fe           | 82,3 <i>Zn</i>    | 23,7 Ni           | 98,9 Ru              |
| 90,6 Fe           | 02,5 Ni              | 91,8 R <b>SnO</b> | 28,3 Ru           | 3 502,3 Co           |
| 2 522,8 Fe        | 03,6 Ni              | 3 302,1 Pd        | 31,6 Co           | 02,5 Rh              |
| 27,4 Fe           | 08,1 Fe              | 02,3 Na           | 33,0 Co           | 06,3 Co              |
| 36,3 <b>Hg</b>    | 09,1 <b>Sn</b>       | 03,0 Na           | 33,4 Pd           | 07,3 Rh              |
| 2 613,7 Pb        | 12,0 Ni              | 15,7 Ni           | 33,6 Ni           | 09,8 Co              |
| 14,2 Pb           | 20,5 Fe              | 23,1 Rh           | 34,9 Rh           | 10,3 Ni              |
| 59,4 Pt           | 20,6 Fe              | 23,4 R <b>SnO</b> | 36,7 Ru           | 12,6 Co              |
| 61,2 <i>Sn</i>    | 31,1 <i>Sn</i>       | 29,9 <i>Mg</i>    | 37,3 Ni           | 12,9 R <b>SnO</b>    |
| 76,0 <b>Au</b>    | 37,4 Fe              | 30,6 <i>Sn</i>    | 40,6 Fe           | 13,5 Co              |
| 2 706,5 <b>Sn</b> | 37,9 Ni              | 32,2 <i>Mg</i>    | 41,0 Fe           | 13,1 <b>Ni</b>       |
| 61,8 <i>Sn</i>    | 39,4 In              | 34,1 Co           | 41,4 Pd           | 16,9 Pd              |
| 63,1 Pd           | 44,0 Co              | 36,7 <i>Mg</i>    | 43,6 Co           | 19,2 Ti              |
| 67,9 Ti           | 47,6 Fe              | 45,0 <i>Zn</i>    | 44,6 R <b>SnO</b> | 20,1 Co              |
| 76,7 <i>Mg</i>    | 50,8 Ni              | 45,6 <i>Zn</i>    | 46,3 Ni           | 21,3 Fe              |
| 78,3 <i>Mg</i>    | 57,6 Ni              | 45,9 <i>Zn</i>    | 46,4 K            | 21,6 Co              |
| 79,8 <i>Mg</i>    | 59,1 Fe              | 54,4 Co           | 47,4 K            | 23,4 Co              |
| 79,8 <i>Sn</i>    | 64,6 Ni              | 67,1 Co           | 49,2 Co           | 24,5 <b>Ni</b>       |
| 81,4 <i>Mg</i>    | 64,7 <b>Pt</b>       | 69,6 Ni           | 49,4 Co           | 26,8 Co              |
| 83,0 <i>Mg</i>    | 75,9 <b>Zn</b>       | 73,0 Pd           | 52,9 Ni           | 28,0 Rh              |
| 85,0 <i>Sn</i>    | 3 132,6 <i>Mo</i>    | 80,6 Ni           | 53,5 Co           | 29,0 Co              |
| 94,8 Mn           | 34,1 Ni              | 80,9 Ni           | 55,2 Co           | 29,4 Ti              |
| 95,5 <i>Mg</i> II | 58,2 <i>Mo</i>       | 81,7 R <b>SnO</b> | 55,2 Rh           | 29,8 Co              |
| 98,3 Mn           | 70,3 <i>Mo</i>       | 82,9 <b>Ag</b>    | 58,5 Ni           | 33,4 Co              |
| 2 801,1 Mn        | 75,0 <b>Sn</b>       | 85,2 Co           | 60,8 Pd           | 33,1 Rh              |
| 02,7 <i>Mg</i> II | 94,0 <i>Mo</i>       | 88,2 Co           | 61,7 Ni           | 42,4 R <b>SnO</b>    |
| 13,6 <i>Sn</i>    | 3 205,8 R <b>SnO</b> | 88,3 R <b>SnO</b> | 62,0 Rh           | 43,9 Rh              |
| 33,1 <b>Pb</b>    | 08,8 <i>Mo</i>       | 91,1 Ni           | 62,8 Co           | 49,5 Rh              |
| 40,0 <b>Sn</b>    | 32,6 Li              | 93,0 Ni           | 63,8 Co           | 50,6 Co              |
| 50,6 <i>Sn</i>    | 33,0 Ni              | 95,4 Co           | 65,9 Fe           | 53,1 Pd              |
| 52,1 <b>Mg</b>    | 42,7 Pd              | 96,9 <b>Rh</b>    | 72,3 Ni           | 63,4 Fe              |
| 63,3 <b>Sn</b>    | 43,1 Ni              | 3 404,6 <b>Pd</b> | 74,0 <b>Co</b>    | 66,2 V <b>LaO</b>    |
| 74,2 Ga           | 47,3 <b>Cu</b>       | 05,1 Co           | 75,4 Fe           | 66,4 Ni              |
| 2 943,6 Ga        | 51,4 R <b>SnO</b>    | 06,9 R <b>SnO</b> | 81,2 Pd           | 69,4 Co              |
| 44,2 Ga           | 56,1 In              | 09,2 Co           | 83,4 Co           | 70,1 Fe              |
| 66,9 Fe           | 58,6 In              | 12,3 Co           | 83,8 Ni           | 70,2 Rh              |

|            |            |             |               |               |
|------------|------------|-------------|---------------|---------------|
| 3 571,2 Pd | 3 733,3 Fe | 3 905,1 MgO | 4 423,2 R LaO | 5 475,0 R CaO |
| 71,9 Ni    | 34,9 Fe    | 10,9 MgO    | 28,1 R LaO    | 79,2 R CrO    |
| 75,0 Co    | 37,1 Fe    | 20,3 Fe     | 33,0 R LaO    | 92,7 R BaO    |
| 75,4 Co    | 42,3 Ru    | 22,9 Fe     | 38,0 R LaO    | 5 506,5 R CaO |
| 78,7 Cr    | 45,6 Fe    | 25,9 Ru     | 43,0 R LaO    | 99,7 R BaO    |
| 81,2 Fe    | 48,2 Rh    | 27,9 Fe     | 48,0 R LaO    | 27,9 R FeO    |
| 83,1 Rh    | 48,3 Fe    | 30,3 Fe     | 70,5 R AlO    | 35,6 Ba       |
| 83,4 R SnO | 49,5 Fe    | 31,8 Ru     | 94,0 R AlO    | 43,2 R FeO    |
| 87,1 Rb    | 52,3 R SnO | 33,7 Ca II  | 4 511,3 In    | 43,7 R CrO    |
| 87,2 Co    | 55,9 Ru    | 34,2 Rh     | 16,4 R AlO    | 47,8 R BaO    |
| 89,2 Ru    | 58,2 Fe    | 38,4 MgO    | 24,0 R BaO    | 64,1 R CrO    |
| 91,6 Rb    | 63,8 Fe    | 43,7 MgO    | 24,7 Sn       | 82,5 R FeO    |
| 93,0 Ru    | 65,1 Rh    | 44,0 Al     | 28,7 Rh       | 86,4 R MnO    |
| 93,5 Cr    | 67,2 Fe    | 51,0 R SnO  | 37,6 R AlO    | 5 602,4 R LaO |
| 94,9 Co    | 66,5 MgO   | 58,6 Pd     | 37,8 R BaO    | 92,4 R BaO    |
| 96,2 Rh    | 72,2 MgO   | 58,9 Rh     | 54,0 Ba II    | 99,5 R MnO    |
| 96,2 Ru    | 75,7 Ti    | 61,5 Al     | 54,5 Ru       | 13,9 R FeO    |
| 97,1 Rh    | 78,2 MgO   | 68,5 Ca II  | 55,4 Cs       | 23,3 R CrO    |
| 97,7 Ni    | 86,1 Ru    | 83,9 R SnO  | 57,6 R AlO    | 28,6 R LaO    |
| 3 602,1 Co | 87,9 Fe    | 95,3 Co     | 76,3 R AlO    | 38,9 R MnO    |
| 04,6 V LaO | 88,5 Rh    |             | 79,4 R BaO    | 44,1 R BaO    |
| 05,3 Cr    | 90,5 Ru    | 4 030,8 Mn  | 84,4 Ru       | 54,8 R LaO    |
| 08,1 V LaO | 93,2 Rh    | 33,0 Ga     | 93,2 Cs       | 59,0 R BaO    |
| 08,9 Fe    | 98,1 Ru    | 33,1 Mn     | 4 607,3 Sr    | 72,9 R BaO    |
| 09,5 Pd    | 98,3 Mo    | 34,5 Mn     | 21,1 R BaO    | 81,1 R LaO    |
| 10,5 Ni    | 98,9 Ru    | 44,1 K )    | 36,8 R BaO    | 85,1 R CrO    |
| 11,5 V LaO | 99,1 MgO   | 45,8 Fe     | 48,2 R AlO    | 99,0 Ru       |
| 12,5 Rh    | 99,2 Pd    | 47,2 K )    | 63,5 R BaO    | 5 710,0 R BaO |
| 12,7 Ni    | 99,3 Ru    | 57,8 Pb     | 72,0 R AlO    | 13,7 R BaO    |
| 14,7 R SnO | 99,3 Rh    | 71,7 Fe     | 80,3 R BaO    | 19,3 R CaO    |
| 14,9 V LaO | 3 801,0 Sn | 77,7 Sr II  | 94,6 R AlO    | 48,7 R CrO    |
| 18,8 Fe    | 02,7 R SnO | 80,6 Ru     | 4 715,5 R AlO | 58,4 R BaO    |
| 19,4 Ni    | 08,0 MgO   | 82,8 Rh     | 22,2 Zn       | 70,1 R BaO    |
| 26,6 Rh    | 06,8 Rh    | 4 101,8 In  | 22,7 R BaO    | 89,6 R FeO    |
| 27,8 Co    | 07,1 Ni    | 08,9 R SnO  | 35,8 R AlO    | 94,4 R CrO    |
| 31,5 Fe    | 11,3 MgO   | 12,7 Ru     | 41,0 R BaO    | 5 805,1 R BaO |
| 34,7 Pd    | 18,2 Rh    | 18,8 Co     | 84,1 R BaO    | 95,6 R FeO    |
| 34,9 Ru    | 20,4 Fe    | 21,3 Co     | 4 810,5 Zn    | 12,2 R CaO    |
| 39,6 Pb    | 22,3 Rh    | 28,9 Rh     | 30,0 R BaO    | 17,6 R BaO    |
| 42,7 MgO   | 23,3 Mg    | 35,3 Rh     | 42,3 R AlO    | 18,4 R FeO    |
| 47,7 Co    | 25,9 Fe    | 44,4 R SnO  | 50,6 R BaO    | 29,2 R BaO    |
| 47,8 Fe    | 27,8 Fe    | 72,1 Ga     | 66,4 R AlO    | 52,1 R CrO    |
| 47,9 Fe    | 28,5 Rh    | 96,5 Rh     | 73,8 R BaO    | 59,6 R MnO    |
| 48,6 MgO   | 29,4 Mg    | 98,9 Ru     | 96,5 R BaO    | 64,5 R BaO    |
| 52,5 Co    | 32,3 Mg    | 4 201,9 Rb  | 4 934,1 Ba II | 67,6 R FeO    |
| 58,0 Rh    | 32,3 Pd    | 06,0 Ru     | 41,7 R BaO    | 69,5 R LaO    |
| 61,4 Ru    | 33,2 R SnO | 11,1 Rh     | 65,4 R BaO    | 75,3 R BaO    |
| 66,2 Rh    | 33,9 Rh    | 12,1 Ru     |               | 80,3 R MnO    |
| 74,8 MgO   | 34,2 Fe    | 13,0 Pd     | 5 012,4 R BaO | 86,9 R BaO    |
| 79,9 Fe    | 38,3 Mg    | 15,5 Sr II  | 86,7 R BaO    | 90,0 Na       |
| 81,6 MgO   | 40,4 Fe    | 15,6 Rb     | 5 204,5 Cr    | 95,9 Na       |
| 83,0 Fe    | 42,1 Co    | 26,7 Ca     | 06,0 Cr       | 96,7 R LaO    |
| 83,5 Pb    | 48,5 MgO   | 40,3 R SnO  | 08,4 Cr       | 5 902,6 R FeO |
| 90,3 Pd    | 49,8 MgO   | 54,3 Cr     | 14,7 R BaO    | 99,1 R MnO    |
| 90,7 Rh    | 56,4 Fe    | 71,8 Fe     | 81,2 R CaO    | 13,1 R CrO    |
| 91,4 R SnO | 56,5 Rh    | 74,8 Cr     | 5 346,0 R CaO | 24,0 R LaO    |
| 92,4 Rh    | 58,3 Ni    | 89,7 Cr     | 49,7 R BaO    | 25,1 R BaO    |
| 3 700,9 Rh | 59,9 Fe    | 4 307,9 Fe  | 50,5 Ti       | 51,3 R LaO    |
| 05,6 Fe    | 64,1 Mo    | 25,8 Fe     | 56,4 R CrO    | 75 R NdO      |
| 09,6 V LaO | 73,1 Co    | 52,6 R AlO  | 59,4 R MnO    | 75,9 R CrO    |
| 13,0 Rh    | 74,0 Co    | 72,0 R LaO  | 66,7 R BaO    | 76,3 R BaO    |
| 18,9 Pd    | 76,4 Cs    | 73,7 R AlO  | 82,5 R LaO    | 78,8 R LaO    |
| 20,0 Fe    | 78,6 Fe    | 74,8 Rh     | 89,4 R MnO    | 84,9 R BaO    |
| 20,7 MgO   | 81,9 Co    | 75,8 R LaO  | 94,7 Mn       |               |
| 21,0 MgO   | 86,3 Fe    | 79,7 R LaO  | 5 402,7 R BaO | 6 002,2 V CaO |
| 21,2 R SnO | 88,7 Cs    | 83,5 Fe     | 07,7 R LaO    | 03 V NdO      |
| 22,6 Fe    | 94,1 Co    | 83,5 R LaO  | 16,5 R CrO    | 39,6 R BaO    |
| 24,4 MgO   | 94,2 Pd    | 87,6 R LaO  | 19,8 R BaO    | 42,8 R CrO    |
| 24,8 MgO   | 95,7 Fe    | 91,6 R LaO  | 23,8 R MnO    | 51,6 R CrO    |
| 25,9 MgO   | 99,3 R SnO | 93,8 R AlO  | 32,5 Mn       | 85,1 V SrO    |
| 26,9 Ru    | 99,7 Fe    | 95,7 R LaO  | 33,1 R LaO    | 90,2 V SrO    |
| 28,0 Ru    | 3 902,9 Fe | 4 404,7 Fe  | 54,6 R BaO    | 94,8 R FeO    |
| 30,4 Ru    | 03,0 Mo    | 48,2 R LaO  | 58,7 R LaO    | 96,5 V SrO    |

|               |               |               |               |               |
|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 6 101,3 V SrO | 6 311,8 R CrO | 7 040,8 R LaO | 7 560,0 R LaO | 8 078,9 Cs    |
| 02,3 R BaO    | 31 R SmO      | 70,8 R LaO    | 92,3 R LaO    | 79,0 Cs       |
| 03,6 Li       | 57 R SmO      | 97,4 R BaO    | 7 610,1 R BaO | 86,1 R LaO    |
| 07,5 V SrO    | 63,2 R BaO    | 7 101,0 R LaO | 18,9 Rb       | 8 112 R FeO   |
| 08,0 R CrO    | 70 R SmO      | 31,6 R LaO    | 25,0 R LaO    | 22,2 R LaO    |
| 09,3 R FeO    | 75,1 R CrO    | 62,6 R LaO    | 57,8 R LaO    | 33,1 R CaO    |
| 09,9 V SrO    | 80 R NdO      | 76,6 R BaO    | 64,9 K        | 59,0 R LaO    |
| 11,0 R BaO    | 6 600 R NdO   | 87,1 R CrO    | 87,8 R CaO    | 64,7 R CaO    |
| 11,9 V SrO    | 20 R NdO      | 93,7 R LaO    | 90 R FeO      | 67,3 R CaO    |
| 16,2 V SrO    | 34,5 R BaO    | 7 208,0 V SrO | 91,1 R LaO    | 83,3 Na       |
| 16,2 R BaO    | 43,6 R CrO    | 49,1 R CrO    | 99,0 K        | 94,8 Na       |
| 54,9 R MnO    | 50 R NdO      | 54,3 R BaO    | 7 712,2 R CaO | 96,1 R LaO    |
| 65,1 R BaO    | 6 700 R FeO   | 64,5 V SrO    | 13,9 R CrO    | 8 230 R FeO   |
| 67,3 R CrO    | 04,5 R BaO    | 86,0 V SrO    | 15,5 R CaO    | 33,1 R LaO    |
| 69,6 R BaO    | 07,8 Li       | 7 308,3 R CaO | 21,1 R CaO    | 57,8 R SrO    |
| 75,9 R MnO    | 15,1 R CrO    | 13,8 R CrO    | 25,0 R LaO    | 70,7 R LaO    |
| 80,7 R FeO    | 50 V CaO      | 18,5 R CaO    | 57,7 Rb       | 72,2 R SrO    |
| 6 203,2 R MnO | 71,8 R CrO    | 26 R CaO      | 75 R FeO      | 8 302 R FeO   |
| 18,3 R FeO    | 82,8 R BaO    | 36,9 R BaO    | 78,1 R CrO    | 60,3 R CrO    |
| 24,7 R BaO    | 6 829,2 R CrO | 75,3 R CrO    | 7 800,2 Rb    | 8 453,5 R LaO |
| 29,1 R CrO    | 57,2 R BaO    | 7 403,5 R LaO | 15,2 R BaO    | 90,0 R LaO    |
| 69,0 V CaO    | 61,4 V SrO    | 28 R FeO      | 42,8 R CrO    | 8 521,1 Cs    |
| 91,0 R BaO    | 67,9 V SrO    | 34,3 R LaO    | 52,8 R SrO    | 26,6 R LaO    |
| 94,1 R CrO    | 75,6 V SrO    | 36 V SrO      | 82,3 R SrO    | 63,5 R LaO    |
| 6 358,0 R BaO | 84,5 V SrO    | 39,5 R CrO    | 7 902,0 R SrO | 78 R FeO      |
| 63,7 R CrO    | 91,5 R CrO    | 40,4 R BaO    | 05,1 R BaO    | 8 600,8 R LaO |
| 94,3 R CrO    | 6 931,4 R BaO | 65,2 R LaO    | 08,0 R CrO    | 38,5 R LaO    |
| 6 441 R NdO   | 39,0 K        | 89,7 V SrO    | 10,5 R LaO    | 52,2 R CaO    |
| 23,1 R BaO    | 57,2 R CrO    | 96,5 R LaO    | 44,9 R LaO    | 76,6 R LaO    |
| 25 R NdO      | 64,7 K        | 7 500,6 R SrO | 47,6 Rb       | 8 700,0 R SrO |
| 40 R NdO      |               | 22,8 R SrO    | 79,7 R LaO    | 22,5 R SrO    |
| 51,5 R CrO    | 7 007,1 R BaO | 23,5 R BaO    |               | 61,4 Cs       |
| 93,1 R BaO    | 11,2 R LaO    | 27 R FeO      | 8 014,8 R LaO | 90 R FeO      |
| 6 500 V CaO   | 22 R FeO      | 28,2 R LaO    | 15,7 Cs       | 8 943,5 Cs    |
| 11 R SmO      | 27,5 R CrO    | 41,6 R SrO    | 50,2 R LaO    |               |

On observe encore des spectres continus dans les domaines :

3 700-5 500 Å, dû à MoO (<sup>2</sup>),  
 7 650-7 300 Å, dû à NdO,  
 7 900-9 000 Å, dû à BaO.

