

Bilan énergétique de décharges électriques impulsives dans une solution aqueuse

DANIEL FARGUE¹, GAËTAN DE LACHÈZE-MUREL^{1,2}

¹Institut Louis de Broglie, 23 rue Marsoulan, F-75012 Paris

²CEA-DAM

*A la mémoire de nos amis disparus,
Pierre Clauzon et Michel Karatchentzeff*

RÉSUMÉ. Les décharges plasma dans les électrolytes sont étudiées depuis longtemps [5] et il a été rapporté ([6], [8]) qu'elles donnaient lieu à des dégagements d'énergie excédant l'effet Joule associé. Nous rendons compte ici d'expériences confirmant par deux méthodes calorimétriques différentes ces excédents, mesurés dans un récipient fermé, évitant ainsi les problèmes liés aux mesures de chaleur en système ouvert. Il nous paraît important de noter que ces résultats dépendent de manière critique des réglages de la décharge, qui doivent être très soigneusement contrôlés.

ABSTRACT. Plasma discharges in electrolytes have long been studied [5], and it has been reported ([6], [8]) that they give rise to energy releases exceeding the associated Joule effect. Here, we report on experiments confirming these excesses using two different calorimetric methods; the measurements were performed in a closed vessel, thereby avoiding the issues associated with heat measurements in open systems. It is important to note that these results depend critically on the discharge settings, which must be very carefully controlled.

1 Introduction

Dans le prolongement d'études menées sur des décharges à haute tension dans l'eau ([1],[2],[4]) nous avons profité du matériel dont nous disposons pour nous intéresser à ce que l'on appelle souvent des "décharges plasma" ou "décharges lumineuses" dans les électrolytes. Elles ont été étudiées depuis longtemps ([5]) et présentent souvent des caractéristiques particulières, avec productions d'éléments ou d'énergie inhabituels ([6], [7], [8], [9], [10]).

Mais ces décharges, qui ont le plus souvent lieu sous des tensions constantes bien stabilisées, sont en réalité très instables et se prêtent difficilement à des mesures reproductibles (voir aussi [11] dans le cas de décharges en milieu gazeux), en particulier en ce qui concerne l'énergie, car le courant est très irrégulier et la bande passante nécessaire à la mesure de l'énergie électrique est très élevée et dépasse les possibilités de la plupart des wattmètres; il faut alors recourir à des oscilloscopes pouvant enregistrer de longues séquences ([9]) avec une grande stabilité. Nous avons opté ici pour des impulsions brèves (quelques μs) répétées périodiquement grâce à l'utilisation d'IGBT (transistor bipolaire à grille isolée, de l'anglais Insulated-Gate Bipolar Transistor, composant de la famille des transistors, interrupteur électronique de puissance) contrôlés par un générateur de fonctions (voir appendice 3).

Une autre difficulté est que, malgré tout le soin et l'ingéniosité apportés à ces expériences, un doute peut toujours subsister en ce qui concerne la valeur de l'énergie thermique dégagée quand elle est déduite de la mesure d'une évaporation ([6], [9], [12]). En effet on sait que des brouillards peuvent être créés à froid par des ondes ultrasonores et les ondes de choc associées aux décharges pourraient provoquer le même phénomène, induisant l'émission de vapeur humide dont l'enthalpie est plus faible que celle de la vapeur sèche, qui est généralement utilisée pour évaluer l'énergie dégagée.

Nous avons donc essayé de répondre à ces objections en développant les méthodes que nous décrivons ici, et qui confirment que, dans certaines circonstances détaillées dans un brevet [13] que nous avons déposé, on observe bien des dégagements d'énergie qui excèdent ce qui serait attendu à partir du seul effet Joule présent dans la décharge.

2 Dispositif expérimental 1: calorimètre à évaporation

2.1 Principe des expériences

Dans un récipient en acier inoxydable fermé (dit "pot de tir"), cylindre de 5 cm de diamètre sur 10 cm de haut, des décharges électriques impulsionnelles (quelques dizaines de μs sous 500 à 1000 V) sont déclenchées entre une électrode (anode) composée d'un fil en général de cuivre de faible diamètre (0,4 mm typique) et de courte longueur (1 à 5 mm de fil dénudé) plongé dans une solution aqueuse de soude (0,25 à 0,5 mole/L).