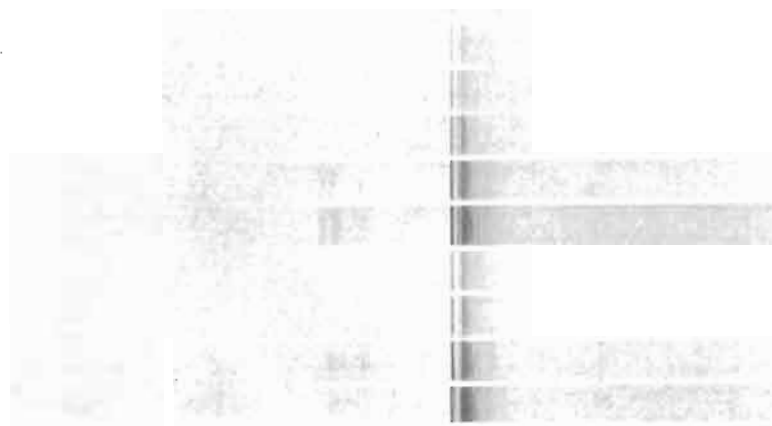
# PLANCHES

---

# PLANCHE I

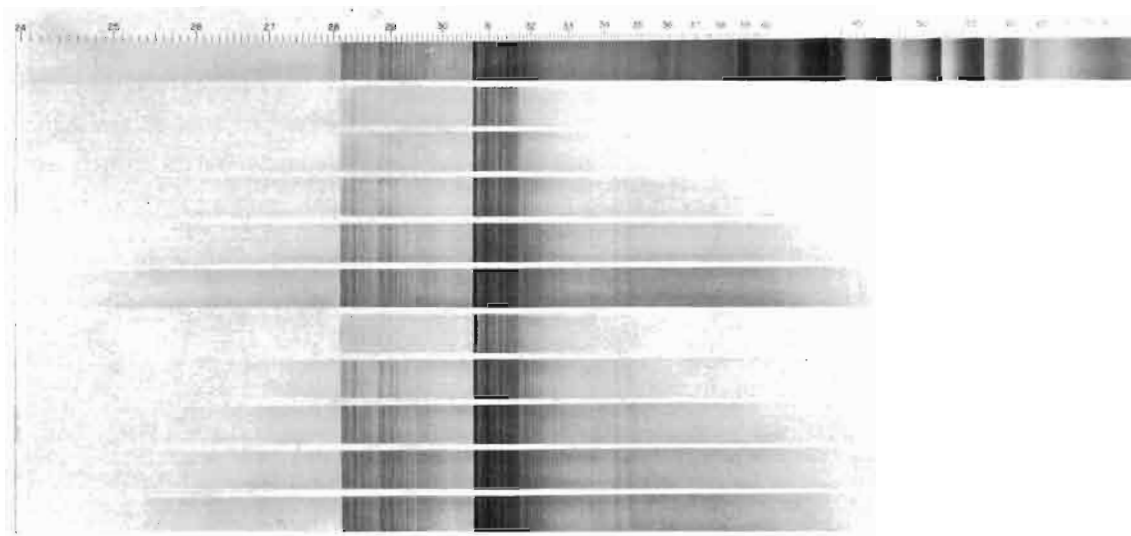


1



Ca  
Plaques Kodak L11  
Na K

2



Ca  
Plaques Kodak L11

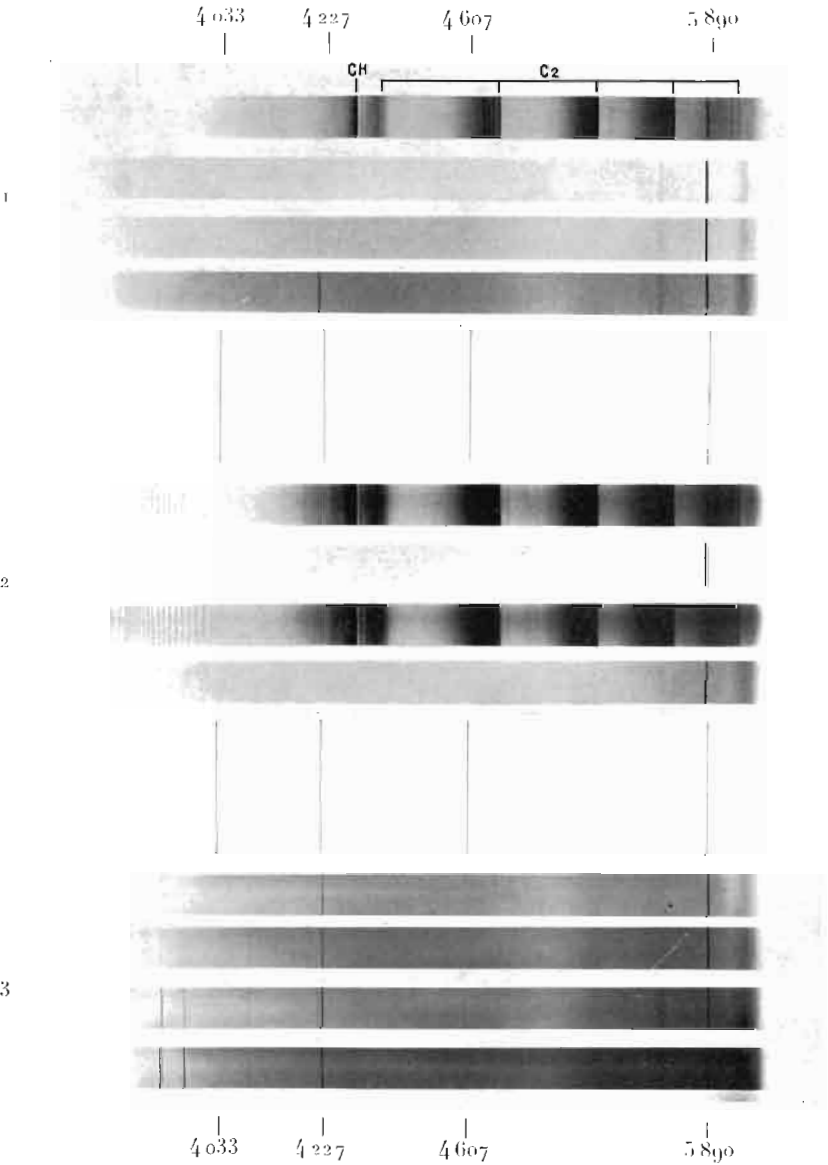
## *Flamme air-acétylène*

|         | Fente (μ) | Temps (s) |
|---------|-----------|-----------|
| Dard    | 40        | 60        |
| Panache | 60        | 15        |
| »       | »         | 30        |
| »       | »         | 60        |
| »       | »         | 120       |
| »       | »         | 300       |
| »       | »         | 600       |
| »       | 80        | 60        |
| »       | 100       | »         |
| »       | 200       | »         |
| »       | 300       | »         |

## *Flamme oxygène-acétylène*

|         | Fente (μ) | Temps (s) |
|---------|-----------|-----------|
| Dard    | 20        | 15        |
| Panache | »         | 10        |
| »       | »         | 15        |
| »       | »         | 30        |
| »       | »         | 60        |
| »       | »         | 120       |
| »       | 10        | 30        |
| »       | 20        | »         |
| »       | 30        | »         |
| »       | 40        | »         |
| »       | 50        | »         |

PLANCHE II



SPECTROGRAPHE DE LA SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'OPTIQUE A OPTIQUE EN VERRE

|         |                       |                                            |
|---------|-----------------------|--------------------------------------------|
| Dard    | flamme air-acétylène. | Plaque panchromatique 2 000<br>Guilleminot |
| Panache | » » »                 |                                            |
| »       | » oxygène-propane.    | Fente = 60 $\mu$                           |
| »       | » oxygène-acétylène   | Temps = 60 s                               |

|         |                           |                                            |
|---------|---------------------------|--------------------------------------------|
| Dard    | flamme air-acétylène pur. | Plaque panchromatique 2 000<br>Guilleminot |
| Panache | » » » pur.                |                                            |
| Dard    | » » » non-purifié.        | Fente = 60 $\mu$                           |
| Panache | » » » non-purifié         | Temps = 60 s                               |

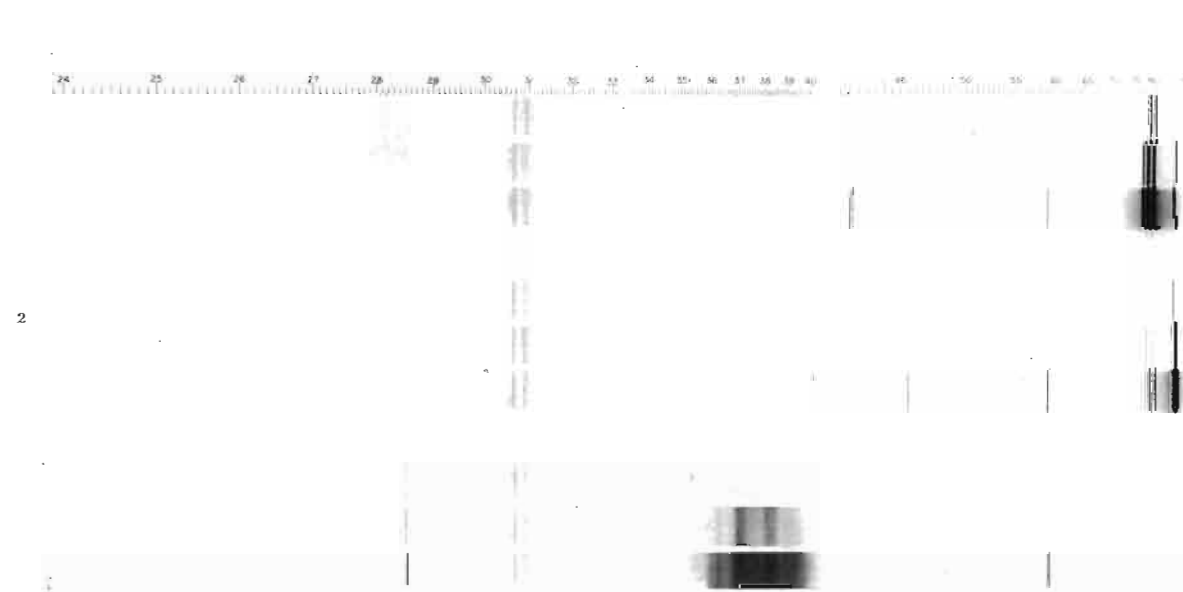
|                                      | Fente ( $\mu$ ) | Temps (s) |
|--------------------------------------|-----------------|-----------|
| Panache flamme oxygène-acétylène pur | 60              | 30        |
| » » » » pur.                         | »               | 60        |
| » » » » non-purifié.                 | »               | 30        |
| » » » » non-purifié.                 | »               | 60        |

Plaque panchromatique 2 000 Guilleminot

# PLANCHE III



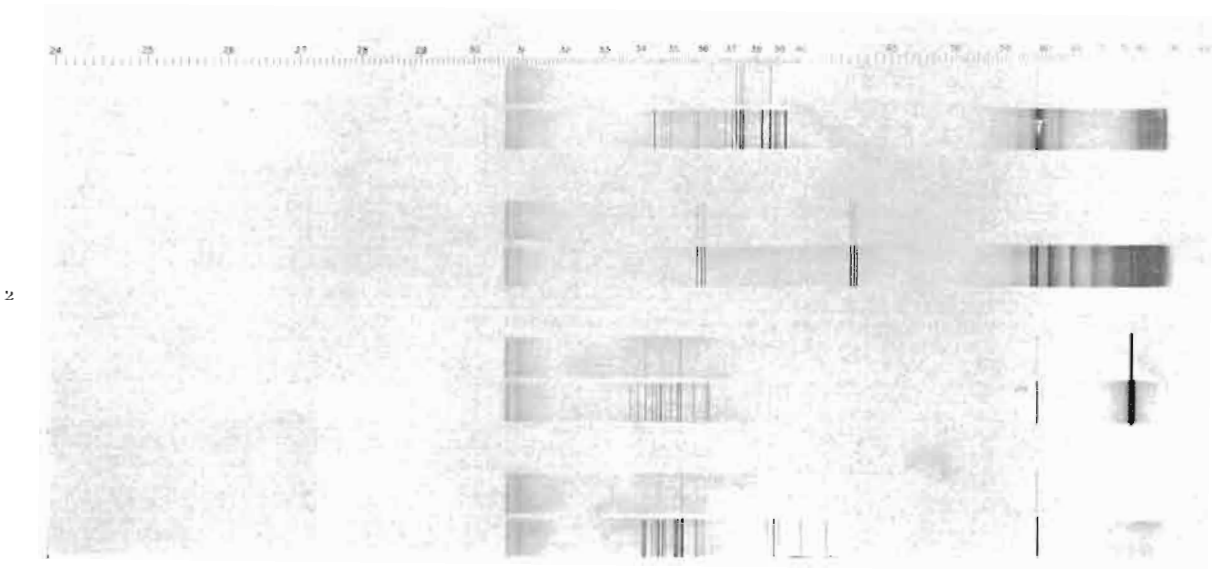
| <i>Flamme air-acétylène</i> |                           |                                                      |
|-----------------------------|---------------------------|------------------------------------------------------|
| Élément                     | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ |                                                      |
| Li                          | 10                        | Plaque Kodak L11<br>Fente = 60 $\mu$<br>Temps = 60 s |
|                             | 100                       |                                                      |
|                             | 1 000                     |                                                      |
| Na                          | 10                        |                                                      |
|                             | 100                       |                                                      |
|                             | 1 000                     |                                                      |
| K                           | 10                        |                                                      |
|                             | 100                       |                                                      |
|                             | 1 000                     |                                                      |



| <i>Flamme air-acétylène</i> |                           |                                                      |
|-----------------------------|---------------------------|------------------------------------------------------|
| Élément                     | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ |                                                      |
| Rb                          | 10                        | Plaque Kodak L11<br>Fente = 60 $\mu$<br>Temps = 60 s |
|                             | 100                       |                                                      |
|                             | 1 000                     |                                                      |
| Cs                          | 10                        |                                                      |
|                             | 100                       |                                                      |
|                             | 1 000                     |                                                      |
| Mg                          | 250                       |                                                      |
|                             | 2 500                     |                                                      |
|                             | 25 000                    |                                                      |

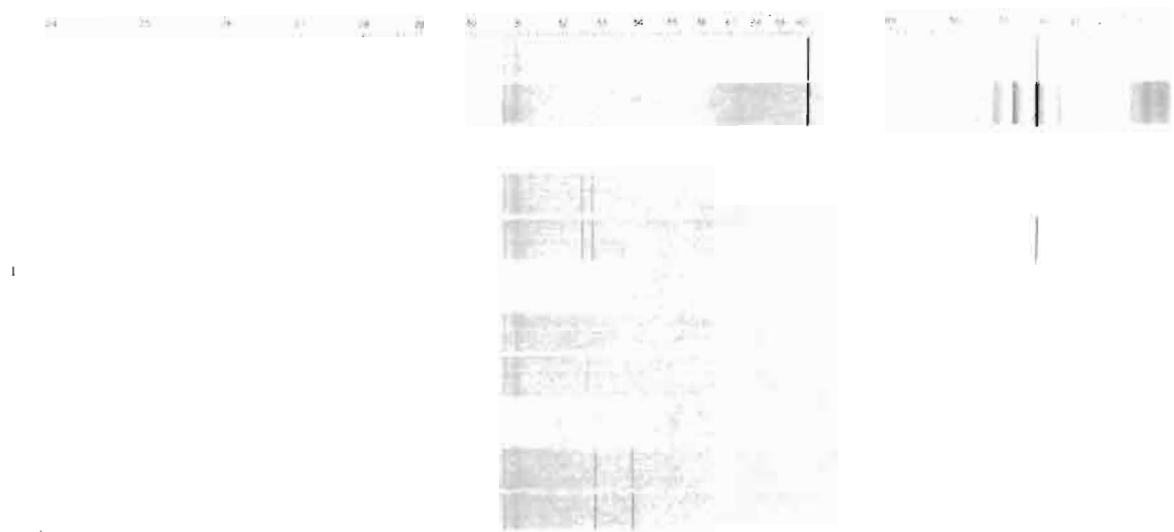


| Flamme air-acétylène |                           |                  |
|----------------------|---------------------------|------------------|
| Élément              | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ |                  |
| Ca                   | 50                        | Plaque Kodak Ln  |
|                      | 500                       |                  |
|                      | 5 000                     |                  |
|                      |                           | Fente = 60 $\mu$ |
|                      |                           | Temps = 60 s     |
| Sr                   | 50                        |                  |
|                      | 500                       |                  |
|                      | 5 000                     |                  |
| Ba                   | 50                        |                  |
|                      | 500                       |                  |
|                      | 5 000                     |                  |



| Flamme air-acétylène |                           |                  |
|----------------------|---------------------------|------------------|
| Élément              | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ |                  |
| Fe                   | 500                       | Plaque Kodak Ln  |
|                      | 5 000                     |                  |
|                      |                           |                  |
|                      |                           | Fente = 60 $\mu$ |
|                      |                           | Temps = 60 s     |
| Cr                   | 500                       |                  |
|                      | 5 000                     |                  |
|                      |                           |                  |
| Ni                   | 500                       |                  |
|                      | 5 000                     |                  |
|                      |                           |                  |
| Co                   | 500                       |                  |
|                      | 5 000                     |                  |
|                      |                           |                  |

PLANCHE V

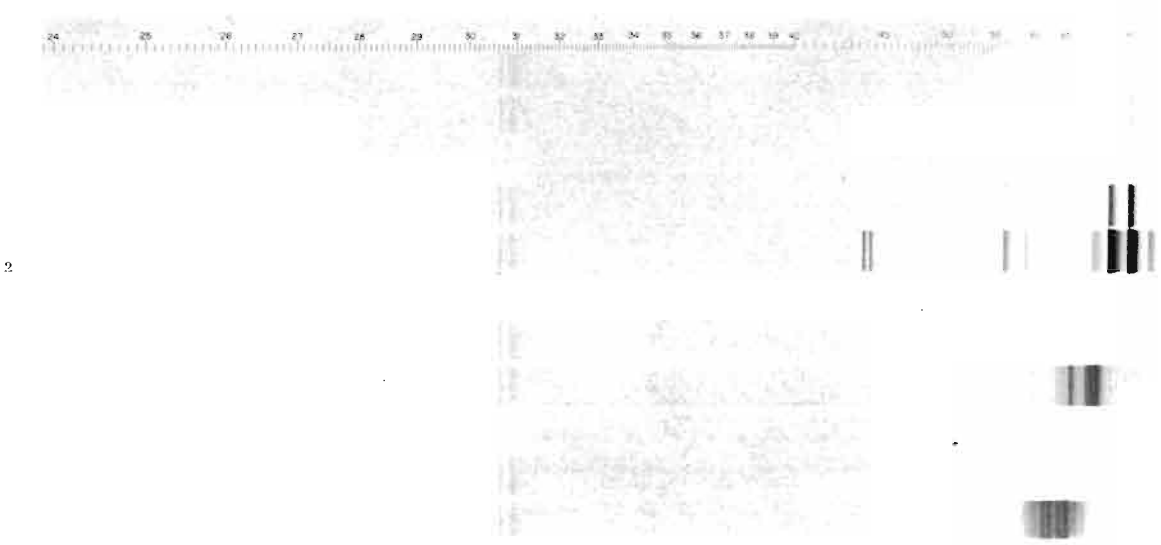


| <i>Flamme air-acétylène</i> |                           |                                  |
|-----------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| Elément                     | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ |                                  |
| Mn                          | 500                       | Plaque Kodak L11                 |
|                             | 5 000                     |                                  |
| Cu                          | 500                       | Fente = 60 $\mu$<br>Temps = 60 s |
|                             | 5 000                     |                                  |
| Cd                          | 500                       |                                  |
|                             | 5 000                     |                                  |
| Ag                          | 500                       |                                  |
|                             | 5 000                     |                                  |



| <i>Flamme air-acétylène</i> |                           |                                  |
|-----------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| Elément                     | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ |                                  |
| Ga                          | 500                       | Plaque Kodak L11                 |
|                             | 5 000                     |                                  |
| In                          | 500                       | Fente = 60 $\mu$<br>Temps = 60 s |
|                             | 5 000                     |                                  |
| Pt                          | 10 000                    |                                  |
| Rh                          | 2 000                     |                                  |
| Ru                          | 1 000                     |                                  |

PLANCHE VI



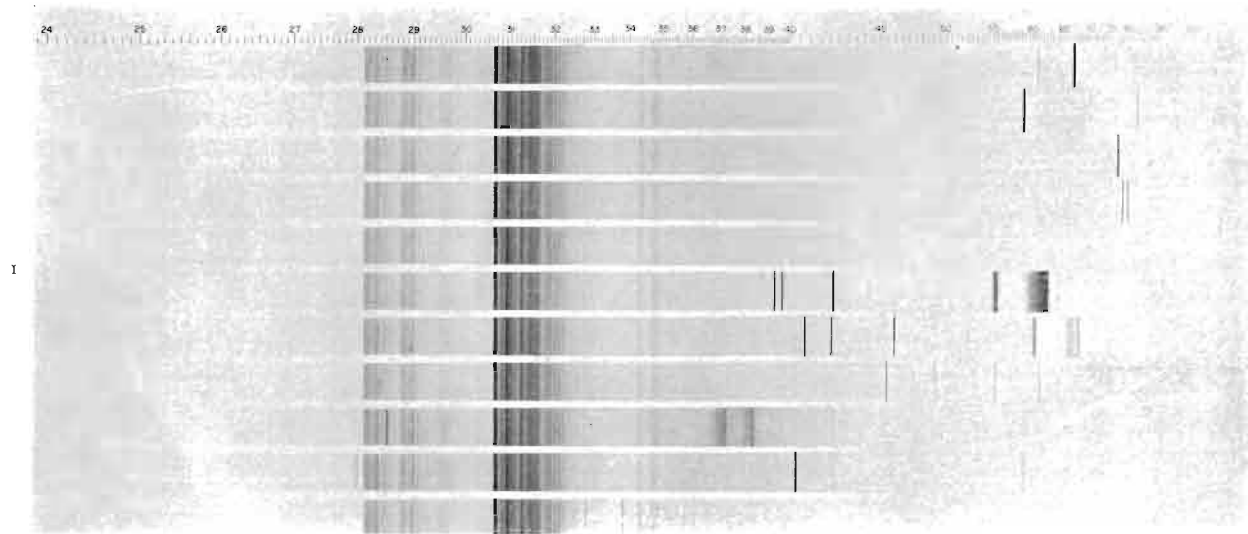
*Flamme air-acétylène*

| Élément | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ |                  |
|---------|---------------------------|------------------|
| Pr      | 500                       | Plaque Kodak L11 |
|         | 5 000                     |                  |
| Tl      |                           | Fente = 60 $\mu$ |
|         | 500                       | Temps = 60 s     |
|         | 5 000                     |                  |
| Pb      | 1 000                     |                  |
|         | 10 000                    |                  |
| Pd      | 500                       |                  |
|         | 5 000                     |                  |

*Flamme air-acétylène*

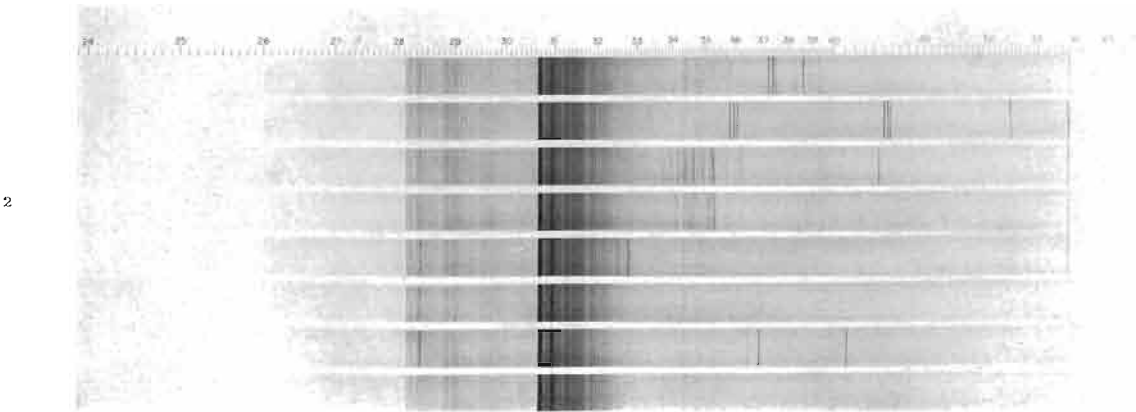
| Élément | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ |                  |
|---------|---------------------------|------------------|
| Ce      | 500                       | Plaque Kodak L11 |
|         | 5 000                     |                  |
| La      |                           | Fente = 60 $\mu$ |
|         | 500                       | Temps = 60 s     |
|         | 5 000                     |                  |
| Nd      | 500                       |                  |
|         | 5 000                     |                  |
| Sm      | 500                       |                  |
|         | 5 000                     |                  |

PLANCHE VII



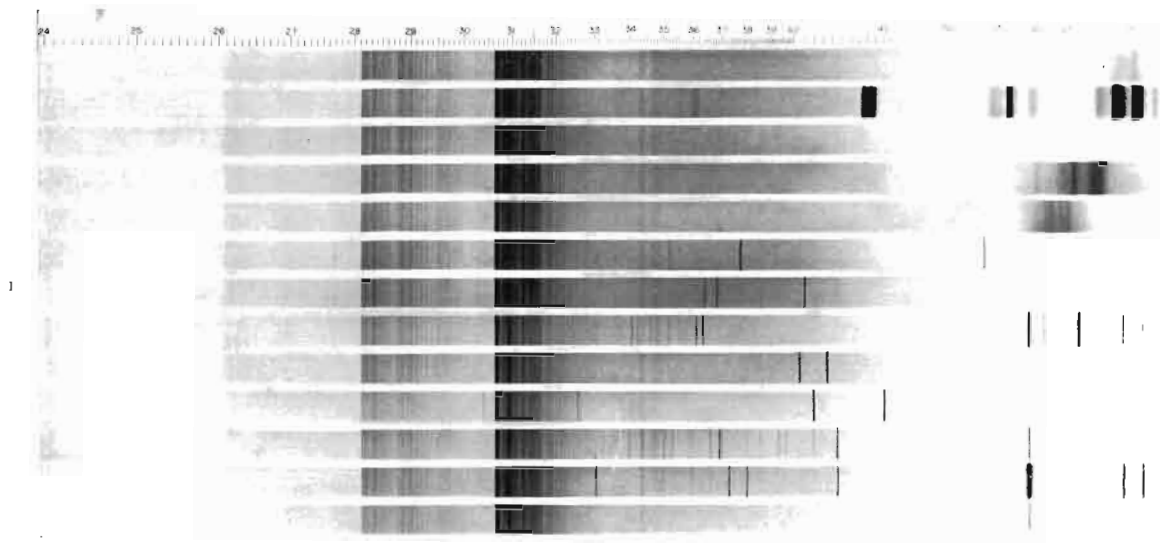
*Flamme oxygène-acétylène*

| Élément | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ |                  |
|---------|---------------------------|------------------|
| Li      | 100                       | Plaque Kodak L11 |
| Na      | »                         |                  |
| K       | »                         | Fente = 15 $\mu$ |
| Rb      | »                         | Temps = 30 s     |
| Cs      | »                         |                  |
| Ca      | 1 000                     |                  |
| Sr      | »                         |                  |
| Ba      | »                         |                  |
| Mg      | 5 000                     |                  |
| Mn      | 1 000                     |                  |
| Ag      | 1 000                     |                  |

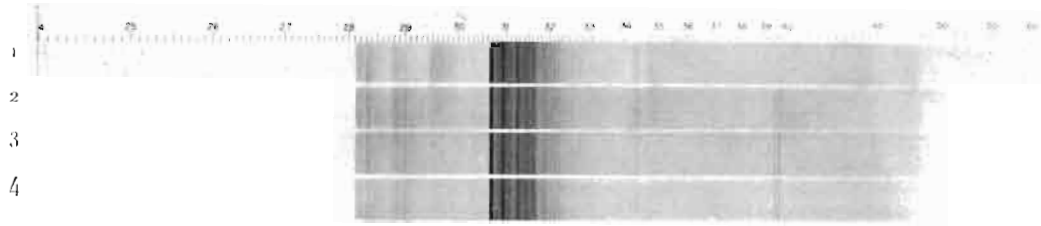


*Flamme oxygène-acétylène*

| Élément | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ |                  |
|---------|---------------------------|------------------|
| Fe      | 500                       | Plaque Kodak L11 |
| Cr      | »                         |                  |
| Ni      | »                         | Fente = 15 $\mu$ |
| Co      | »                         | Temps = 30 s     |
| Cu      | »                         |                  |
| Cd      | 5 000                     |                  |
| Pb      | »                         |                  |
| Hg      | 10 000                    |                  |



| Flamme oxygène-acétylène |                           |                  |
|--------------------------|---------------------------|------------------|
| Élément                  | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ |                  |
| Ce                       | 5 000                     | Plaque Kodak Ln  |
| La                       | 5 000                     |                  |
| Pr                       | »                         | Fente = 20 $\mu$ |
| Nd                       | »                         | Temps = 30 s     |
| Sm                       | »                         |                  |
| Tl                       | »                         |                  |
| Pb                       | 10 000                    |                  |
| Pd                       | 5 000                     |                  |
| Ga                       | »                         |                  |
| In                       | »                         |                  |
| Rb                       | 2 000                     |                  |
| Ru                       | 1 000                     |                  |
| Pt                       | 10 000                    |                  |

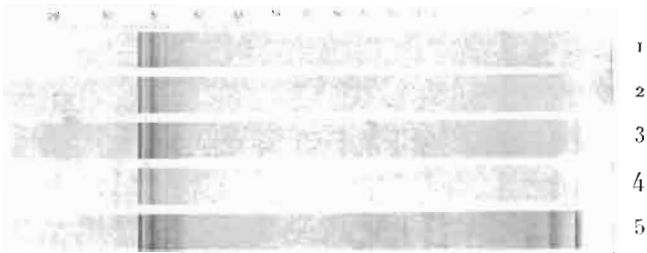


| Flamme oxygène-acétylène |         |                           |
|--------------------------|---------|---------------------------|
|                          | Élément | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ |
| 1                        | Al      | 100                       |
| 2                        | »       | 1 000                     |
| 3                        | »       | 10 000                    |
| 4                        | »       | 50 000                    |

Plaque panchromatique Guillemiot

Fente = 15  $\mu$

Temps = 30 s



| Flamme air-acétylène |         |                           |                 |
|----------------------|---------|---------------------------|-----------------|
|                      | Élément | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ | Fente ( $\mu$ ) |
| 1                    | Al      | 100                       | 15              |
| 2                    | »       | 1 000                     | »               |
| 3                    | »       | 10 000                    | »               |
| 4                    | »       | 100 000                   | »               |
| 5                    | »       | 100 000                   | »               |

Plaque orthochromatique rapide Guillemiot

# PLANCHE IX



*Flamme air-acétylène*, pulvérisation par étincelles

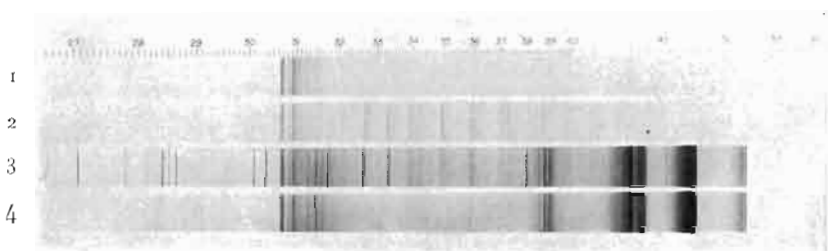
| Élément                                |   |
|----------------------------------------|---|
| Fe                                     | — |
| Ni                                     | — |
| Cr                                     | — |
| Co                                     | — |
| Cu                                     | — |
| Fe + 18 0/0 Cr, 8 0/0 Ni               |   |
| Sn + Pb 50 0/0 + Fe 3 0/0 + Cu 0,1 0/0 |   |
| Sn + Pb 50 0/0 + Cu 0,1 0/0            |   |

Plaque orthochromatique rapide Guillemiot

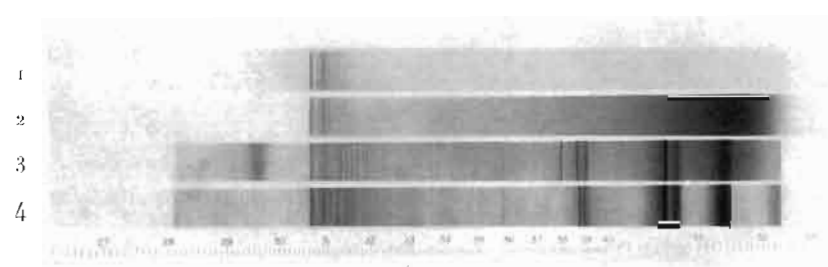
Fente = 40  $\mu$

Temps = 60 s

2



3

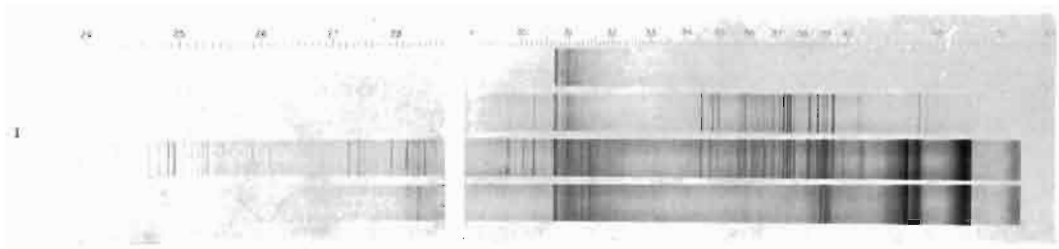


*Flamme air-acétylène*

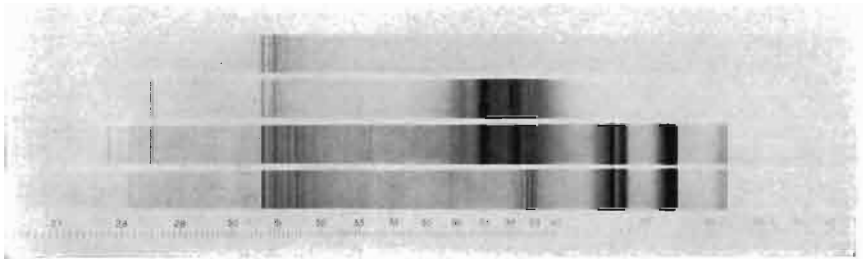
| Elément | Région  | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ |                                           |
|---------|---------|---------------------------|-------------------------------------------|
| 1 —     | Panache | —                         | Plaque orthochromatique rapide Guillemiot |
| 2 Sn    | »       | 30 000                    |                                           |
| 3 Sn    | Dard    | 30 000                    | Fente = 25 $\mu$                          |
| 4 —     | »       | —                         | Temps = 60 s                              |

*Flamme air-acétylène*

| Elément | Région  | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ |                                           |
|---------|---------|---------------------------|-------------------------------------------|
| 1 —     | Panache | —                         | Plaque orthochromatique rapide Guillemiot |
| 2 Mo    | »       | 30 000                    |                                           |
| 3 Mo    | Dard    | 30 000                    | Fente = 25 $\mu$                          |
| 4 —     | »       | —                         | Temps = 60 s                              |

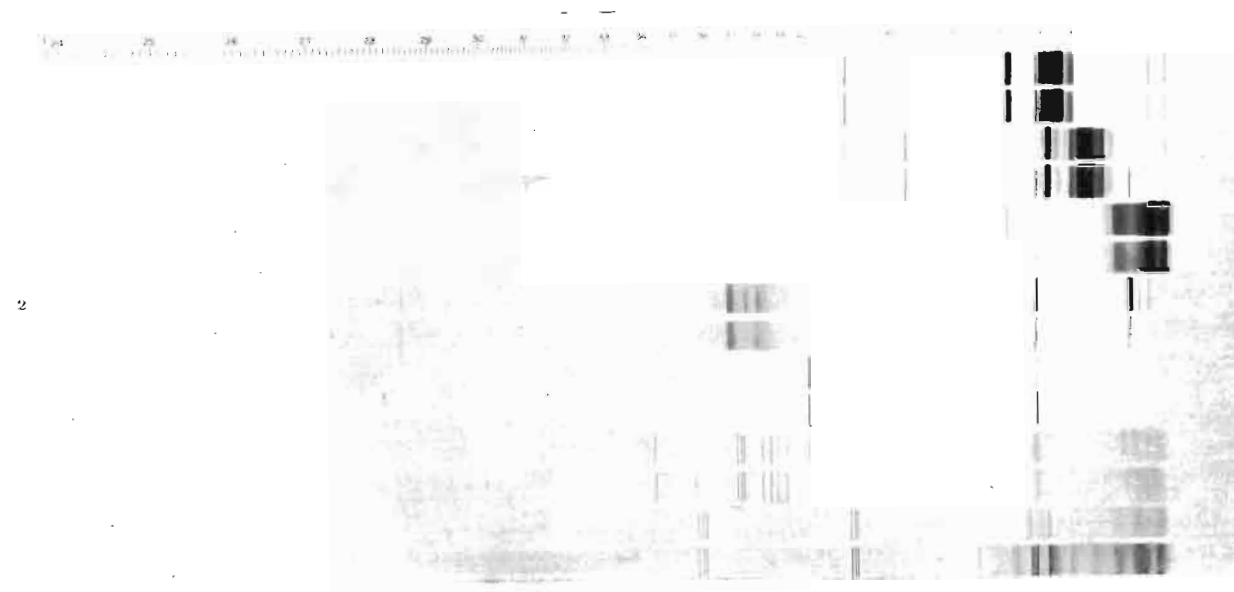
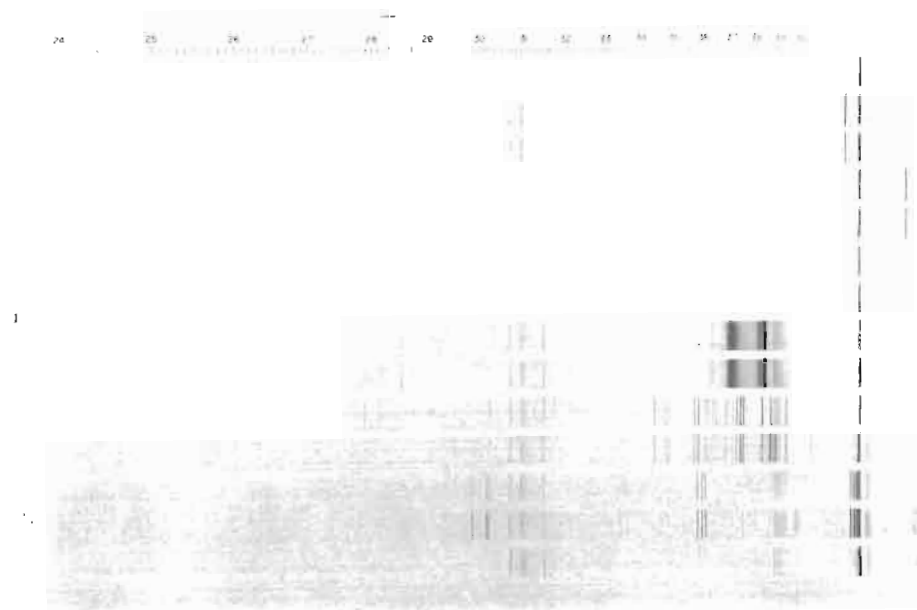


| Flamme air-acétylène |         |                           |                                           |
|----------------------|---------|---------------------------|-------------------------------------------|
| Élément              | Région  | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ |                                           |
| —                    | Panache | —                         | Plaque orthochromatique rapide Guillemiot |
| Fe                   | »       | 5 000                     |                                           |
| Fe                   | Dard    | 5 000                     | Fente $\approx 25 \mu$                    |
| —                    | »       | —                         | Temps $\approx 60 \text{ s}$              |



| Flamme air-acétylène |         |                           |                                           |
|----------------------|---------|---------------------------|-------------------------------------------|
| Élément              | Région  | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ |                                           |
| —                    | Panache | —                         | Plaque orthochromatique rapide Guillemiot |
| Mg                   | »       | 10 000                    |                                           |
| Mg                   | Dard    | 10 000                    | Fente $\approx 25 \mu$                    |
| —                    | »       | —                         | Temps $\approx 60 \text{ s}$              |

# PLANCHE XI



## *Flamme air-acétylène. — Dard*

| Élément                    | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ |                  |
|----------------------------|---------------------------|------------------|
| Dard                       | —                         | Plaque Kodak L11 |
| $\text{CaCl}_2$            | 10 000                    |                  |
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | »                         | Fente = $25 \mu$ |
| $\text{SrCl}_2$            | »                         | Temps = 60 s     |
| $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | »                         |                  |
| $\text{BaCl}_2$            | »                         |                  |
| $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ | »                         |                  |
| $\text{MgCl}_2$            | »                         |                  |
| $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ | »                         |                  |
| $\text{FeCl}_3$            | »                         |                  |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ | »                         |                  |
| $\text{CrCl}_3$            | »                         |                  |
| $\text{CrO}_3$             | »                         |                  |
| Dard                       | —                         |                  |

## *Flamme air-acétylène. — Panache*

| Élément                    | $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ |                  |
|----------------------------|---------------------------|------------------|
| $\text{CaCl}_2$            | 10 000                    | Plaque Kodak L11 |
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | »                         |                  |
| $\text{SrCl}_2$            | »                         |                  |
| $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | »                         | Fente = $10 \mu$ |
| $\text{BaCl}_2$            | »                         | Temps = 60 s     |
| $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ | »                         |                  |
| $\text{MgCl}_2$            | »                         |                  |
| $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ | »                         |                  |
| $\text{MnCl}_2$            | 5 000                     |                  |
| $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ | »                         |                  |
| $\text{FeCl}_3$            | 10 000                    |                  |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ | »                         |                  |
| $\text{CrCl}_3$            | »                         |                  |
| $\text{CrO}_3$             | »                         |                  |

**BIBLIOGRAPHIE COMPLÉMENTAIRE**

\*  
\* \*

**INDEX ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES**

**INDEX ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS CITÉS**

**TABLE DES MATIÈRES**





## BIBLIOGRAPHIE COMPLÉMENTAIRE

Nous avons rassemblé ici une liste d'articles non cités dans le cours de l'ouvrage, mais que le lecteur pourra consulter avec fruit. Ils sont tous consacrés à l'utilisation de la flamme comme source d'excitation en analyse spectrale. Le lecteur y trouvera quelques détails techniques qui n'ont pu prendre place dans le cours de notre exposé, mais surtout la description d'un grand nombre d'applications pratiques dans les domaines les plus divers : chimie analytique, biologie animale et végétale, géologie, pédologie, métallurgie, etc.

Pour établir cette bibliographie, nous avons utilisé, en dehors de notre propre documentation, les ouvrages suivants :

— Le Bulletin Analytique du Centre National de la Recherche Scientifique.

— Les Chemical Abstracts, édités par l'American Chemical Society.

— Les Spectrochemical Abstracts, I, 1933-1937, rédigés par F. TWYMAN.

— Les Spectrochemical Abstracts, II, 1938-1939, rédigés par E. H. S. VAN SOMEREN.

— Les Spectrochemical Abstracts, III, 1940-1945, rédigés par E. H. S. VAN SOMEREN, édités par A. Hilger.

— Chemical Spektralanalyse, de HENRICI et SCHEIBE, publié par la Chemical Verlagsgesellschaft (Leipzig).

Les titres des articles ont été traduits en français.

AMBLER (P.), GRIGGS (M. A.). — Dosage des métaux dans quelques pectinates. *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **13**, 102-103 (1941).

BECKMAN (A. O.). — National Technical Laboratories, South Pasadena, Calif. *Bull.*, **193 B** (1948).

BELKE (J.), DIERKESMANN (A.). — Dosage de Na, K, Ca dans des extraits biologiques par photométrie de flamme. *Arch. exptl. Path. Pharmacol.*, **205**, 629-646 (1948).

BERRY (J. W.), CHAPPELL (D. G.), BARNES (R. B.). — Méthode améliorée pour la photométrie de flamme. *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **18**, 19-24 (1946).

BLACK (I. A.), SMITH (E.). — Dosage des bases échangeables dans les sols par la méthode de Lundegårdh. *J. Sci., Food. Agr.*, **4**, 201-208 (1950).

BOGUE (R. H.). — Photomètre à flamme pour le dosage de Na et K dans le ciment de Portland. *J. Research. Natl. Bur. Standards*, **43**, 173-182 (1949). Res. pap. n° 2019.

BOSSUET (R.). — Sur la sensibilité photographique des raies des métaux alcalins dans la flamme oxy-acétylénique. *C. R. Acad. Sci., Paris*, **196**, 469-470 (1933).

BOSSUET (R.). — Recherche des métaux alcalins dans les eaux naturelles. *C. R. Acad. Sci., Paris*, **199**, 131 (1934).

BOSSUET (R.). — Analyse spectrographique quantitative des métaux alcalins. Application au césium dans les eaux minérales. *C. R. Acad. Sci., Paris*, **200**, 1094 (1935).

BREALEY (L.), ROSS (R. F.). — Photomètre à flamme, présentation de deux instruments. *Analyst*, **76**, 334-339 (1951).

BREWSTER (D. A.), CLAUSEN (C. J.). — Dosage rapide du Na dans l'aluminium. *Iron Age*, **166**, 88-92 (1950).

CALFEE (R. K.), MCHARGUE (J. S.). — Dosage spectroscopique du Bore. *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **9**, 288-290 (1937).

CIORNAI (J.). — Photométrie de flamme. Quelques applications. *Anais. Assoc. Quim. Brasil*, **9**, 34-39 (1950).

CONRAD (A. L.), JOHNSON (W. C.). — Dosage des additions dans les huiles de pétrole par photométrie de flamme. *Anal. Chem.*, **22**, 1530-1533 (1950).

DOMINGO (W. R.), KLYNE (W.). — Photomètre photoélectrique à flamme. *Biochem. J.*, **45**, 400-408 (1949).

DUBBS (C.). — Photomètre de Perkin-Elmer à sensibilité accrue. *Anal. Chem.*, **24**, 1654-1656 (1952).

DUNKER (E.), PASSOW (H.). — Augmentation de la précision des analyses par photométrie de flamme. *Biochem. Z.*, **321**, 152-157 (1950).

EGGERTSEN (F. T.), WYLD (G.), LYKKEN (L.). — Contrôle des interférences produites par les acides et les sels sur le dosage du potassium par photométrie de flamme. *Ann. Soc. Testing Materials, Symposium on Flame Photometry, Spec. Tech. Publ.*, **116**, 52-65 (1951).

ELLIOT (F. H.). — Établissement des caractéristiques d'un photomètre à flamme et des substances qui interfèrent. *Canadian J. Technol.*, **29**, 111-122 (1951).

ELLS (V. R.), MARSHALL (C. E.). — Dosage des bases échangeables par la méthode spectrographique de Lundegårdh. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, **4**, 131 (1939).

FISHER (J.), ZETTLER (H.). — Manipulation du photomètre à flamme de Riehm-Lange. *Chem. Ing. Tech.*, **24**, 146-148 (1952).

FOX (H. M.), RAMAGE (H.). — Analyse spectrale des substances animales. *Proc. Roy. Soc., B*, **108**, 157 (1931).

GAIR (C. J. D.). — Analyse spectrale technique. *Chem. Age*, **33**, 517-518 (1935).

GAZZI (V.). — Analyse spectrale qualitative des éléments Cs, Rb, K dans une eau minérale. *Ann. Chim. App.*, **24**, 595-612 (1934).

GAZZI (V.). — Analyse spectrale quantitative par la flamme. Dosage du Cs, Rb, K et Li. *Ann. Chim. App.*, **29**, 500 (1939).

- GIESEKE (F.), RATHJE (W.), KRUMMEL (W.). — Dosage du K dans les cendres de plantes par spectrographie à l'aide de la méthode de Lundegårdh améliorée. *Bodenk. Pflanz.*, **7**, 173 (1938).
- GIESEKE (F.), RATHJE (W.). — Dosage de K dans les cendres de plantes à l'aide des photomètres de flamme de Siemens et de Zeiss. *Bodenk. Pflanz.*, **9-10**, 776 (1938).
- GILBERT (P. T.). — Dosage de Na et Ca par photométrie de flamme. Beckman, tirés à part n° R-26 (1949), South Padana, Californie.
- GILLILAND (J. L.). — Utilisation du photomètre à flamme pour le dosage des alcalins dans les silicates, l'eau et les métaux. *Am. Soc. Testing Materials, Symposium on Flame Photometry. Spec. Tech. Publ.*, **416**, 33-42 (1952).
- GOY (S.). — Méthode très simple pour le dosage de K par photométrie. *Angew. Chem.*, **50**, 301-302 (1937).
- GRIGGS (M. A.). — Utilisation de la méthode spectrographique de Lundegårdh. *Science*, **89**, 134 (1939).
- GRIGGS (M. A.). — Le brûleur air-acétylène de Lundegårdh. *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **17**, 599 (1945).
- GRIGGS (M. A.), JOHNSTON (R.), ELLEDGE (B. E.). — Analyse minérale de matières biologiques par la méthode spectrographique de Lundegårdh. *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **13**, 99-101 (1941).
- HALSTEAD (W. J.), CHAITKEN. — Dosage par photométrie de flamme du Na et K dans les sols et autres matériaux siliceux. *Public Roads*, **26**, n° 5, 99-104 (1950).
- HEIDEL (R. H.), FASSEL (V. A.). — Instrument avec étalon interne pour la photométrie de flamme. *Anal. Chem.*, **23**, 784-788 (1951).
- HERRMANN (R.). — Revue des méthodes rapides pour le dosage du potassium assimilable dans les sols. Appareil de Riehm-Lange. *Bodenk. Pflanz.*, **29**, 252-274 (1943).
- HERRMANN (R.), LEDERLE (P.). — Utilisation du gaz de ville pour le dosage de K par photométrie de flamme. *Bodenk. Pflanz.*, **30**, 189-196 (1942).
- HERRMANN (R.), BAUMANN (R.). — Microméthode pour le dosage de Na, K et Ca par photométrie de flamme. *Z. Ges. expit. Med.*, **119**, 487-489 (1952); **118**, 187 (1952).
- HEYES (J.). — Dosage de Mn et Cr par photoélectrométrie directe de flamme. *Z. Elektrochem.*, **42**, 532 (1936).
- HEYES (J.). — Dosage photoélectrique de Cu. *Z. Elektrochem.*, **43**, 560 (1937).
- HINSVARK (O. N.), WITTEW (S. H.), SELL (H. N.). — Dosage de Ca, Sr, Ba dans un mélange par photométrie de flamme. *Anal. Chem.*, **25**, 320-322 (1953).
- HULTGREN (R.). — Procédé d'analyse spectrale par flamme-étincelle. Étude des interférences. *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 2320-2328 (1932).
- HUNT (H.). — La spectroscopie en chimie. I. Spectres de flamme. *J. Chem. Educat.*, **10**, 487-489 (1933).
- INMAN (W. R.), ROGERS (R. A.), FOURNIER (J. A.). — Dosage de Na et K dans le Li métallique. *Anal. Chem.*, **23**, 482-483 (1951).
- IVANOV (D. N.). — Dosage du Cu dans les sols par analyse spectrale. *Pedology*, **34**, n° 11, 94 (1939).
- JANSEN (W. H.), HEYES (J.). — Utilisation de l'analyse spectrale pour le dosage des éléments alcalins et alcalino-terreux. Première communication Hoppe-Seylers. *Z. Physiol. Chem.*, **241**, 15-87 (1932).
- JANSEN (W. H.), HEYES (J.). — Utilisation de l'analyse spectrale pour le dosage des éléments alcalins et alcalino-terreux. II. Microdosage de Na et Li. *Z. physik. Chem.*, **A. 168**, 257-266 (1934).
- JANSEN (W. H.), HEYES (J.), RICHTER (C.). — Utilisation de l'analyse spectrale pour le dosage des éléments alcalins et alcalino-terreux. III. Microdosage de Na dans le sang. *Z. physik. Chem.*, **A. 168**, 267-273 (1934).
- JANSEN (W. H.), HEYES (J.), RICHTER (C.). — Utilisation de l'analyse spectrale pour le dosage des éléments alcalins et alcalino-terreux. IV. Microdosage de K et Ca. *Z. physik. Chem.*, **A. 171**, 268-280 (1934).
- JANSEN (W. H.), HEYES (J.), RICHTER (C.). — Utilisation de l'analyse spectrale pour le dosage des éléments alcalins et alcalino-terreux. V. Détermination des alcalins par photoélectrométrie directe. *Z. physik. Chem.*, **A. 174**, 291-300 (1935).
- JOHNSTON (B. R.), DUNCAN (C. W.), LAWTON (K.), BENNE (E. J.). — Dosage du potassium dans les plantes par photométrie de flamme. *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists.*, **35**, 813-816 (1952).
- KAPUSCINSKI (V.), MOSS (N.), ZAK (B.), BOYLE (A.). — Dosage de Ca et Mg dans le sérum par photométrie de flamme. *Amer. J. Clin. Pathol.*, **22**, 687-691 (1952).
- KEIRS (R. J.), SPECK (S. J.). — Dosage des éléments minéraux dans le lait par photométrie de flamme. *J. Dairy Sci.*, **33**, 413-423 (1950).
- KNIGHT (S. B.), MATHIS (W. C.), GRAHAM (J. R.). — Analyse minérale avec le photomètre à flamme. *Anal. Chem.*, **23**, 1704-1706 (1951).
- KNIGHT (S. B.), PETERSON (M. H.). — Dosage de Na dans les sels des acides organiques par photométrie de flamme. *Anal. Chem.*, **24**, 1514-1516 (1952).
- LEDERLE (P.). — Remplacement de la cellule photoélectrique à gaz par une cellule à couche d'arrêt au sélénium dans le photomètre à flamme de Schuhknecht-Waibel. *Z. Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde*, **42**, 45-47 (1948).
- LEYTON (L.). — Photométrie de flamme. *Ann. Rept. Progress. Chem. Soc. (London)*, **45**, 326-330 (1948).
- LEYTON (L.). — Photomètre de flamme amélioré. *Analyst*, **76**, 723-728 (1951).
- LOHSE (H. W.). — Étude sur l'utilisation de spectres de flammes en analyse chimique. *Canadian J. Res.*, **12**, 519-532 (1935).
- LUNDEGÅRDH (H.). — Le procédé suédois d'analyse spectrale et son utilisation en industrie et agriculture. *K. Landbruks Akad. Handlingar Tidskr.*, **3**, 1-16 (1936).
- LUNDEGÅRDH (H.). — Analyse spectrale quantitative par la flamme et la flamme-étincelle. *Metallwirts.*, **17**, 1222-1226 (1938).
- LUNDEGÅRDH (H.), BERGSTRAND (H.). — Recherches sur le contenu en substances minérales du foie, par analyse spectrale. *Regiae Soc. Sci. Upsaliensis*, 4<sup>e</sup> série, **12**, 1-45 (1940).
- LUNDEGÅRDH (H.), PHILIPSON (T.). — La flamme-étincelle en analyse spectrale. *Lantbruks-Högskat. Ann.*, **5**, 249-260 (1938).
- LUNDGREN (Per). — Photométrie de flamme (résumé bibliographique). *Svensk. Farm. Tid.*, **56**, 433-444 et 457-471 (1952).

- MAVRODINEANU (R.). — Contrôle du pulvérisateur de Lundegårdh. *Streptochimica Acta*, **1**, 421-423 (1940).
- MEHLICH (A.), MONROE (R. J.). — Dosage du potassium par photométrie de flamme. *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **35**, 588-596 (1952).
- MOSHER (R. E.), BIRD (E. J.), BOYLE (A. J.). — Dosage de Ca dans une brucite et une magnésie à l'aide du photomètre de flamme. *Anal. Chem.*, **22**, 715-717 (1950).
- MOSHER (R. E.), ITANO (M.), BOYLE (A. J.), MYERS (G. B.), ISERI (L. T.). — Dosage du Ca dans le plasma humain par photométrie de flamme. *Am. J. Clin. Path.*, **21**, 75-78 (1951).
- MÜLLER (R. H.). — Dispositif de flamme pour le spectrophotomètre Beckman. *Anal. Chem.*, **19**, 21 A (1947).
- MUTH (H. W.). — Dosage du calcium dans le sérum par photométrie de flamme. *Arztl. Wochenschr.*, **8**, 160-162 (1953).
- MYERS (A. T.). — Amélioration du système d'alimentation d'un photomètre à flamme. *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **18**, 585 (1946).
- MCCLELLAND (J. A. C.), WHALLEY (H. K.). — L'appareil de Lundegårdh; construction et utilisation. *J. Soc. Chem. Ind.*, **60**, 288 T-291 T (1941).
- MCHARGUE (J. S.), CALFEE (R. K.). — Dosage spectroscopique du bore. *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **4**, 385-388 (1932).
- NAKAI (T.), ISHIDA (R.), HIDAKA (S.). — Analyse spectrale quantitative à l'aide de la flamme. I. Dosage de Mn. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec.*, **73**, 19-22 (1952).
- NATLSON (S.). — Utilisation du photomètre de flamme Perkin-Elmer dans le laboratoire de clinique. *Am. J. Clin. Path.*, **20**, 463-472 (1950).
- NORINDER (E.). — Dosage de Ca, K, Na et Mg dans de faibles quantités de sang par l'analyse spectrale. *Biochem. Z.*, **299**, 168 (1938).
- NORINDER (E.). — Recherches sur le contenu du sang en cations, par analyse spectrale. Thèse, 1939. Uppsala, Ed. Almqvist et Wiksells.
- NORINDER (E.). — Dosage des cations dans le sang par spectrographie de flamme et flamme-étincelle. *Biochem. Z.*, **312**, 188 (1942).
- OERTEL (A. C.), STACE (H. C. T.). — Erreurs en analyse spectrale de flamme. *J. Soc. Chem. Ind.*, **65**, 350 (1946).
- PALLMANN (H.), HASLER (A.). — Sur la méthode d'analyse spectrale quantitative de flamme. *Mitt. Lebensmittellunters. Hyg.*, **31**, 190 (1940).
- PARKS (T. D.), JOHNSON (H. O.), LYKKEN (L.). — Erreurs dans le dosage des éléments alcalins par le photomètre à flamme de Perkin-Elmer. *Anal. Chem.*, **20**, 822-825 (1948).
- PERKIN-ELMER Corps. — Instruction pour la manipulation du photomètre à flamme modèle 52-C (1952).
- PETER (H.), KREISSIG (G.). — Utilisation du photomètre de flamme de Schuhknecht-Waibel sans source de courant auxiliaire. *Z. Planzenernährung Düngung u. Bodenkunde*, **42**, 41-44 (1948).
- PINTA (M.). — Analyse des terres rares fractionnées sur échangeurs d'ions. *J. Recherches Centre Nat. Recherche Sci. Lab. Bellevue (Paris)*, **22**, 19-35 (1953).
- PINTA (M.). — Contribution à l'étude des spectres de flammes. Applications analytiques. Thèse Université de Paris, 1952. Impr. L'Union Typographique, Villeneuve-Saint-Georges (Seine-et-Oise).
- PLANTINGA (O. S.), RODDEN (C. J.). — Détection du lanthane, yttrium et ytterbium à l'aide de la flamme-étincelle. *Ing. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **8**, 232 (1936).
- PUTZMANN (H.). — Sur l'analyse spectrale des constituants d'un mélange de chlorures alcalins. *Spectrochimica Acta*, **1**, 408 (1940).
- RAMSAY (R. H.), BROWN (R. H. J.), FALLOON (S. W. H.). — Dosage simultané de Na et K dans de faibles volumes de liquides par photométrie de flamme. *J. Exptl. Biol.*, **30**, 1-17 (1953).
- RIETHMÜLLER (H. U.). — Méthodes spectrales analytiques appliquées spécialement au dosage du Ca en biologie (Revue bibliographique). *Mikrochimica Acta*, **3**, 178-195, (1953).
- RIETHMÜLLER (H. U.). — Dosage de Ca dans le sang et l'urine par photométrie de flamme. Importance de l'erreur. *Klin. Wochenschr.*, **31**, 527-528 (1953).
- ROBINSON (A. R.), NEWMAN (J.), SCHÖEB (E. J.). — Dosage des cations dans un matériel biologique par spectroscopie de flamme. *Anal. Chem.*, **22**, 1026-1028 (1950).
- ROBINSON (A. M.), OVENSTON (T. J. O.). — Photomètre simple à flamme avec étalon interne et quelques nouveaux filtres optiques à liquides. *Analyst*, **76**, 416-424 (1951).
- RODDEN (C. J.), PLANTINGA (O. S.). — Sur les spectres de flamme et flamme-étincelle des terres rares. *Physic. Rev.*, **45**, 280-281 (1934).
- RUSSANOW (A. K.). — Dosage spectroscopique des métaux alcalins dans un mica à l'aide de la flamme air-acétylène. *Mineral Rohstoffe (Russ.)*, **8**, n° 4, 21-26 (1933).
- RUSSANOW (A. K.). — Dosages spectroscopique du Li. *Mineral Rohstoffe (Russ.)*, **8**, n° 4, 27-32 (1933).
- RUSSANOW (A. K.). — Analyse spectrale quantitative de solutions par photométrie visuelle. *Z. Anal. Chem.*, **98**, 335-342 (1934).
- RUSSANOW (A. K.). — Idem. *Chem. Journ.*, sér. A, **6**, 1057-1063 (1936).
- RUSSANOW (A. K.), BODUNKOW (B. J.). — L'analyse spectrale quantitative pour le dosage des alcalins et alcalino-terreux dans Al et Pb. *Z. Anal. Chem.*, **106**, 419-427 (1936).
- RUSSANOW (A. K.), SOLODOVNIK (S. M.). — Dosage de In par spectrophotométrie visuelle. *Métaux Rares (russe)*, **6**, nos 5-6, 29-31 (1937).
- RUSSANOW (A. K.), KUNINA (S. I.), VASILEV (K. N.). — Spectrophotométrie visuelle des solutions. Dosage du gallium. *Zavod. Leb.*, **6**, 1420 (1937).
- SCHMITT (A. R.). — L'analyse spectrale et son rôle dans l'étude de l'assimilation des plantes. *Umschau. Wiss. Techn.*, **40**, 697-699 (1936).
- SCHIRENK (W. G.), SMITH (F. M.). — Dispositif d'excitation par la flamme adapté au spectrographe. *Anal. Chem.*, **22**, 1023-1026 (1950).
- SEVERINGHAUS (J. W.), FERREBEE (J. W.). — Dosage du calcium par photométrie de flamme. Méthodes pour l'analyse du sérum de l'urine et d'autres liquides. *J. Biol. Chem.*, **187**, 621-630 (1950).
- SMALES (A. A.). — Dosage du Sr dans l'eau de mer par photométrie de flamme et radio-chimie. *Analyst*, **76**, 348-355 (1951).
- SMIT (J. A.). — Principes physiques de la photométrie de flamme. *Chem. Weekblad*, **48**, 697-699 (1952).

- SOBOLEV (N. N.), MEZHERICHER (M. E.), RODIN (G. M.). — Relations entre l'intensité des raies spectrales et la concentration dans la flamme. *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Ser. Fiz.*, **14**, 737 (1950).
- SOLODOVNIK (S. M.), GUSYATZKAJA (E. V.). — Procédé d'analyse spectrale quantitative pour le dosage de Ti en solution. *Zavod. Lab.*, **9**, 426 (1940).
- SOMMER (A. J.). — Utilisation et abus des photomètres de flamme. *Am. J. Med. Technol.*, **17**, 276-282 (1951).
- SPENCER (A. G.). — Photométrie de flamme. *Lancel*, **259**, 623-627 (1950).
- STACE (H. C. T.). — La méthode d'excitation par la flamme en chimie analytique quantitative. *Australian Chem. Inst. J. E. Proc.*, **14**, 144-150 (1947).
- STANFORD (G.), ENGLISH (L.). — Utilisation du photomètre de flamme pour les dosages rapides de K et Ca dans les sols. *Agron. J.*, **41**, 446-447 (1949).
- THANHEISER (G.), HEYES (J.). — Dosage de Mn et Cr dans les aciers par photométrie photoélectrique directe. *Mitt. Kais.-Wilh. Inst. Eisenforsch.*, **19**, 113 (1937); *Arch. Eisenhüttenwesen*, **11**, 31-40 (1937).
- THANHEISER (G.), HEYES (J.). — Analyse spectrochimique des éléments par photométrie photoélectrique directe. *Spectrochimica Acta*, **4**, 270-288 (1939).
- TOTH (S. J.), PRINCE (A. L.). — Détermination de la capacité d'échange du sol et du Na, Ca et K échangeables par photométrie de flammes. *Soil Sci.*, **67**, 439-445 (1949); **66**, 459 (1948).
- TSUGE (T.). — Analyse spectrochimique de quelques constituants des cendres et des sols. *J. Sci. Soil Tokio*, **7**, 284 et 349 (1933).
- WAIBEL (F.). — L'analyse des matériaux par la flamme. *Z. Techn. Physik*, **15**, 454-455 (1934).
- WEST (P. W.), FOLSE (P.), MONTGOMERY (D.). — L'analyse des eaux à l'aide du photomètre à flamme. Dosage de Na, K, Ca. *Anal. Chem.*, **22**, 667-670 (1950).
- WHITE (J. U.). — Précision d'un photomètre à flamme simple. *Anal. Chem.*, **24**, 394-399 (1952).
- WILBERG (E.). — Dosage de Li par photométrie de flamme. *Z. anal. Chem.*, **131**, 405-409 (1950).
- ZEISS-WERKE. — Utilisation du photomètre à flamme Modèle III de Zeiss, Iéna.
- ZOELLNER (H.). — Photomètre à flamme pour le dosage des alcalins. *Glas-Email-Keramotechnik*, **2**, 290-294 (1951).
- ZWETSCH (A.). — Utilisation d'un photomètre à flamme. *Sprechsaal*, **85**, 91-93 (1952).

# INDEX ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

Les numéros des pages imprimés en caractères gras (151) renvoient à l'endroit de l'ouvrage où la matière en question est, soit définie, soit traitée avec le plus de détails. Les numéros des pages imprimés en italique (119) renvoient aux figures, tableaux, diagrammes ou photographies.

Les éléments sont classés sous leur symbole chimique, accompagné du numéro atomique en haut et à droite, ceci dans le but de faciliter les recherches dans les tableaux où les éléments sont classés par numéro atomique croissant.

Les corps composés sont classés sous leur formule chimique brute (suivie du nom du corps, si une ambiguïté est possible), considérée comme un mot; par exemple :  $C_3H_6O$  (acétone) est classé comme « Cho ». Les hydrocarbures, qui donnent lieu au même mot « Ch », sont classés dans l'ordre du nombre d'atomes de C croissant, puis, à nombre égal d'atomes de C, dans l'ordre du nombre

d'atomes de H croissant; leurs dérivés viennent ensuite. Cet ordre est un peu différent de celui employé dans les Chemical Abstracts, où le nombre d'atomes a la priorité : ici,  $C_4H_{10}$  est classé avant  $CHCl_3$ , puisque le « mot » Ch se place alphabétiquement avant ChCl. Cette modification s'est avérée nécessaire pour que cet index puisse être à la fois un index de matières et un index de formules.

Pour les composés organiques et organo-métalliques, l'ordre des symboles dans la formule est l'ordre habituel : C en tête, puis H, puis les autres atomes dans l'ordre alphabétique. Pour les composés minéraux, le métal est en tête, suivi de H s'il y a lieu, puis des autres atomes ou radicaux, sauf dans le cas des acides et des hydrures de métalloïdes, où H est placé en tête ( $H_2O$ ,  $H_2S$ ,...).

Les symboles grecs sont placés à la fin des matières commençant par la lettre française correspondante (ex. :  $\Lambda$  à la fin des L, etc.).

## ABRÉVIATIONS UTILISÉES

at. = atome.  
cte = constante.  
d = densité.  
diagr. = diagramme.  
diam. = diamètre.  
éq. = équilibre.  
fl. = flamme.  
HF = haute fréquence.  
infl. = influence.

IR = infrarouge.  
 $\lambda$  = longueur d'onde.  
max. = maximum.  
min. = minimum.  
mol. = molécule.  
p = pression.  
phot. = photométrie.  
pos. = position.  
propr. = propriétés.  
rdt = rendement.

rot. = rotation.  
struct. = structure.  
 $t^\circ$  = température.  
tabl. = tableau.  
therm. = thermique.  
UV = ultraviolet.  
v = vitesse.  
var. = variation.  
vib. = vibration.

Absorption (élargissement par), 134, 135.  
**Ac<sup>88</sup>**, structure électronique, 119.  
Accumulateur, 76, 98.  
Acier, dosage de Cr, Mn, 68.  
— inoxydable, 66.  
Actinides, 120.  
**Ag<sup>47</sup>**, 151.  
— diagr. des raies, 150.  
— émission (chalumeau  $C_2H_2-O_2$ ), 5.  
— émission (flamme  $H_2-O_2$ ), 5.  
— énergie d'ionisation, de résonance, 117.  
— masse atomique, 202.  
— phot. objective, 97.  
— poids statistique, 202.  
— sensibilité, 8.  
— struct. électronique, 117.  
— tabl. des  $\lambda$ , 152.  
**AgNO<sub>3</sub>**, 34.

Agfa, 80.  
— sensibilité spectrale, 78.  
— d et contraste, 79.  
Agitation thermique, 133, 190.  
Air, composition, 38.  
— comprimé, 39.  
— propriétés, 38.  
**Al<sup>13</sup>**, 122, 161.  
— diagr. des raies, 162.  
— émission (chalumeau  $C_2H_2-O_2$ ), 5.  
— énergie d'ionisation, de résonance, 116.  
— infl. sur Ca, Sr, Ba, 95, 96.  
— masse atomique, 202.  
— poids statistique, 202.  
— réactions dans le panache, 200.  
— sensibilité, 8.  
— struct. électronique, 116.  
— tabl. des  $\lambda$ , 161.

**AlO**, 124, 162, 200.  
— diagr. des bandes de, 163.  
Alcalins, émission (chalumeau  $C_2H_2-O_2$ ), 5.  
— réactions dans le panache, 199.  
(Voir aux symboles des divers métaux alcalins).  
Alcalino-terreux, émission (chalumeau  $C_2H_2-O_2$ ), 5.  
— réactions dans le panache, 199.  
(Voir aux symboles des divers métaux alcalino-terreux).  
Alimentation de la flamme avec un corps solide, 65.  
**Am<sup>95</sup>**, structure électronique, 119.  
Amiante, 35, 49, 65.  
Amplificateur, 98.  
Angström, 106.  
Anharmonicité, 127.

- Antioxydants, 13.  
**Ar<sup>18</sup>**, dans O<sub>2</sub>, 38.  
 — énergie d'ionisation, de résonance, 116.  
 — masse atomique, 202.  
 — poids statistique, 202.  
 — struct. électronique, 116.  
 Araldite, 49.  
 Arc, 6.  
**As<sup>33</sup>**, énergie d'ionisation, de résonance, 117.  
 — masse atomique, 202.  
 — poids statistique, 202.  
 — struct. électronique, 117.  
**At<sup>210</sup>**, masse atomique, 202.  
 — struct. électronique, 119.  
 Atomisation, 54, 92.  
 Atomiseur, 61.  
**Au<sup>197</sup>**, 68, 151.  
 — diagr. des raies, 150.  
 — énergie d'ionisation, de résonance, 119.  
 — masse atomique, 202.  
 — poids statistique, 202.  
 — sensibilité, 8.  
 — struct. électronique, 119.  
 — tabl. des  $\lambda$ , 152.
- B<sup>5</sup>**, 161.  
 — énergie d'ionisation, de résonance, 116.  
 — masse atomique, 202.  
 — poids statistique, 202.  
 — struct. électronique, 116.  
**Ba<sup>137</sup>**, 151.  
 — action de Al, P, 96.  
 — diagr. des raies, 151, 156.  
 — émission (flamme H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.  
 — énergie d'ionisation, de résonance, 118.  
 — infl. sur K (phot. directe), 101.  
 — infl. pos. de la flamme sur, 90, 91.  
 — infl. var.  $p$  C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 91, 92.  
 — ionisation, 203.  
 — masse atomique, 202.  
 — poids statistique, 202.  
 — précision, 89.  
 —  $p$  partielle dans la flamme, 198.  
 — sensibilité, 8.  
 — struct. électronique, 118.  
 — tabl. des  $\lambda$  (at. neutre), 153.  
 — tabl. des  $\lambda$  (at. ionisé), 156.  
 Balmer, série de, 112, 113.  
 — dans la flamme de Langmuir, 26.  
 Bandes, 130, 136.  
 — de Swan, 133, 136, 137, 138, 141.  
 — de Phillips, 139, 142.  
**BaO**, 161.  
 — diagr. des bandes, 160.  
 —  $p$  partielle dans la flamme, 198.  
**Be<sup>9</sup>**, 151.  
 — énergie d'ionisation, de résonance, 116.  
 — masse atomique, 202.  
 — poids statistique, 202.  
 — struct. électronique, 116.  
**Bi<sup>209</sup>**, émission (chalumeau C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.  
 — émission (flamme H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.  
 — énergie d'ionisation, de résonance, 119.  
 — masse atomique, 202.  
 — poids statistique, 202.  
 — struct. électronique, 119.  
**BiO**, 5.  
 Boltzmann (cte de), 110.  
 Bohr-Rutherford (théorie de), 112.  
 Bouteilles d'air comprimé, 86.  
 — de gaz comprimé, 35.  
 — manipulation, 44.
- Br<sup>79</sup>**, énergie d'ionisation, de résonance, 117.  
 — masse atomique, 202.  
 — poids statistique, 202.  
 — struct. électronique, 117.  
 Bracket (série de), 113.  
 Branche O, 132.  
 — P, 126, 130.  
 — Q, 127, 130.  
 — R, 126, 130.  
 — S, 132.  
 Brillance, 73.  
 Brise-jet, 63.  
 Brouillard, 47, 62, 89, 90.  
 — infl.  $p$  air, 91.  
 — infl. var.  $t^{\circ}$  pulvérisation, 92.  
 — méthodes d'étude, 56.  
 Brûleur, 46, 86, 87.  
 — avec admission conditionnée, 47.  
 — à induction, 47.  
 — matériaux pour les, 68.  
 — pos. devant le spectrographe, 72.  
 Brûleur-pulvérisateur, 63.
- C<sup>12</sup>**, 164.  
 — dans le dard de la fl. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, 138.  
 — diagr. des raies, 163.  
 — diam. des particules de, 18.  
 — énergie d'ionisation, de résonance, 116.  
 — masse atomique, 202.  
 — poids statistique, 202.  
 — spectre dans la fl. nue, 136.  
 — struct. électronique, 116.  
 — tabl. des  $\lambda$ , 164.  
 —  $t^{\circ}$  de la flamme de, 21.  
 — travail de sortie, 202.  
**C<sub>2</sub>**, 136, 137.  
 — B, 125.  
 — bandes de Phillips, 139, 142.  
 — bande de Swan, 133, 137, 141.  
 — D, 125.  
 —  $t^{\circ}$  de rotation, 194, 195.  
 —  $x_e \omega_e$ , 128.  
 —  $\omega_e$ , 126.  
**Ca<sup>40</sup>**, 82, 83, 84, 96, 151.  
 — composition des filtres isolants, 98.  
 — diagr. des raies, 154, 156.  
 — émission (flamme H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.  
 — énergie d'ionisation, de résonance, 116.  
 — filtre isolant des raies de, 100.  
 — impureté, 147.  
 — infl. de Al, P, 96.  
 — infl. de K, Na (phot. directe), 101.  
 — infl. sur K (phot. directe), 101.  
 — infl. pos. de la fl., 90, 91.  
 — infl. var.  $p$  air, 90.  
 — infl. var.  $p$  C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 91, 92.  
 — introduction accidentelle, 94.  
 — masse atomique, 202.  
 — phot. objective, 97.  
 — phot. subjective, 97, 98.  
 — poids statistique, 202.  
 — pos. du fond, 82.  
 — précision, 89.  
 —  $p$  partielle dans la fl., 198.  
 — sensibilité, 8.  
 — struct. électronique, 116.  
 — tabl. des  $\lambda$  (at. neutre), 153.  
 — tabl. des  $\lambda$  (at. ionisé), 156.  
**CaCl<sub>2</sub>**, infl. de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 96.  
 — tension superficielle, 93.  
**CaF<sub>2</sub>** (appareils dispersifs), 107.  
 Caffex (filtre antithermique), 100.
- Calorie (équivalent mécanique de la), 110.  
**CaO**, 96, 98, 101, 158.  
 — diagr. des bandes, 158.  
 —  $p$  partielle dans la flamme, 198.  
**Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>**, Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, 33.  
 Catalysol, 34.  
 Cathode creuse, 6.  
**C<sub>2</sub>Ca** (carbure de Ca), 30.  
**C<sub>2</sub>Cu** (acétylure de Cu), 30.  
**Cd<sup>114</sup>**, 151.  
 — diagr. des raies, 154.  
 — émission (chalumeau C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.  
 — énergie d'ionisation, de résonance, 117.  
 — masse atomique, 202.  
 — poids statistique, 202.  
 — sensibilité, 8.  
 — struct. électronique, 117.  
 — tableau des  $\lambda$ , 153.  
**Ce<sup>140</sup>**, 145, 186.  
 — énergie d'ionisation, de résonance, 118.  
 — masse atomique, 202.  
 — poids statistique, 202.  
 — struct. électronique, 118.  
 Cellule photoélectrique, 98, 99.  
**CH**, 136, 137, 138.  
 — description des bandes, 142.  
 —  $t^{\circ}$  de rotation, 195.  
 —  $t^{\circ}$  de translation, 195.  
**CH<sub>4</sub>** (méthane), 33.  
 — limites d'inflammabilité, 11.  
 —  $p$  max. d'explosion, 25.  
 —  $t^{\circ}$  de la fl., 21.  
 —  $t^{\circ}$  d'inflammation min., 12.  
 —  $v$  de déflagration, 14, 15.  
 —  $v$  de détonation, 24.  
**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>** (acétylène), 30, 87.  
 — analyse, 34.  
 — bandes IR, 139.  
 — décomposition explosive, 24.  
 — diam. des particules de C, 18.  
 — dissous, 35.  
 — épuration, 33.  
 — eq. therm. dans la fl., 193, 194.  
 — forme et struct. de la fl., 16.  
 — limites d'inflammabilité, 11.  
 — liquide, 32.  
 — préparation, 30.  
 —  $p$  max. d'explosion, 25.  
 — propr. physiques, 30.  
 — propr. chimiques, 31.  
 — propr. physiologiques, 33.  
 — solubilité, 32.  
 — spectre d'absorption, 31.  
 —  $t^{\circ}$  de la fl., 21, 194, 195.  
 —  $t^{\circ}$  min. d'inflammation, 12.  
 —  $v$  max. de déflagration, 14.  
 —  $v$  de détonation, 24.  
**C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>** (éthylène), limites d'inflammabilité, 11.  
 —  $p$  max. d'explosion, 25.  
 —  $t^{\circ}$  min. d'inflammation, 12.  
 —  $t^{\circ}$  max. de combustion, 22.  
 —  $v$  de détonation, 24.  
 —  $v$  max. de déflagration, 14.  
**C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>** (éthane), limites d'inflammabilité, 11.  
 —  $p$  max. d'explosion, 25.  
 —  $t^{\circ}$  de la fl., 21.  
 —  $t^{\circ}$  min. d'inflammation, 12, 13.  
 —  $v$  de détonation, 24.  
 —  $v$  max. de déflagration, 14.  
**C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>** (propylène),  $t^{\circ}$  max. de combustion, 22.

- $C_3H_8$  (propane), limites d'inflammabilité, 11.  
 —  $t_0$  de la fl., 21.  
 —  $t_0$  min. d'inflammation, 12, 13.  
 —  $v$  max. de déflagration, 14.  
 $C_4H_8$  (butylène),  $t_0$  max. de combustion, 22.  
 $C_4H_{10}$  (butane), limites d'inflammabilité, 11.  
 —  $t_0$  de la fl., 21.  
 —  $t_0$  min. d'inflammation, 12, 13.  
 —  $v$  max. de déflagration, 14.  
 $C_6H_6$  (benzène), solubilité de  $C_2H_2$  dans, 32.  
 —  $t_0$  d'explosion, 25.  
 $C_6H_{12}$  (cyclohexane),  $t_0$  d'explosion, 25.  
 $C_6H_{14}$  (hexane),  $t_0$  d'explosion, 25.  
 $C_7H_{16}$  (heptane),  $t_0$  d'explosion, 25.  
 $CHCl_3$  (chloroforme), solubilité de  $C_2H_2$  dans, 32.  
 $CH_3O$  (alcool méthylique), diam. moyen de gouttes de, 56.  
 — tension superficielle, 56.  
 — viscosité, 56.  
 $C_2H_4O$  (acide acétique), tension superficielle, 93.  
 $C_2H_5O$  (alcool éthylique), 92, 93.  
 — diam. de gouttes de, 54, 56.  
 — solubilité de  $C_2H_2$  dans, 32.  
 — tension superficielle, 94.  
 $C_3H_8O$  (acétone), 32, 33, 35.  
 — tension superficielle, 94.  
 $C_2H_5O_2$  (acétate de méthyle), solubilité de  $C_2H_2$  dans, 32.  
 Charbon de bois, 35.  
 Châssis, 86, 87.  
 Chaux (solubilité de  $C_2H_2$  dans), 32.  
 Chauffage (de brûleurs), 87.  
 Chimiluminescence, 18, 196.  
 Chocs, 133, 191, 193.  
 $Cl^{17}$ , énergie d'ionisation, de résonance, 116.  
 — masse atomique, 202.  
 — poids statistique, 202.  
 — struct. électronique, 116.  
 $Cl_2$ , 32.  
 $Cm^{24}$ , struct. électronique, 119.  
 $CN$ , 124, 137, 143.  
 — B, D, 125.  
 — système rouge, 139.  
 —  $x_{e\omega_e}$ , 128.  
 —  $\omega_e$ , 126.  
 $Co^{57}$ , 177.  
 — diagr. des raies, 180.  
 — émission (chaleur  $C_2H_2-O_2$ ), 5.  
 — émission (fl.  $H_2-O_2$ ), 5.  
 — énergie d'ionisation, de résonance, 117.  
 — étalon interne, 84.  
 — infl. var.  $p$  air, 90.  
 — masse atomique, 202.  
 — poids statistique, 202.  
 — sensibilité, 8.  
 — struct. électronique, 117.  
 — tabl. des  $\lambda$ , 179.  
 $CO$ , expérience de Teclu, 17.  
 — limites d'inflammabilité, 11.  
 — précombustion, 13.  
 —  $p$  max. d'explosion, 25.  
 —  $t_0$  de la fl., 21, 23.  
 —  $t_0$  min. d'inflammation, 12.  
 —  $v$  max. de déflagration, 14.  
 $CO_2$ , bandes IR, 139.  
 — dans  $O_2$ , 38.  
 — dissociation, 23.  
 — expérience de Teclu, 17.  
 —  $t_0$  des mol. dans la fl., 195.  
 —  $v$  de détonation, 24.  
 Collimateur, 73.  
 Combustion lente (des hydrocarbures), 13.  
 Comparateur de spectres, 75.  
 Compresseur, 39, 43.  
 Condensation (dans le brûleur), 46.  
 Configuration électronique, 121.  
 Constante de Boltzmann, 110.  
 — chimiques, 201.  
 — de Planck, 406, 110, 113.  
 — de rotation, 125, 128.  
 — de Rydberg, 112.  
 — universelles, 110.  
 Contraste, 79.  
 Correction du fond de la flamme, 82, 84.  
 Corrosion, 46, 57, 68.  
 Cortège électronique, 114, 121.  
 Couches électroniques, 114, 120.  
 Couplage, 120.  
 —  $j-j$ , 121, 123.  
 —  $L-S$ , 121.  
 — rot. mol. avec rot. électrons, 129.  
 — Russel-Saunders, 121, 123.  
 $Cr^{24}$ , 166.  
 — diagr. des raies, 169.  
 — dosage (dans un acier), 68, 99.  
 — émission (chaleur  $C_2H_2-O_2$ ), 5.  
 — émission (fl.  $C_2H_2-O_2$ ), 5.  
 — énergie d'ionisation, de résonance, 116.  
 — étalon interne, 84.  
 — masse atomique, 202.  
 — poids statistique, 202.  
 — réactions dans le panache, 200.  
 — sensibilité, 8.  
 — structure électronique, 116.  
 — tabl. des  $\lambda$ , 168.  
 $CrO$ , 168.  
 — diagr. des bandes, 170.  
 Crown, 71.  
 $Cs^{55}$ , 151.  
 — diagr. des raies, 150.  
 — énergie d'ionisation, de résonance, 118.  
 — infl. de KCl, 96, 198.  
 — infl. sur K (phot. directe), 101.  
 — masse atomique, 202.  
 — poids statistique, 202.  
 —  $p$  partielle dans la flamme, 198.  
 — sensibilité, 8.  
 — struct. électronique, 118.  
 — tabl. des  $\lambda$ , 152.  
 $Cu^{29}$ , 81, 151.  
 — diagr. des raies, 150.  
 — dosage des minerais, 65.  
 — émission (chaleur  $C_2H_2-O_2$ ), 5.  
 — énergie d'ionisation, de résonance, 117.  
 — étalon interne, 84.  
 — infl. pos. flamme, 90.  
 — infl. sur K (phot. directe), 101.  
 — infl. var.  $p$  air, 90.  
 — infl. var.  $p$   $C_2H_2$ , 92.  
 — masse atomique, 202.  
 — phot. objective, 97.  
 — poids statistique, 202.  
 — précision, 89.  
 — sensibilité, 8.  
 — struct. électronique, 117.  
 — tabl. des  $\lambda$ , 152.  
 $CuCl_2$ ,  $2H_2O$ , 100.  
 $CuSO_4$ ,  $5H_2O$ , 100.  
 Dard, 10, 16, 46, 136, 138.  
 — infl.  $p$  air, 91.  
 — infl.  $p$   $C_2H_2$ , 91.  
 —  $t_0$ , 194, 195.  
 Débits (régulation et mesure), 42.  
 Débitmètre, 45.  
 Décharge de haute fréquence, 26.  
 — sans électrode, 6.  
 Déflagration, 10, 13.  
 Dégénérescence, 201.  
 Densité (plaques photographiques), 79, 82.  
 Délendeurs, 42, 44, 87.  
 Détonation, 10, 24, 87.  
 Développement, 78, 80, 87.  
 Diffraction, 72.  
 Dissociation, 22, 196.  
 — énergie de, 127.  
 — calcul de l'énergie de, 200.  
 Doppler-Fizeau (élargissement des raies par effet), 133.  
 Doublet, 135.  
 — poids statistique, 201.  
 — de résonance, 82.  
 Durée de vie (des états excités), 197.  
 $Dy^{90}$ , énergie d'ionisation, 118.  
 — masse atomique, 202.  
 — struct. électronique, 118.  
 $DyO$ , 145.  
 Eau de savon (Voir :  $H_2O$ ), 44.  
 Eberhardt (effet), 80.  
 Ébonite, 66, 68.  
 Effet Eberhardt, 80.  
 — Kostinsky, 80.  
 — photoélectrique, 106.  
 Élargissement des raies, 133.  
 — par absorption, 135.  
 Électromètre de Lindemann, 99.  
 Électron, charge, 110.  
 — en équilibre avec un solide, 202.  
 — masse, 110.  
 — optique, 122.  
 — spin, 114.  
 Electro-pulvérisation, 52.  
 Élon, 81.  
 Émission thermique, 106, 107.  
 Énergie, 107.  
 — chimique, 108.  
 — de dissociation, 127, 200.  
 — d'excitation électronique (at.), 111, 112, 148, 193.  
 — d'excitation électronique (mol.), 111, 124, 128, 129, 136, 137.  
 — d'ionisation, 116, 120, 193, 203.  
 — lumineuse, 107.  
 — mécanique, 107.  
 — de résonance, 116, 120, 123.  
 — de rotation, 109, 124, 129, 149, 190, 193.  
 — thermique, 108.  
 — de translation, 108, 124, 190, 193.  
 — de vibration, 109, 124, 125, 190, 193.  
 Épurateur (de  $C_2H_2$ ), 7, 34.  
 Équilibre thermique, 191, 192.  
 — dans la fl. air- $C_2H_2$ , 193.  
 — dans la fl.  $O_2$ - $C_2H_2$ , 194.  
 $Er^{24}$ , énergie d'ionisation, de résonance, 118.  
 — masse atomique, 202.  
 — sensibilité, 8.  
 — struct. électronique, 118.  
 Érosion, 57, 68.  
 Erreur, 65, 68, 94.

- infl. pos. du dard (K), 91.
- Essence ( $t^o$  d'explosion), 25.
- Étalon interne, 68, 84.
- État excité, 113, 197.
- fondamental, 113, 134.
- Étincelle, 6, 107.
- pulvérisation par, 68.
- Eu<sup>3+</sup>**, énergie d'ionisation, de résonance, 118.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 118.
- EuO**, 145.
- Évolution d'une goutte, 52.
- Excitation, calcul des énergies d', 148.
- conditions d', 91.
- dispositif d', 86.
- énergie (électronique), 111, 112, 124, 128, 148, 136, 137, 193.
- répartition de l'énergie d', 190.
- $t^o$  d' (électronique), 191.
- thermique, 192.
- Explosion, 25.
- F<sup>9</sup>**, 95.
- énergie d'ionisation, de résonance, 116.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 116.
- Facteur de contraste, 79.
- de réflexion de la fl., 19.
- Fe<sup>26</sup>**, 83, 84, 173.
- diagr. des raies, 174.
- émission (chalumeau  $C_2H_2-O_2$ ), 5.
- émission (fl.  $H_2-O_2$ ), 5.
- énergie d'ionisation, de résonance, 117.
- étalon interne, 68.
- infl. pos. fl., 90.
- infl. sur K (phot. directe), 101.
- infl. var p air, 90.
- infl. var. p  $C_2H_2$ , 92.
- masse atomique, 202.
- phot. objective, 97.
- poids statistique, 202.
- position du fond, 82.
- précision, 89.
- sensibilité, 8.
- struct. électronique, 117.
- tabl. des  $\lambda$ , 172.
- $t^o$  d'excitation, 194.
- Fente de microphotomètre, 72, 75, 88.
- de photomultiplicateur, 99.
- de spectrographe, 72, 74, 86, 91, 96, 136, 138.
- de spectroscopie, 98.
- FeO**, 173.
- diagr. des bandes, 177.
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, 4FeCl<sub>3</sub> (oxy-chlorure ferrique), 34.
- Filtre antithermique, 100.
- coloré, 98, 99.
- Fixateur, 87.
- Flamme, alimentation avec un solide, 65.
- correction du fond, 82, 84.
- étude quantitative du rayonnement, 197.
- facteur de réflexion, 19.
- fond, 73, 94.
- forme, 15.
- froide de Perkin, 13.
- historique, 6.
- de l'hydrogène atomique, 25.
- ionisation, 202.
- retour de, 87.
- structure, 15.
- Flamme air- $C_2H_2$ , 86.
- domaine d'emploi, 136.
- équilibre thermique, 193.
- limite d'inflammabilité, 10.
- réactions d'équilibre, 196.
- $t^o$ , 21, 194.
- Flamme air-gaz de ville, alimentation et contrôle, 6.
- (Voir : Gaz de ville).
- Flamme  $O_2-C_2H_2$ , 87.
- domaine d'emploi, 138.
- équilibre thermique, 194.
- spectre IR, 138.
- $t^o$ , 21, 195.
- Flint, 71, 75.
- Fluon, 68.
- Fonction de répartition, 200.
- Fond de la fl., 73, 82, 84, 94.
- de la plaque, 76, 88.
- Force centrifuge, 125.
- Forme de la fl., infl. proportion air (ou  $O_2$ ), 16.
- infl. var. p  $C_2H_2$ , 91.
- Fortrat (parabole de), 130, 131, 139.
- Fours, 6.
- Fr<sup>47</sup>**, masse atomique, 202.
- struct. électronique, 119.
- Fréquence, 105.
- Fuites, 44, 87.
- Ga<sup>31</sup>**, 122, 161.
- diagr. des raies, 162.
- émission (chalumeau  $C_2H_2-O_2$ ), 5.
- énergie d'ionisation, de résonance, 117.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 117.
- tabl. des  $\lambda$ , 161.
- Galvanomètre, 75, 77, 85, 88, 98, 99, 161.
- Gasoline, 56.
- Gaz de ville, diam. particules de C, 18.
- forme de la fl., 16.
- limites d'inflammabilité, 11.
- struct. de la fl., 16.
- $t^o$  min. d'inflammation, 12.
- $t^o$  de la fl., 21.
- v max. de déflagration, 14.
- Gd<sup>64</sup>**, énergie d'ionisation, de résonance, 118.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 118.
- GdO**, 145.
- Ge<sup>72</sup>**, 164.
- énergie d'ionisation, de résonance, 117.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 117.
- Gélatine, 99, 100.
- absorption UV, 78.
- Génol, 81.
- Glycérine, diam. moyen de gouttes de, 56.
- tension superficielle, 56.
- viscosité, 56.
- Gouttes, diam. minimum de, 54.
- évolution d'une, 52.
- Granulation, 79.
- Guttation, 54.
- H<sup>1</sup>**, énergie d'ionisation, de résonance, 116.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 118.
- Impuretés, 136, 147.
- poids statistique, 202.
- spectre de Balmer, 26, 113.
- struct. électronique, 116.
- théorie de Bohr-Rutherford, 112.
- H<sub>2</sub>**, 33.
- dissociation, 22, 23.
- expérience de Teclu, 17.
- fl. de Langmuir, 25.
- limites d'inflammabilité, 11, 12.
- p max. d'explosion, 25.
- retard d'inflammation, 13.
- $t^o$  de la fl., 21, 23.
- $t^o$  min. d'inflammation, 12.
- v de détonation, 24, 25.
- v max. de déflagration, 13, 14.
- Halo, 135.
- H<sub>3</sub>As**, toxicité, 33.
- Hastelloy A, B, C, D, 66.
- HCl**, 30, 94.
- spectre de vib.-rot., 126.
- tension superficielle, 93.
- He<sup>3</sup>**, énergie d'ionisation, de résonance, 116.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 116.
- Heptet (poids statistique), 201.
- Hf<sup>172</sup>**, énergie d'ionisation, de résonance, 118.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 118.
- Hg<sup>80</sup>**, 151.
- diagr. des raies, 154.
- émission (chalumeau  $C_2H_2-O_2$ ), 5.
- énergie d'ionisation, de résonance, 119.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- sensibilité, 8.
- struct. électronique, 119.
- tabl. des  $\lambda$ , 153.
- HgCl<sub>2</sub>**, 34, 35.
- Hilger (spectrographe), 73, 99, 136.
- HNO<sub>3</sub>** (tension superficielle), 93.
- Ho<sup>67</sup>**, masse atomique, 202.
- struct. électronique, 118.
- H<sub>2</sub>O**, diam. min. de gouttes d', 54.
- dissociation, 23, 196.
- expérience de Teclu, 17.
- solubilité de  $C_2H_2$  dans, 32.
- HoO**, 145.
- H<sub>3</sub>P** (hydrogène phosphoré), 30.
- dosage, 34.
- émission spectrale, 138.
- toxicité, 33.
- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>** (acide phosphorique), action sur Ca, Sr, Ba, 96.
- H<sub>2</sub>S** (hydrogène sulfuré), dosage, 34.
- toxicité, 33.
- Huet (spectrographe), 75.
- Huile de paraffine (solubilité de  $C_2H_2$  dans), 32.
- Hydrocarbures (précombustion), 13.
- (Voir aux symboles des divers hydrocarbures).
- Hydroquinone, 81.
- I<sup>127</sup>**, énergie d'ionisation, de résonance, 118.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 118.
- Impuretés, 136, 147.

- infl. sur l'émission, 138.
- In<sup>99</sup>**, 122, 161.
  - diagr. des raies, 162.
  - émission (chalumeau C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.
  - énergie d'ionisation, de résonance, 117.
  - masse atomique, 202.
  - poids statistique, 202.
  - struct. électronique, 117.
  - tabl. des  $\lambda$ , 161.
- Inconel, 66.
- Indice de réfraction, définition, 105.
  - de l'air, 105, 106, 149.
- Inflammabilité (limites d'), 10.
- Inflammation, retard d', 13.
  - température d', 12.
- Infra-rouge, 136.
  - spectre de la fl. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, 138.
- Injection « solide », 52, 64.
- Intensité des raies, 5, 147.
  - d'une bande, 132.
- Intercombinaison (raies d'), 123, 154.
- Interférences, 89.
- Ions, 133.
- Ionisation, 157, 202.
  - énergie d', 193.
  - t<sup>o</sup> d', 191.
- Ir<sup>19</sup>**, 177.
  - énergie d'ionisation, de résonance, 119.
  - masse atomique, 202.
  - poids statistique, 202.
  - structure électronique, 119.
- Isointensité (méthode d'), 194.
- K<sup>19</sup>**, 72, 83, 84, 98, 151.
  - diagr. des raies, 150.
  - émission (chalumeau C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.
  - énergie d'ionisation, de résonance, 116.
  - erreur (infl. pos. dard), 91.
  - filtre pour le dosage de, 100.
  - impureté, 147.
  - infl. d'un brise-jet, 63.
  - infl. alcool éthylique, 93.
  - infl. de l'ionisation, 204.
  - infl. pos. de la fl., 90.
  - infl. de Na, Ca (phot. directe), 101.
  - infl. var. p air, 90.
  - infl. var. p C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 92.
  - infl. var. tension superficielle, 93.
  - introduction accidentelle, 94.
  - masse atomique, 202.
  - phot. directe, 99.
  - phot. objective, 97.
  - poids statistique, 202.
  - position du fond, 82.
  - précision, 89.
  - p partielle dans la fl., 198.
  - sensibilité, 8.
  - struct. électronique, 116.
  - tabl. des  $\lambda$ , 152.
  - t<sup>o</sup> d'excitation, 194.
- Karbate graphite, 66.
- KBr**, appareils dispersifs, 107.
  - en photographie, 81.
- KCl**, appareils dispersifs, 107.
  - dissociation, 95, 199.
  - infl. sur RbCl, 95.
  - infl. sur CsCl, 95, 198, 199.
  - tension superficielle, 93.
- KCN**, 30.
- Keppeler (procédé de), 34.
- Kirchhoff (loi de), 18.
- Kisselgur, 35.
- Kodak, sensibilité spectrale d'émulsions, 78.
  - révélateur, 81.
- Kostinsky (effet), 80.
- Kr<sup>14</sup>**, énergie d'ionisation, de résonance, 117.
  - masse atomique, 202.
  - poids statistique, 202.
  - struct. électronique, 117.
- Kurlbaum (conditions de), 19.
- La<sup>37</sup>**, 186.
  - énergie d'ionisation, de résonance, 118.
  - masse atomique, 202.
  - poids statistique, 202.
  - struct. électronique, 118.
- Langmuir (fl. de), 25.
- Lanthanides, 120.
- LaO**, 124, 186.
  - diagr. des bandes, 187.
- Latitude (plaques photographiques), 79.
- Largeur des raies, 133.
- Li<sup>1</sup>**, 151.
  - diagr. des raies, 150.
  - émission (fl. H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.
  - énergie d'ionisation, de résonance, 116.
  - étalon interne, 84.
  - impuretés, 147.
  - infl. de l'anion, 94.
  - infl. sur K (phot. directe), 101.
  - masse atomique, 202.
  - mesure de t<sup>o</sup> de fl., 19.
  - poids statistique, 202.
  - précision, 89.
  - sensibilité, 8.
  - struct. électronique, 116.
  - tabl. des  $\lambda$ , 152.
  - t<sup>o</sup> d'excitation, 194, 195.
- LiBr**, 94.
- Li<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>** (tartrate de Li), 94.
- LiCl**, 94.
- Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**, 94.
- LiF** (appareils dispersifs), 107.
- LiHSO<sub>4</sub>**, 94.
- LiI**, 94.
- LiNO<sub>3</sub>**, 94.
- Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**, 94.
- Lindemann (électromètre de), 99.
- Longueur d'onde, 105.
- Lu<sup>11</sup>**, énergie d'ionisation, de résonance, 118.
  - masse atomique, 202.
  - poids statistique, 202.
  - struct. électronique, 118.
- Lumination, 78, 79.
- Luminescence (carbures saturés), 13.
- LuO**, 145.
- Lyman (série de), 112, 113.
- $\lambda$ , 128.
- Mano-détendeur, 43, 86.
- Manomètres, 44, 86, 87.
- Matériaux pour brûleurs et pulvérisateurs, 68.
- Maxwell-Boltzmann (répartition de), 108, 190.
- Mendéléev (tabl. de), 146.
- Méthol, 81.
- Méthylparaminophénol (sulfate de), 81.
- Méthol-hydroquinone, 80.
- Mg<sup>12</sup>**, 83, 84, 98, 101, 151.
  - diagr. des raies, 154, 155, 156.
  - émission (chalumeau C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.
  - émission (fl. H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.
  - énergie d'ionisation, de résonance, 116.
- infl. sur K (phot. directe), 101.
- infl. var. p air, 90.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- position du fond, 82.
- précision, 89.
- réactions dans le panache, 200.
- sensibilité, 8.
- struct. électronique, 116.
- tabl. des  $\lambda$ , 171.
- MnO**, 170.
  - diagr. des bandes, 171.
- Mo<sup>12</sup>**, 166.
  - diagr. des raies, 169.
  - énergie d'ionisation, de résonance, 117.
  - masse atomique, 202.
  - poids statistique, 202.
  - struct. électronique, 117.
  - tableau des  $\lambda$ , 168.
- MoO**, 168.
- Modèle vectoriel, 120.
- Moment cinétique, 114, 120, 121.
  - électrique, 128.
  - d'inertie des mol., 124, 128.
- Monochromateur, 99.
- Morse, courbe de (OH), 140.
  - fonction de, 128.
- Multiplet, 124, 147.
- Multiplicité (états atomiques), 121.
- N<sup>7</sup>**, énergie d'ionisation, de résonance, 116.
  - masse atomique, 202.
  - poids statistique, 202.
  - struct. électronique, 116.
- N<sub>2</sub>**, dans la décharge HF, 27.
  - dissociation, 23.
  - expérience de Teclu, 17.
  - dans O<sub>2</sub>, 38.
- Na<sup>11</sup>**, 6, 83, 84, 151.
  - composition des filtres isolants, 98.
  - dans la décharge HF, 27.
  - diagr. des raies, 150.
  - dosage sous forme solide, 68.
  - émission (en flamme H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.

- énergie d'ionisation, de résonance, 116.
- impureté, 147.
- infl. de l'anion, 94.
- infl. d'un brise-jet, 63.
- infl. de K et Ca (phot. directe), 101.
- infl. sur K (phot. directe), 101.
- infl. pos. fl., 90.
- infl. var. p. air, 90.
- infl. var. p. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 92.
- infl. var. tension superficielle, 93.
- introduction accidentelle, 94.
- largeur (raie de résonance), 135.
- masse atomique, 202.
- mesure de  $t^0$  de fl., 19, 25.
- phot. objective, 97.
- phot. subjective, 97, 98.
- poids statistique, 202.
- précision, 89.
- réabsorption, 82.
- sensibilité, 8.
- struct. électronique, 116.
- table des  $\lambda$ , 152.
- $t^0$  d'excitation, 194, 195.
- NaBr**, 94.
- infl. sur RbCl et CsCl, 95.
- K<sub>d</sub>, 95.
- Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>** (tartrate de Na), 94.
- NaCl**, 94.
- appareils dispersifs, 107.
- infl. sur RbCl et CsCl, 95.
- tension superficielle, 93.
- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**, 81, 94.
- NaF**, infl. sur Rb et CsCl, 95.
- K<sub>p</sub>, 95.
- NaHSO<sub>4</sub>**, 81.
- NaHSO<sub>3</sub>**, 94.
- NaI**, 94.
- NaNO<sub>3</sub>**, 94.
- tension superficielle, 93.
- NaOH**, solubilité de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> dans, 32.
- Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**, 94.
- Narcose, 33.
- Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>**, 81.
- Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, 81.
- Nb<sup>4+</sup>**, énergie d'ionisation et de résonance, 117.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 117.
- Nd<sup>4+</sup>**, 188.
- énergie de résonance, 118.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- sensibilité, 8.
- struct. électronique, 118.
- Ne<sup>10</sup>**, énergie d'ionisation et de résonance, 116.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 116.
- NH**, 137.
- bandes de, 144.
- NH<sub>3</sub>**, 33.
- NH<sub>4</sub>OH**, tension superficielle, 93.
- Ni<sup>2+</sup>**, 180.
- diagr. des raies, 183.
- émission (chalumeau C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.
- émission (flamme H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.
- énergie d'ionisation, de résonance, 117.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- sensibilité, 8.
- struct. électronique, 117.
- tabl. des  $\lambda$ , 182.
- Niveaux d'énergie (parité), 121.
- de résonance, 123.
- Noircissement, 75, 78, 82, 84, 88.
- Nombre d'ondes, 106.
- Nombre quantique, 114, 122.
- azimutal, 114, 122.
- interne, 114, 121, 122.
- magnétique, 114.
- principal, 114, 122.
- de rotation, 124, 125, 126, 129, 130, 132.
- de vibration, 125, 126, 130.
- Nomenclature des états atomiques, 121.
- des couches électroniques, 115.
- des sous-couches électroniques, 115.
- Np<sup>2+</sup>**, 120.
- struct. électronique, 119.
- Numéro atomique, 116, 146, 202.
- O<sup>8</sup>**, énergie d'ionisation, de résonance, 116.
- masse atomique, 202.
- masse de <sup>16</sup>O, 110.
- poids statistique, 201, 202.
- struct. électronique, 116.
- O<sub>2</sub>**, 87.
- comprimé, 39.
- dissociation, 23.
- liquide, 38.
- propr. physiques, 36.
- solide, 38.
- Obturbateur, 86.
- OII**, 124, 129, 136, 137, 139.
- B, 125.
- bandes IR, 139.
- bandes UV, 139, 143.
- courbes d'énergie potentielle, 127.
- D, 125.
- dans la décharge HF, 27.
- intensité des raies de la bande 3 064 Å, 132.
- dans la flamme de Langmuir, 26.
- $\lambda$  des têtes des bandes A<sup>2</sup> $\Sigma \rightarrow$  X<sup>2</sup> $\Pi$ , 133.
- niveaux de rot. et de vib., 125.
- $t^0$  de rot., 194, 195.
- $t^0$  de vib., 195.
- transition A<sup>2</sup> $\Pi \rightarrow$  X<sup>2</sup> $\Sigma_{1/2}$ , 0  $\rightarrow$  0, 130.
- $x_e \omega_e$ , 128.
- $\omega_e$ , 126.
- Orbite circulaire, 113.
- elliptique, 114.
- orientation des, 120.
- orientation des électrons sur les, 120.
- Origine des bandes, 132, 136.
- Orthochromatique (émulsion), 80, 81.
- Os<sup>16</sup>**, 173.
- énergie d'ionisation, de résonance, 119.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 119.
- $\Omega$ , 129.
- P<sup>12</sup>**, 96.
- énergie d'ionisation, de résonance, 116.
- infl. sur Ca, Sr, Ba, 95.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 116.
- Pa<sup>2+</sup>**, 120.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 119.
- Panache, 10, 17, 46, 136, 138.
- réactions dans le, 199.
- répartition de la  $t^0$ , 20.
- $t^0$  dans le, 194, 195.
- Parabole de Fortrat, 130, 131.
- Parité des niveaux, 121.
- règles de sélection, 122, 123.
- Paschen (série de), 112, 113.
- Pauli (principe de), 115.
- Pb<sup>82</sup>**, 164.
- diagr. des raies, 166.
- émission (chalumeau C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.
- émission (fl. H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.
- énergie d'ionisation, de résonance, 119.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- sensibilité, 8.
- struct. électronique, 119.
- tabl. des  $\lambda$ , 164.
- Pd<sup>46</sup>**, 180.
- diagr. des raies, 184.
- énergie d'ionisation, de résonance, 117.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- sensibilité, 8.
- structure électronique, 117.
- tabl. des  $\lambda$ , 185.
- Perkin (fl. froides de), 13.
- Pfund (série de), 113.
- Phillips (bandes de), 139, 142.
- Photocellule, 97.
- à gaz de Pressler, 101.
- Photocourant, 99.
- Photoélément, 97.
- Photomètre de flamme, 99.
- de Pulfrich, 98.
- Photométrie, 72, 77.
- directe, 97.
- objective, 98.
- photographique, 97.
- subjective, 97.
- Photomultiplicateur (d'électrons), 97, 99.
- Photon, 106, 134, 191.
- Planck (cte de), 106, 110, 113.
- Plaque photographique, 73, 78, 88, 97.
- fond, 76.
- Pm<sup>4+</sup>**, masse atomique, 202.
- struct. électronique, 118.
- Po<sup>84</sup>**, masse atomique, 202.
- struct. électronique, 119.
- Poids statistique, 201, 202.
- Porcelaine, 66, 87.
- Poussière, 88, 94.
- Pouvoir de résolution, 72.
- séparateur (plaques), 79.
- Pr<sup>59</sup>**, 188.
- énergie d'ionisation, 118.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 118.
- Préchauffage, 22.
- Précombustion, 13.
- Pré-étincelage, 68.
- Précision, 89.
- Pression d'explosion, 25.
- régulation et mesure, 42.
- Pressler (photocellule à gaz), 101.
- Principe de Pauli, 115.
- Prise de feu à l'injecteur, 15.
- Probabilité de transition, 140, 197.
- Progression, 132.
- Projecteur de spectres, 74, 75.
- Pt<sup>78</sup>**, 68, 180.
- diagr. des raies, 186.

- énergie d'ionisation, de résonance, 119.
- iridié, 68.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 119.
- tabl. des  $\lambda$ , 185.
- Pu<sup>24</sup>**, struct. électronique, 119.
- Pulfrich (phot. de), 98.
- Pulvérisateur, 86, 92.
- amélioration du rdt, 62.
- externe, 58, 87.
- fl. air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 58.
- fl. O<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 60.
- de Gouy, 7.
- interne, 58.
- matériaux, 68.
- rendement, 90.
- Pulvérisation, 54.
- par étincelle, 68.
- interférences dues à la, 92.
- pneumatique, 52.
- Pyrex, 66, 68.
- Pyrométrie optique, 18.
- Quartel (poids statistique), 201.
- Quartz, 71, 73, 98, 99, 136.
- Quintel (poids statistique), 201.
- Ra<sup>22</sup>**, énergie d'ionisation, de résonance, 119.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- sensibilité, 8.
- struct. électronique, 119.
- Raies d'intercombinaison, 123, 154.
- largeur, 133.
- noircissement, 75.
- persistantes, 5.
- de résonance, 19, 123, 134, 197.
- ultimes, 5.
- Rapidité (des émulsions), 79.
- Rb<sup>87</sup>**, 151.
- diagr. des raies, 150.
- énergie d'ionisation, de résonance, 117.
- infl. de l'ionisation, 204.
- infl. sur K (phot. directe), 101.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- sensibilité, 8.
- struct. électronique, 117.
- tabl. des  $\lambda$ , 152.
- RbBr**, 95.
- RbCl**, 95.
- RbF**, 95.
- Re<sup>18</sup>**, 170.
- énergie d'ionisation, de résonance, 119.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 119.
- Réabsorption, 82, 135.
- Réactions, 94.
- d'équilibre, 196.
- interférences dues aux, 95.
- dans le panache, 199.
- Récipient de pulvérisation, 86, 87.
- Redresseur, 76.
- Règles de sélection atomiques, 122.
- de J, L, S, 123.
- moléculaires, 129.
- du nombre quantique azimutal, 122.
- du nombre quantique interne, 122.
- du nombre quantique de rot., 125, 126, 130.
- du nombre quantique de vib., 126, 130.
- Rendement du pulvérisateur, 90.
- infl. de la  $t^0$ , 92.
- Renversement, méthode de, 20.
- des raies de résonance, 134.
- Réseau, 107.
- Résine, 87.
- Résolution (pouvoir de), 72.
- Résonance, niveau de, 123.
- raie de, 82, 123, 134, 197.
- Retard d'inflammation, 13.
- Retour de flamme, 46, 47, 87.
- inverse, 72.
- Révéléateur, 79, 80, 87.
- Rh<sup>45</sup>**, 177.
- diagr. des raies, 181.
- énergie d'ionisation, de résonance, 117.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 117.
- tabl. des  $\lambda$ , 179.
- Rhodol, 81.
- Rn<sup>222</sup>**, énergie d'ionisation, de résonance, 119.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 119.
- Robinet à pointeau, 86.
- Rodinal, 80, 81.
- Rotamètre, 45, 68.
- Rotation, cte de, 125, 128.
- énergie de, 109, 129, 149, 190, 193.
- énergie et spectre de, 124.
- nombre quantique de, 124, 129, 130, 132.
- $t^0$  de, 109, 126, 132, 191.
- transition de, 137.
- Ru<sup>44</sup>**, 173.
- diagr. des raies, 175.
- énergie d'ionisation, de résonance, 117.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- sensibilité, 8.
- struct. électronique, 117.
- tableau des  $\lambda$ , 176.
- Russel-Saunders (couplage), 121, 123.
- Rydberg (cte de), 112.
- S<sup>34</sup>**, dosage dans C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 34.
- énergie d'ionisation, de résonance, 116.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 116.
- Savon, 94.
- solution aqueuse de, 87.
- Sb<sup>51</sup>**, émission (fl. H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.
- énergie d'ionisation, de résonance, 118.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 118.
- Sc<sup>21</sup>**, 145.
- énergie d'ionisation, de résonance, 116.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 116.
- ScO**, 145.
- Se<sup>34</sup>**, énergie d'ionisation, de résonance, 117.
- masse atomique, 202.
- photoélément au, 99.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 117.
- Sensibilité spectrale (émulsions), 78, 97.
- Séquence, 133.
- Sextet (poids statistique), 201.
- Si<sup>28</sup>**, 164.
- énergie d'ionisation, de résonance, 116.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 116.
- SiO<sub>2</sub>**, 71, 107.
- Singulet (poids statistique), 201.
- Sm<sup>62</sup>**, 188.
- énergie d'ionisation, de résonance, 118.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 118.
- Sn<sup>50</sup>**, 164.
- diagr. des raies, 165.
- émission (chalumeau C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.
- émission (fl. H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.
- énergie d'ionisation, de résonance, 117.
- exemple de transition, 123.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- réactions dans le panache, 200.
- struct. électronique, 117.
- tabl. des  $\lambda$ , 164.
- $t^0$  d'excitation, 194.
- SnO**, 5, 165.
- diagr. des bandes, 167.
- Société Générale d'Optique (spectrographie), 75.
- Solution (infl. sur la combustion), 20, 196.
- Soupape d'éclatement, 47.
- Sous-couche électronique, 114, 122.
- Spectres, 111, 145.
- atomiques (théorie), 111.
- de bandes, 111, 124.
- de bandes électroniques, 128.
- d'émission propre, 136.
- de la fl. de Langmuir, 26.
- moléculaires (théorie), 111, 112, 124.
- moléculaires, 147.
- de raies, 111.
- de rotation pure, 124.
- de vibration-rotation, 125.
- Spectronatromètre, 6.
- Spectroscope, 5, 98.
- Spectrographe, 46, 68, 71, 86, 96, 99.
- Spectrophotomètre, 98.
- Spectrophotométrie objective, 98.
- subjective, 97.
- Spin, 121, 129.
- de l'électron, 114.
- Sr<sup>88</sup>**, 82, 98, 101, 151.
- diagr. des raies, 154, 156.
- émission (fl. H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.
- énergie d'ionisation, de résonance, 117.
- infl. de Al, P, 96.
- infl. pos. de la fl., 90, 91.
- infl. sur K (phot. directe), 101.
- infl. var. p air, 90.
- infl. var. p C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 91, 92.
- ionisation, 203.
- masse atomique, 202.
- phot. objective, 97.
- phot. subjective, 97, 98.
- poids statistique, 202.
- précision, 89.
- p partielle dans la fl., 198.
- sensibilité, 8.
- struct. électronique, 117.
- tabl. des  $\lambda$  (at. neutre), 153.
- tabl. des  $\lambda$  (at. ionisé), 156.

**SrO, 159.**

- diagr. des bandes, 159.
- $p$  partielle dans la fl., 198.
- Stark (effet), 114, 133.
- Structure électronique des éléments, 114, 116.
- rotationnelle d'une bande, 130.
- Systèmes de bandes, 130, 132.
- Swan (bandes de), 133, 136, 137, 138.
- $\Sigma$ , 129.

**Ta<sup>23</sup>, énergie d'ionisation, de résonance, 118.**

- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 118.

**Tabac, 94.****Tb<sup>63</sup>, énergie d'ionisation, 118.**

- masse atomique, 202.
- struct. électronique, 118.

**TbO, 145.****Tc<sup>43</sup>, 170.**

- énergie d'ionisation, de résonance, 117.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 117.

**Te<sup>52</sup>, énergie d'ionisation, de résonance, 118.**

- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 118.

**Tecl (expérience de), 17.****Téflon, 68.****Température, 18, 108, 132, 190.**

- de combustion, 10, 22.
- dans la décharge HF, 27.
- détermination spectroscopique (OH), 139.
- d'excitation électronique, 191.
- d'explosion, 25.
- de la fl. air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 21, 92, 194.
- de la fl. O<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 21, 195.
- de la fl. de Langmuir, 26.
- d'inflammation, 12.
- d'ionisation, 191.
- max. de combustion (infl. dissociation), 22.
- mesure, 18.
- résultats, 20.
- de rotation, 109, 126, 132, 191.
- de la source d'excitation, 81.
- de translation, 191.
- de vibration, 109, 132, 191.

**Tension superficielle, 55, 62, 64, 92.****Terme spectral, 112.**

- atomique, 112, 122.
- électronique (mol.), 129.
- moléculaire, 124.
- de rotation, 124, 140.
- de vibration, 125.

**Terre d'infusoires, 34.****Tête de bande, 130.****Th<sup>90</sup>, masse atomique, 202.**

- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 119.

**Théorie des spectres, 111.****Ti<sup>22</sup>, énergie d'ionisation, de résonance, 116.**

- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 116.

**Ti<sup>41</sup>, 161.**

- cortège électronique, 120, 122.
- diagr. des raies, 162.
- dosage sous forme solide, 68.
- émission (chalumeau C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.
- énergie d'ionisation, de résonance, 119.
- état fondamental, 122.
- masse atomique, 202.
- phot. objective, 97.
- poids statistique, 202.
- sensibilité, 8.
- struct. électronique, 120.
- tabl. des  $\lambda$ , 161.
- $t^0$  d'excitation, 194.

**Tm<sup>69</sup>, 145.**

- énergie de résonance, 118.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 118.

**TmO, 145.****Torche de haute fréquence, 26.****Transition électronique (at.), 112, 123.**

- électronique (mol.), 130, 132.
- probabilité de, 140, 194.
- de rotation, 137.
- de vibration, 130, 137.

**Translation, énergie de, 108, 124, 190, 193.****—  $t^0$  de, 191.****Transparence, 79, 80, 81, 84.****Travail de sortie, 202.****Triplet (poids statistique), 201.****U<sup>92</sup>, 120, 166.**

- énergie d'ionisation, de résonance, 119.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- réactions dans le panache, 200.
- struct. électronique, 119.

**Ultra-sons, 63.****V<sup>23</sup>, énergie d'ionisation, de résonance, 116.**

- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 116.

**Veine gazeuse (écoulement laminaire), 15.****Venturi, 47, 48, 61.****— débitmètre à, 45.****Verre, 87, 99.****— appareils dispersifs, 107.****— coloré, 98.****Vibrateur harmonique tournant, 126.****Vibration, énergie de, 109, 124, 125, 190, 192, 193.**

- énergie potentielle de (OH), 140, 141.
- nombre quantique de, 125, 130.
- $t^0$  de, 109, 132, 191.
- transition de, 130, 137.

**Vibration-rotation (spectres de), 125.****Viscosité, 55.****Vitesse critique d'écoulement, 15.**

- critique d'éclatement d'une goutte, 53.
- de déflagration, 13.
- de détonation, 24.
- de la lumière, 105, 110.
- moyenne d'agitation thermique, 133.
- de propagation de la flamme, 10.

**W<sup>74</sup>, 166.**

- énergie d'ionisation, de résonance, 119.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- raies ultimes (fl. Langmuir), 26.
- struct. électronique, 119.

**Xe<sup>54</sup>, énergie d'ionisation, de résonance, 118.**

- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 118.

**Y<sup>89</sup>, 145.**

- énergie d'ionisation, de résonance, 117.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- sensibilité, 8.
- struct. électronique, 117.

**Yb<sup>70</sup>, 145.**

- énergie d'ionisation, de résonance, 118.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 118.

**YbO, 145.****YO, 145.****Zeemann (effet), 114.****Zn<sup>30</sup>, 151.**

- calcul d'énergie d'excitation, 148.
- diagr. des raies, 154, 155.
- émission (chalumeau C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>), 5.
- énergie d'ionisation, de résonance, 117.
- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- sensibilité, 8.
- struct. électronique, 117.
- tabl. des  $\lambda$ , 153.

**Zr<sup>40</sup>, énergie d'ionisation, de résonance, 117.**

- masse atomique, 202.
- poids statistique, 202.
- struct. électronique, 117.

# INDEX ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS CITÉS

(à l'exclusion des noms cités plus haut, par ordre alphabétique, dans la bibliographie complémentaire)

ALEKSEVA (V. G.), 165, 193, 194.  
ALMKVIST (G.), 159.  
AMAGAT, 36.  
ANDREW, 13.  
ARRHENIUS (S.), 202.  
ASAMI, 27.  
ASKENASY, 35.  
AWBERRY (J. H.), 20, 25.

BACHER (R. F.), 146, 148.  
BAILLON (A.), 42.  
BALDET, 26.  
BALMER, 112, 114.  
BARNES (R.), 62, 100.  
BARRELL (H.), 105.  
BARROW (R. F.), 136, 147, 157, 159, 161, 198.  
BAUER, 21.  
BECKMANN (A. O.), 62.  
BECKMANN (E.), 51, 64.  
BELCHER (H.), 196, 202, 203.  
BENEDICT (W. S.), 139, 194, 195.  
BENNETT (J. G.), 26.  
BERL (E.), 12.  
BERL-LUNGE, 35, 40.  
BERRY (J.), 62, 100.  
BERTHELOT, (M.), 24, 27, 31, 32, 33, 35.  
BIARD (E.), 17, 50.  
BILLS (C.), 93, 94.  
BLAIR, 13.  
BLOCH (E.), 36, 114, 192.  
BONE (W. A.), 13, 24, 27.  
BOON (S. D.), 97, 100.  
BORATYNSKI (K.), 101.  
BORN (M.), 119.  
BOROVICK-ROMANOVA (T. F.), 95, 204.  
BOUTRY, 99.  
BRACKET, 113.  
BREIT (G.), 198.  
BRETSCHGER, 30.  
BREWSTER (D.), 6.  
BRICARD (J.), 56.  
BRIGGS (B. H.), 68.  
BRODE (W. R.), 146, 148.  
BROIDA (H. P.), 139, 195.  
BRUHAT (G.), 27, 124.  
BUCHWAL, 20.  
BUNSEN (R.), 5, 6, 51.  
BURGER (H. C.), 85.  
BURKENBUSCH (F.), 18.

CADLE (R. D.), 68.  
CAILLETET, 32.  
CALDECOURT (V. J.), 76.  
CALLENDER, 13.  
CAMPBELL, 25.  
CARIUS (L.), 37.  
CARO (N.), 31, 32.  
CARTWRIGHT (C. H.), 99.

CATALAN (M. A.), 168, 171.  
CAUNT (A. D.), 136, 147.  
CEDERCREUTZ, 34.  
CHALONGE, 26.  
CHAMPION (P.), 6, 68.  
CHAPMAN (W. R.), 14.  
CHOLAK (J.), 85, 90.  
CLAUDE (G.), 32, 35.  
CLERC (L. P.), 85.  
COHEN (E. R.), 110.  
COLIN (R.), 69.  
COMPTON (K. T.), 193.  
CONDON (E. U.), 114.  
CONNELLY (F. C.), 165.  
COOK (S. R.), 37.  
COR (P.), 69.  
COWARD, 13, 14.  
CRABOL (J.), 63.  
CRAWFORD (D. V.), 157.  
CRISTESCO, 26, 27.  
CROSSWHITE (H. M.), 132, 140, 195.  
CURCIO (J. A.), 139.

DAWSON (H. M.), 139, 202.  
DEJARDIN (G.), 138.  
DELBORG (P.), 15.  
DEWAR (J.), 38.  
DIEKE (G. H.), 132, 140, 195.  
DIETERT (H. W.), 77.  
DIXON (M. B.), 13, 24, 27.  
DORMANN, 37.  
DOWNIE (A. R.), 136, 147.  
DRIFFIELD (V. C.), 79.  
DRUGMAN, 13.  
DUBOIS (P.), 69.  
DUMANOIS, 24, 25.  
DU MOND (J. I.), 110.  
DURIE (R. A.), 143.

EDELING (C.), 52.  
EDER (J. M.), 51, 52.  
EITNER, 34.  
ELBE (G. von), 20, 27.  
ELLIS (Olivier C. de C.), 27.  
ELLS, 62.  
EMDEN (R.), 59.  
ENGSTROM (R. W.), 102.  
ERDMANN, 38.  
EUCKEN (A.), 193.  
EVANS (H. D.), 57.

FABRE (R.), 33.  
FALLOON (S. W. H. W.), 68.  
FERGUSON (W. B.), 79.  
FERY, 19.  
FOWLER (R. H.), 192, 200.  
FOX (C. L.), 100.  
FRAENKEL, 35.  
FRAUNHOFER, 5.

FRODL (V.), 145.

GALLET (G.), 57.  
GATTERER (A.), 145.  
GAUDRY (H. M.), 20.  
GAYDON (A. G.), 20, 27, 124, 136, 139, 147, 159, 170, 193, 194, 195, 196, 201.  
GERLACH (W.), 85.  
GHOSH (C.), 168.  
GIESELER (H.), 164.  
GILBERT (P.), 62.  
GOUDSMIT (S.), 146, 148.  
GOUY (A.), 6, 7, 51, 60, 84, 94, 96, 135, 196.  
GRAMONT (A. de), 5.  
GRANJON (J.), 34, 35, 40, 44.  
GRENIER (M.), 6, 68.  
GRIFFITHS (E.), 20, 25.  
GRIGOROVICI (R.), 26, 27, 43, 48, 82, 98.  
GROTRIAN (W.), 146, 164.  
GUGGENHEIM (E. A.), 192, 200.  
GUINIER (G.), 124, 145, 146.

HABER (H.), 17, 18, 31, 193.  
HAMMERSCHMIDT, 32.  
HANSEN, 38.  
HARRISON (G. R.), 77, 145, 176.  
HARRISON (J. A.), 65.  
HARTLEY (W. N.), 5.  
HARTMANN (J.), 59, 60, 63.  
HARTWELL, 14.  
HARWOOD, 13.  
HASLER (A.), 80, 83, 89, 91.  
HASLER (M. F.), 77.  
HAUSER (F.), 56.  
HAWARD, 13.  
HAWES, 62.  
HAYWARD (R.), 99.  
HEIERMAN (J. H.), 204.  
HEINRICH, 27.  
HELD (E. F. U. van der), 60.  
HEMPINNE (de), 26.  
HEMSALECH (G. A.), 5, 68.  
HENNING (F.), 20, 22, 98, 195.  
HENRY (V.), 31.  
HERMAN (R.), 136, 147.  
HERSCHEL (J. F.), 6.  
HERSLEY, 25.  
HERZBERG (G.), 109, 124, 128, 149, 157.  
HERZFELD (K. F.), 36.  
HESS (A.), 32, 35.  
HEUSE (W.), 31, 37.  
HEYES (J.), 61, 98, 99.  
HIGGINS, 13.  
HITCHCOCK (W. J.), 179.  
HOFFMAN (F.), 27.  
HOFFMANN, 19.  
HOLLER, 65.  
HOLST, 37.  
HOLZHAUSER, 34.

HONNO (H.), 64.  
 HOOD (R.), 62, 100.  
 HORI, 27.  
 HORIUTI (J.), 32.  
 HORMANN (H.), 79.  
 HORN (H.), 40.  
 HORNUNG (C.), 31.  
 HOUSTON (W. V.), 30.  
 HOWEL (J. T.), 37.  
 HUBBARD (D.), 85, 90.  
 HULDT (L.), 95, 96, 136, 147, 158, 159, 161, 168, 173, 194, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 203.  
 HULTIN (M.), 158.  
 HUMPHREYS (C. J.), 139, 194, 195, 200.  
 HURTER (F.), 79.  
 HYNDMAN, 36.

INGLE (H.), 17.  
 ITTERBECK (A. van), 193.

JANET, 35.  
 JANIN (J.), 138.  
 JEVONS (W.), 141.  
 JOHNSON (L. W.), 186.  
 JOHNSON (R. C.), 186.  
 JOHNSTON, 139.  
 JOST (W.), 27.  
 JUNKES (J.), 145.  
 JURION (R.), 42.  
 JUSTI (E.), 37.

KAUTNY (T.), 40.  
 KAYSER (H.), 148.  
 KEPPELER, 34.  
 KESSLER (K. G.), 102.  
 KIESS (C. C.), 200.  
 KIMURA (I.), 15.  
 KING (R. B.), 178.  
 KIRCHHOFF, 5, 6, 51.  
 KIRKEY (W. A.), 27.  
 KLAUKENS (H.), 17.  
 KLEMPERER (R. I.), 51.  
 KLING (R.), 57, 63.  
 KNIPPENBERG (E.), 61, 62.  
 KOHN, 20.  
 KONDRATIEV (V.), 196.  
 KONSCHAK, 12.  
 KORFF (S. A.), 198.  
 KORTUM (G.), 102.  
 KRUGER (G.), 164.  
 KUECHLER (L.), 193.  
 KUMAGAI (S.), 15.  
 KURLBAUM (F.), 18, 19, 98.

LADENBURG (R.), 33, 198.  
 LAFFITTE (P.), 12, 13, 24, 25, 27.  
 LAGERQVIST (A.), 158, 159, 161, 168, 173, 194, 198, 199, 200, 201.  
 LALLEMAND (A.), 102.  
 LANDAU (M.), 31.  
 LANE (W. R.), 52, 53.  
 LANGE (B.), 102.  
 LANGMUIR (I.), 23, 25, 193.  
 LAPORTE (O.), 172.  
 LAUN (D. D.), 200.  
 LAURE (Y.), 20.  
 LAZARUS (F.), 59.  
 LE CHATELIER (H.), 14, 15, 24, 27.  
 LEDUC (A.), 30, 33, 36, 38.  
 LE FLOCH, 12.  
 LEJEUNE (J. M.), 158, 159.  
 LEONARD (A. G. G.), 5.

LE ROSSIGNOL, 18.  
 LEROY (A.), 34.  
 LEWES, 32.  
 LEWIS (B.), 13, 20, 27, 30.  
 LIND (E.), 161, 198.  
 LITTAYE (G.), 15, 54.  
 LLOYD-EVANS (B. J.), 25.  
 LOCKYER (J. N.), 5.  
 LOEB (L. B.), 193.  
 LOOFBOUROW (J. R.), 77.  
 LOOMIS (A. G.), 20.  
 LORD (R.), 77.  
 LUNDEGÅRDH (H.), 7, 49, 51, 61, 62, 65, 84, 96, 98, 101, 145, 146, 151, 154, 188.  
 LUNGE, 34.  
 LURIE (H. H.), 22, 195.  
 LYMAN, 112, 114.

MAASS (O.), 30, 33.  
 MAC DONALD (F.), 93, 94.  
 MACHIN (K. E.), 68.  
 MCKELLAR (A.), 136, 147.  
 MCNALLY (J. R. jr), 145, 176.  
 MADARIAGA (de), 168.  
 MAGILL (P. L.), 68.  
 MAHANTI (P. C.), 159, 161.  
 MAHONEY (J. J.), 31.  
 MALGRANGE (M. J.), 39, 40.  
 MALLARD (D.), 14, 15, 24, 27.  
 MANDELSHTAM (S. L.), 95, 165, 193, 194.  
 MANSON (N.), 30, 36.  
 MARIENS (P.), 193.  
 MASON, 13, 14.  
 MATHES (E. V.), 59, 69.  
 MATHES (P. V.), 59, 69.  
 MAVRODINEANU (R.), 43, 48, 63, 82, 98.  
 MEGGERS (W. F.), 145, 146, 149, 161, 164, 186.  
 MEISENBACH, 65.  
 MELSTER (A.), 37.  
 MESLIER (R.), 40, 44.  
 MEUNIER (J.), 196.  
 MIESCHER (E.), 136, 147.  
 MILLIKAN, 38.  
 MISTELL, 32.  
 MITCHELL (R. L.), 65, 96, 98, 99.  
 MITSCHERLICH (A.), 51.  
 MIXTER-SILL (W. G.), 31.  
 MOLES, 36.  
 MOLL (W. J.), 85.  
 MOLNAR (J. P.), 179.  
 MONTAGNE (P.), 21.  
 MONVOISIN (J.), 48, 63.  
 MOORE (C. E.), 146, 148, 172, 178.  
 MORI (Y.), 64.  
 MORTON (H.), 51.  
 MOTCHALOW, 27.  
 MUGELL (R. A.), 57.  
 MULLER (E.), 32.  
 MUNSCH (M.), 102.  
 MURPHY (R. J.), 161.

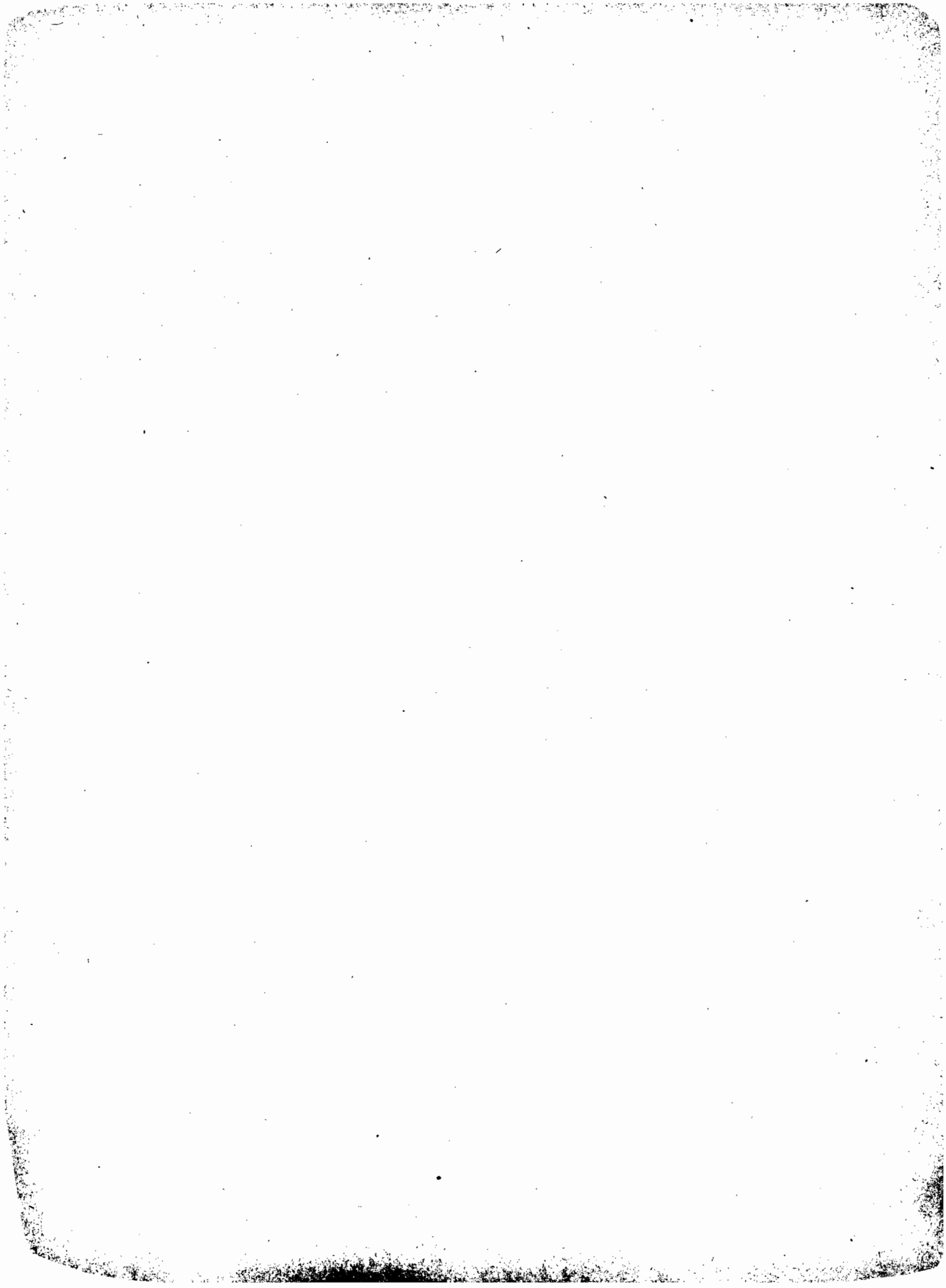
NACHTRIEB (N. H.), 83.  
 NEGRESO (T.), 68.  
 NEHER (H. V.), 99.  
 NEWITT, 24.  
 NICHOLS, 18.  
 NIEDERMEIER (W.), 93, 94.  
 NUKIYAMA (S.), 54, 55, 56, 57, 58.  
 ONNES (K.), 36, 37.  
 ORNSTEIN (L. S.), 60, 85.  
 OTAWAGA, 13.  
 OTTO (J.), 37.

PARSON (S. L.), 77.  
 PARTINGTON (J. R.), 37.  
 PASCHEN (F.), 112, 114, 153, 161, 164.  
 PASSAUER, 18, 21.  
 PATON, 25.  
 PAULI, 115.  
 PAYMAN, 14.  
 PEARSE (R. W. B.), 136, 147, 159, 170.  
 PELLET (II.), 6, 68.  
 PENNER (S. S.), 194.  
 PERKIN, 13.  
 PERROTT (G. St.), 20.  
 PETTY (C. C.), 139.  
 PEYRON (M.), 138.  
 PFUND, 113.  
 PICCARDI (G.), 118, 145, 188.  
 PICKEL, 35.  
 PIGNIOT (M. A.), 43.  
 PINTA (M.), 145.  
 PLANCK, 113.  
 PLYLER (E. K.), 139, 194, 195.  
 POLLOK (J. H.), 5.  
 PRANDTL (L.), 59.  
 PRETTRE (M.), 12, 13, 27.  
 PREWET (W. C.), 65.  
 PRINGSHEIM (E.), 196.

RAMAGE (II.), 65.  
 RAMSAY (J. A.), 37, 68.  
 RAUTERBERG (E.), 61, 62.  
 RECHENMEIER (O.), 193.  
 REDGOWE (H. S.), 31.  
 REINMANN (A. L.), 202.  
 RIBAUD (G.), 17, 21, 22, 23, 25, 26, 27.  
 RICHARDSON (D.), 62, 100.  
 RICHARDT, 18.  
 RICHELSON (M.), 69.  
 RIEHM (H.), 100.  
 RIMARSKI, 12, 35.  
 RIQUELME (O. G.), 171.  
 ROACH (W. A.), 65.  
 ROBERTSON (J.), 96.  
 ROCHAN-ZAEB (A.), 21.  
 ROHDE, 27.  
 ROLLA (L.), 118.  
 ROSEN (B.), 136, 147.  
 RUSSEL, 30.  
 RUSSELL (H. N.), 121, 145, 172, 178, 182.

SAHA (M. N.), 203.  
 SAINT-LORIA, 31.  
 SAMESHIMA, 31.  
 SANCHO (P. M.), 168.  
 SANDMAN, 32.  
 SAUNDERS, 121.  
 SAUNDERSON (J. L.), 76.  
 SAWYER (R. A.), 77.  
 SCHAEFFER (K.), 193.  
 SCHERUHN (W.), 35.  
 SCHIMPKE (P.), 40.  
 SCHLEGEL, 32.  
 SCHLUZE (G.), 19.  
 SCHMIDT (H.), 18, 20.  
 SCHONTAG (A.), 85.  
 SCHOPPER (E.), 79.  
 SCHUFFELEIN (A. C.), 83, 84, 91, 92, 145, 146, 151, 186, 188, 196.  
 SCHUHNKECHT (W.), 99, 100.  
 SCHWARTZ, 27.  
 SCHWARTZ (M.), 93, 94.  
 SCHWEIKERT (G.), 31.  
 SCHWEITZER (E.), 85.  
 SEFERIAN (D.), 21, 22, 23, 25, 26, 31.

- SENFLEBEN (H.), 26, 193.  
SEN GUPTA (A. K.), 170.  
SERVIGNE (M.), 145.  
SEWIG (R.), 102.  
SHENSTONE (A. G.), 185.  
SHERMAN (G. W.), 22, 195.  
SHORTLEY (G. H.), 114.  
SHULER (K. E.), 139, 141, 194, 195.  
SILLER, 32.  
SILVERMAN (S.), 194, 195.  
SMIT (J. A.), 204.  
SMITH, 13.  
SMITH (H.), 202, 203.  
SMITHELLS (A.), 17, 18, 202.  
SOMMER (L. A.), 176, 179.  
SSEREBRJAKOW, 27.  
STAHRFOSS, 30.  
STAUERBREI (E.), 35.  
STEUER, 38.  
STEWART (F. C.), 65.  
STEWART (H. S.), 139.  
STOCKING, 13.  
STREB (F.), 35.  
STROBEL (G.), 56.  
STRONG (J.), 99.  
STUCKERT (L.), 31.  
SUGDEN (T. M.), 196, 202, 203.  
TAPPANEL, 12.  
TANASAWA (Y.), 54, 55, 56, 57, 58, 59, 64.  
TAUSZ (J.), 31.  
TECLU, 17.  
THENARD, 31.  
THOMPSON, 26.  
THOMSEN, 31.  
THRUSH (B. A.), 202.  
TINGWALDT (C.), 19, 20, 22, 27, 98, 195.  
TITANI (T.), 31.  
TOROK (T. Z.), 51.  
TOWNEND (D. T. A.), 27.  
TRAUTZ (M.), 37.  
TRAVES, 37.  
TROLLE (B.), 59.  
UHLING (H. H.), 69.  
UNSOLD (A.), 201.  
VALENTA (E.), 51, 52.  
VAN DER BOLD (H. J.), 26.  
VAN DER HELD (E. F. M.), 204.  
VAN DER POLL (A. N. T.), 17.  
VARNEY (P.), 64.  
VAUCOULEURS (G.), 85.  
VENDRICK (A. J. H.), 204.  
VERHAEGHE (J.), 157.  
VIELLE (P.), 24, 27, 32, 33, 35.  
VINCENZI (F.), 145.  
VOGEL (J. H.), 31, 34, 35, 36, 40, 44.  
WAENTING (P.), 64.  
WAGGENER (W. J.), 18.  
WAIBEL (F.), 7, 49, 61.  
WALKER, 139.  
WALTON (W. H.), 65.  
WATSON (W. W.), 145, 186.  
WATTEVILLE (C. de), 5, 68.  
WATTS (S. S.), 25.  
WEEKS (D. W.), 172.  
WEICHSSELBAUM (T.), 64.  
WERNER (G.), 12.  
WESTERDIJK (T.), 17.  
WESTON, 24.  
WHEELER (J. A.), 13, 14, 145, 186.  
WHITE (A. G.), 10.  
WIELAND (K.), 136, 147.  
WIERL (R.), 30.  
WILLGERODT (C.), 33.  
WILSON (H. A.), 202.  
WINKLER (L. W.), 37, 38.  
WITFORD (A. E.), 99.  
WOLFE (R. A.), 102.  
WOLFHARD (H. G.), 17, 139, 193, 194, 195, 196.  
WOLLASTON, 5.  
WOOD (R. W.), 26.  
WRIGHT (C. H.), 33.  
ZACHMANN (E.), 60.  
ZINK (R.), 37.



# TABLE DES MATIÈRES

|                    |       |
|--------------------|-------|
| PRÉFACE .....      | Pages |
| AVANT-PROPOS ..... | I     |

## PREMIÈRE PARTIE

### PROPRIÉTÉS DE LA FLAMME

#### RÉALISATION ET UTILISATION

|                    |   |
|--------------------|---|
| INTRODUCTION ..... | 5 |
|--------------------|---|

#### CHAPITRE PREMIER

##### LA FLAMME

|                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Généralités .....                                                                                                                                                 | 10 |
| 2. Limites d'inflammabilité .....                                                                                                                                    | 10 |
| 3. Températures d'inflammation .....                                                                                                                                 | 12 |
| 4. Vitesse de propagation de la flamme.....                                                                                                                          | 13 |
| 5. Forme et structure de la flamme.....                                                                                                                              | 15 |
| 6. Température des flammes.....                                                                                                                                      | 18 |
| 61. Méthodes de mesure.....                                                                                                                                          | 20 |
| 62. Comparaison des températures fournies par diverses flammes.....                                                                                                  | 20 |
| 63. Répartition de la température dans le panache de la flamme oxygène-acétylène et influence des variations de la composition du mélange combustible-comburant..... | 20 |
| 64. Influence de la dissociation sur la température maximum de combustion.....                                                                                       | 22 |
| 7. La détonation .....                                                                                                                                               | 24 |
| 8. Compléments .....                                                                                                                                                 | 25 |
| 81. La flamme de l'hydrogène atomique.....                                                                                                                           | 25 |
| 82. La décharge de haute fréquence.....                                                                                                                              | 26 |
| Bibliographie .....                                                                                                                                                  | 27 |

#### CHAPITRE II

##### QUELQUES PROPRIÉTÉS DE L'ACÉTYLÈNE ET DE L'OXYGÈNE

|                                             |    |
|---------------------------------------------|----|
| 1. Acétylène .....                          | 30 |
| 11. Préparation .....                       | 30 |
| 12. Propriétés et constantes physiques..... | 30 |
| 13. Combustion et stabilité.....            | 31 |
| 14. Solubilité .....                        | 32 |
| 15. Propriétés de l'acétylène liquide.....  | 32 |

|                                                | Pages |
|------------------------------------------------|-------|
| 16. Propriétés physiologiques.....             | 33    |
| 17. Impuretés et épuration de l'acétylène..... | 33    |
| 18. Analyse de l'acétylène.....                | 34    |
| 19. L'acétylène dissous.....                   | 35    |
| 2. Oxygène.....                                | 36    |
| 21. Propriétés physiques et chimiques.....     | 36    |
| 22. Impuretés de l'oxygène.....                | 38    |
| 23. Composition et propriétés de l'air.....    | 38    |
| 24. L'oxygène et l'air comprimés.....          | 39    |
| Bibliographie.....                             | 40    |

## CHAPITRE III

## RÉGULATION ET MESURE DES DÉBITS ET DES PRESSIONS

|                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Régulation.....                                                                         | 42 |
| 11. Description et fonctionnement des détendeurs.....                                      | 42 |
| 12. Détendeurs doubles.....                                                                | 43 |
| 13. Normes pour la manipulation des bouteilles de gaz comprimé et des mano-détendeurs..... | 44 |
| 2. Mesure des débits et des pressions.....                                                 | 44 |
| 21. Manomètres.....                                                                        | 44 |
| 22. Débitmètres.....                                                                       | 45 |
| Bibliographie.....                                                                         | 45 |

## CHAPITRE IV

## LES BRÛLEURS

|                                              |    |
|----------------------------------------------|----|
| 1. Généralités.....                          | 46 |
| 2. Brûleurs avec admission conditionnée..... | 47 |
| 21. Pour mélange air-acétylène.....          | 47 |
| 22. Pour mélange oxygène-acétylène.....      | 47 |
| 3. Brûleurs à induction.....                 | 47 |
| 4. Réalisations.....                         | 48 |
| Bibliographie.....                           | 50 |

## CHAPITRE V

## ALIMENTATION DE LA FLAMME

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Historique et principes.....                                             | 51 |
| 2. La pulvérisation pneumatique.....                                        | 52 |
| 21. Principe.....                                                           | 52 |
| 22. Évolution d'une goutte dans un jet d'air.....                           | 52 |
| 221. Travaux de Lane.....                                                   | 52 |
| 222. Travaux de Littaye.....                                                | 54 |
| 223. Travaux de Nukiyama et Tanasava.....                                   | 54 |
| 224. Méthodes d'étude des brouillards.....                                  | 56 |
| 23. Réalisations.....                                                       | 57 |
| 231. Conditions à remplir.....                                              | 57 |
| 232. Pulvérisateurs pour l'alimentation de la flamme air-acétylène.....     | 58 |
| 233. Pulvérisateurs pour l'alimentation de la flamme oxygène-acétylène..... | 60 |
| 234. Amélioration du rendement des pulvérisateurs.....                      | 62 |
| 235. Brûleurs-pulvérisateurs.....                                           | 63 |
| 3. Pulvérisation par injection solide.....                                  | 64 |

|                                                                                             | Pages |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 4. Alimentation de la flamme avec un corps solide.....                                      | 65    |
| 5. Complément : Matériaux utilisables pour la construction des brûleurs et pulvérisateurs.. | 68    |
| Bibliographie .....                                                                         | 69    |

## CHAPITRE VI

## DISPOSITIFS POUR L'ANALYSE DES RADIATIONS

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Principe et caractéristiques principales d'un spectrographe .....       | 71 |
| 2. Fente .....                                                             | 72 |
| 3. Position de la flamme devant le spectrographe.....                      | 72 |
| 4. Renseignements pratiques sur deux spectrographes .....                  | 73 |
| 41. Spectrographe à optique de quartz de Hilger (moyen) .....              | 73 |
| 42. Spectrographe à optique de verre de la Société Générale d'Optique..... | 75 |
| 5. Appareils pour l'étude des plaques.....                                 | 75 |
| Bibliographie .....                                                        | 77 |

## CHAPITRE VII

## RÉCEPTEURS

## LA PLAQUE PHOTOGRAPHIQUE

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Généralités sur les propriétés de la plaque photographique .....       | 78 |
| 2. Développement et précautions à prendre.....                            | 80 |
| 3. Relations entre la concentration, l'intensité et la transparence ..... | 81 |
| 31. Principe .....                                                        | 81 |
| 32. Correction du fond de la flamme.....                                  | 82 |
| 33. Méthode de l'étalon interne.....                                      | 84 |
| Bibliographie .....                                                       | 85 |

## CHAPITRE VIII

## CONSTITUTION ET MANIPULATION DU DISPOSITIF D'EXCITATION

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 1. Prise des spectres.....         | 86 |
| 11. Flamme air-acétylène .....     | 86 |
| 12. Flamme oxy-acétylénique .....  | 87 |
| 2. Développement des plaques ..... | 87 |
| 3. Mesure des noircissements.....  | 88 |

## CHAPITRE IX

## INTERFÉRENCES DANS L'ÉMISSION DE LA FLAMME

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 1. Précision des mesures.....                                | 89 |
| 2. Influence des variations de pression des gaz .....        | 89 |
| 21. Air .....                                                | 89 |
| 22. Acétylène .....                                          | 91 |
| 3. Interférences dues à la pulvérisation.....                | 92 |
| 4. Éléments introduits accidentellement dans la flamme ..... | 94 |
| 5. Interaction des cations et des anions.....                | 94 |
| 6. Interférences dues aux réactions dans la flamme.....      | 95 |
| 7. Conclusion .....                                          | 96 |
| 8. Bibliographie .....                                       | 96 |

## CHAPITRE X

## PHOTOMÉTRIE DIRECTE DES ÉMISSIONS DE LA FLAMME

|                                                                                   | Pages |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Comparaison de la photométrie photographique et de la photométrie directe..... | 97    |
| 2. Spectrophotométrie subjective .....                                            | 97    |
| 3. Spectrophotométrie objective .....                                             | 98    |
| 4. Emploi des filtres en photométrie directe.....                                 | 99    |
| Bibliographie .....                                                               | 102   |

## DEUXIÈME PARTIE

## ANALYSE DES ÉMISSIONS DANS LA FLAMME

## CHAPITRE XI

## GÉNÉRALITÉS

|                                                  |     |
|--------------------------------------------------|-----|
| 1. Nature de la lumière.....                     | 105 |
| 11. Aspect ondulatoire .....                     | 105 |
| 12. Aspect corpusculaire .....                   | 106 |
| 2. Les diverses formes d'énergie.....            | 107 |
| 21. Énergie lumineuse et énergie mécanique ..... | 107 |
| 22. Énergie chimique .....                       | 108 |
| 23. Énergie thermique .....                      | 108 |
| 231. Énergie de translation .....                | 108 |
| 232. Énergie de vibration .....                  | 109 |
| 233. Énergie de rotation .....                   | 109 |
| 234. Remarques .....                             | 109 |
| 24. Résumé .....                                 | 110 |
| Bibliographie .....                              | 110 |

## CHAPITRE XII

## NOTIONS SUR LA THÉORIE DES SPECTRES ATOMIQUES ET MOLÉCULAIRES

|                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Introduction .....                                                                               | 111 |
| 2. Principes fondamentaux.....                                                                      | 111 |
| 21. Spectres atomiques .....                                                                        | 111 |
| 22. Spectres moléculaires .....                                                                     | 112 |
| 23. Conclusion .....                                                                                | 112 |
| 3. Spectres atomiques.....                                                                          | 112 |
| 31. Théorie de Rutherford-Bohr pour l'atome d'hydrogène .....                                       | 112 |
| 32. Structure électronique des éléments.....                                                        | 114 |
| 321. Nombres quantiques .....                                                                       | 114 |
| 322. Couches et sous-couches électroniques d'un atome .....                                         | 114 |
| 323. Principe de Pauli et remplissage des couches et sous-couches électroniques.....                | 115 |
| 324. Répartition des électrons dans les éléments.....                                               | 120 |
| 33. Modèle vectoriel de l'atome.....                                                                | 120 |
| 331. Définition de l'orientation des orbites et de l'orientation de l'électron sur son orbite ..... | 120 |
| 332. Modes de couplage. Cas des sous-couches saturées .....                                         | 120 |
| 333. Couplage Russell-Saunders (ou couplage L-S).....                                               | 121 |
| 334. Parité des niveaux .....                                                                       | 121 |

|                                                                                                                                                       | Pages |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 34. Application aux spectres optiques. Règles de sélection dans le cas du couplage Russel-Saunders .....                                              | 122   |
| 341. Règles générales .....                                                                                                                           | 122   |
| 342. Règles particulières au cas où l'électron est seul dans sa sous-couche et où toutes les autres sous-couches sont vides ou saturées.....          | 122   |
| 343. Règles particulières au cas où l'électron optique n'est pas seul dans sa sous-couche et (ou) où il existe d'autres sous-couches non saturées.... | 123   |
| 344. Exception : raies d'intercombinaison .....                                                                                                       | 123   |
| 345. Niveaux et raies de résonance .....                                                                                                              | 123   |
| 346. Exemple de transition.....                                                                                                                       | 123   |
| 4. Spectres moléculaires .....                                                                                                                        | 124   |
| 41. Généralités .....                                                                                                                                 | 124   |
| 42. Énergie de rotation et spectres de rotation pure.....                                                                                             | 124   |
| 421. Expression quantique de l'énergie de rotation.....                                                                                               | 124   |
| 422. Influence de la force centrifuge .....                                                                                                           | 125   |
| 43. Énergie de vibration et spectres de vibration-rotation .....                                                                                      | 125   |
| 431. Énergie d'un vibreur harmonique .....                                                                                                            | 125   |
| 432. Règles de sélection du vibreur harmonique tournant.....                                                                                          | 126   |
| 433. Intensités .....                                                                                                                                 | 126   |
| 434. Anharmonicité du mouvement de vibration et énergie de dissociation..                                                                             | 127   |
| 435. Influence de la vibration sur la rotation.....                                                                                                   | 128   |
| 436. Remarque .....                                                                                                                                   | 128   |
| 44. Énergie électronique et spectres de bandes électroniques .....                                                                                    | 128   |
| 441. Énergie électronique d'une molécule biatomique.....                                                                                              | 128   |
| 442. Couplage de la rotation de la molécule avec celle de l'électron.....                                                                             | 129   |
| 443. Règles de sélection.....                                                                                                                         | 129   |
| 444. Structure rotationnelle d'une bande électronique.....                                                                                            | 130   |
| 445. Systèmes de bandes électroniques .....                                                                                                           | 132   |
| 5. Largeur des raies spectrales.....                                                                                                                  | 133   |
| 51. Généralités .....                                                                                                                                 | 133   |
| 52. Élargissement par effet Doppler-Fizeau .....                                                                                                      | 133   |
| 53. Renversement des raies de résonance.....                                                                                                          | 134   |
| 54. Élargissement par absorption.....                                                                                                                 | 135   |
| Bibliographie .....                                                                                                                                   | 135   |

## CHAPITRE XIII

LES SPECTRES D'ÉMISSION PROPRE DES FLAMMES AIR-ACÉTYLÈNE  
ET OXYGÈNE-ACÉTYLÈNE

|                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Description des spectres .....                                                          | 136 |
| 11. Généralités .....                                                                      | 136 |
| 12. Domaine d'emploi de la flamme air-acétylène .....                                      | 136 |
| 13. Domaine d'emploi de la flamme oxy-acétylénique .....                                   | 138 |
| 14. Influence des impuretés.....                                                           | 138 |
| 15. Le spectre infra-rouge de la flamme oxyacétylénique .....                              | 138 |
| 2. Renseignements complémentaires sur les bandes et calcul des énergies d'excitation ..... | 139 |
| 21. Bandes ultra-violettes de OH.....                                                      | 139 |
| 22. Les bandes de C <sub>2</sub> .....                                                     | 141 |
| 221. Bandes de Swan.....                                                                   | 141 |
| 222. Bandes de Phillips.....                                                               | 142 |
| 23. Les bandes de CH.....                                                                  | 142 |
| 231. Bande 4312,5 Å .....                                                                  | 142 |
| 232. Bande 3872,0 Å .....                                                                  | 142 |
| 233. Bande 3144 Å .....                                                                    | 143 |
| 24. Les bandes de CN.....                                                                  | 143 |
| 241. Le système violet de CN (transition B <sup>2</sup> Σ → X <sup>2</sup> Σ).....         | 143 |
| 242. Le système rouge de CN (transition A <sup>2</sup> Π → X <sup>2</sup> Σ).....          | 143 |
| 25. La bande de NH.....                                                                    | 144 |
| Bibliographie .....                                                                        | 144 |

## CHAPITRE XIV

LE SPECTRE DES ÉLÉMENTS EXCITABLES  
DANS LA FLAMME AIR-ACÉTYLÈNE ET OXYGÈNE-ACÉTYLÈNE

|                                                                     | Pages |
|---------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Introduction .....                                               | 145   |
| 2. Calcul des énergies d'excitation .....                           | 148   |
| 21. Spectres atomiques .....                                        | 148   |
| 22. Spectres moléculaires .....                                     | 149   |
| 3. Colonnes 1 et 1 bis : alcalins; Ag, Cu, Au.....                  | 151   |
| 4. Colonnes 2 et 2 bis : Be, Mg, alcalino-terreux; Zn, Cd, Hg ..... | 151   |
| 41. Spectres atomiques .....                                        | 153   |
| 311. Spectres des atomes neutres.....                               | 153   |
| 312. Spectres des atomes ionisés une fois .....                     | 155   |
| 42. Spectres moléculaires.....                                      | 157   |
| 421. Sels de Mg.....                                                | 157   |
| 422. Sels de Ca.....                                                | 158   |
| 423. Sels de Sr.....                                                | 159   |
| 424. Sels de Ba.....                                                | 161   |
| 5. Colonne 3 : B, Al, Ga, In, Tl.....                               | 161   |
| 51. Spectres atomiques .....                                        | 161   |
| 52. Spectre moléculaire de AlO.....                                 | 162   |
| 6. Colonne 4 : C, Si, Ge, Sn, Pb.....                               | 164   |
| 61. Spectres atomiques .....                                        | 164   |
| 62. Spectre moléculaire de SnO.....                                 | 165   |
| 7. Spectres des éléments de transition.....                         | 166   |
| 71. Colonne 6 bis : Cr, Mo, W, U.....                               | 166   |
| 711. Spectres atomiques .....                                       | 166   |
| 712. Spectres moléculaires .....                                    | 166   |
| 72. Colonne 7 bis : Mn, (Tc), Re.....                               | 170   |
| 721. Spectre atomique .....                                         | 170   |
| 722. Spectre moléculaire de MnO.....                                | 170   |
| 73. Colonne 9 : Fe, Ru, Os.....                                     | 173   |
| 731. Spectres atomiques.....                                        | 173   |
| 732. Spectres moléculaires.....                                     | 173   |
| 74. Colonne 10 : Co, Rh, Ir.....                                    | 177   |
| 75. Colonne 11 : Ni, Pd, Pt.....                                    | 180   |
| 8. Terres rares : La, Ce, Pr, Nd, Sm.....                           | 186   |
| 81. Lanthane .....                                                  | 186   |
| 82. Cérium .....                                                    | 186   |
| 83. Praséodyme .....                                                | 188   |
| 84. Néodyme .....                                                   | 188   |
| 85. Samarium .....                                                  | 188   |
| Bibliographie .....                                                 | 188   |

## CHAPITRE XV

L'EXCITATION DES ÉLÉMENTS DANS LA FLAMME

|                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. L'équilibre thermique et la notion de température .....                                | 190 |
| 2. Discussion de l'existence de l'équilibre thermique dans les flammes acétyléniques..... | 192 |
| 21. Généralités .....                                                                     | 192 |
| 22. Flamme acétylène-air .....                                                            | 193 |
| 23. Flamme oxy-acétylénique .....                                                         | 194 |
| 3. L'excitation des éléments introduits dans la flamme .....                              | 196 |
| 31. Influence de la solution sur la combustion .....                                      | 196 |
| 32. Étude quantitative du rayonnement émis .....                                          | 197 |
| 33. Réactions dans le panache.....                                                        | 199 |

|                                                                                                                                                                      | Pages |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 331. Alcalins .....                                                                                                                                                  | 199   |
| 332. Alcalino-terreux .....                                                                                                                                          | 199   |
| 333. Autres éléments.....                                                                                                                                            | 200   |
| 34. Application au calcul des énergies de dissociation .....                                                                                                         | 200   |
| 35. Remarque sur le calcul des poids statistiques .....                                                                                                              | 201   |
| 4. L'ionisation dans la flamme acétylénique.....                                                                                                                     | 202   |
| 41. Les méthodes d'étude.....                                                                                                                                        | 202   |
| 42. L'ionisation dans la flamme seule.....                                                                                                                           | 202   |
| 43. Ionisation produite par l'introduction d'un sel .....                                                                                                            | 203   |
| 44. Conséquences pour l'analyse spectrale quantitative .....                                                                                                         | 204   |
| 5. Conclusion .....                                                                                                                                                  | 204   |
| Bibliographie .....                                                                                                                                                  | 204   |
| Table des longueurs d'onde. Raies et têtes de bande observées dans les flammes air-acétylène<br>et oxygène-acétylène, classées par longueur d'onde croissantes ..... | 208   |
| Planches .....                                                                                                                                                       | 211   |
| Bibliographie complémentaire .....                                                                                                                                   | 220   |
| Index alphabétique des matières.....                                                                                                                                 | 229   |
| Index alphabétique des auteurs cités.....                                                                                                                            | 237   |
| Table des matières .....                                                                                                                                             | 241   |

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS  
Libraires de l'Académie de Médecine  
120, Boul. St Germain, PARIS VI<sup>e</sup>  
Dépôt légal : N° 1869 : 1<sup>er</sup> trim. 1954  
MARCA REGISTRADA

Imprimé  
en France

BARNÉOUD FRÈRES ET C<sup>ie</sup>  
Imprimeurs 31.0566  
LAVAL (Mayenne)  
N° 2846 — 1-1954

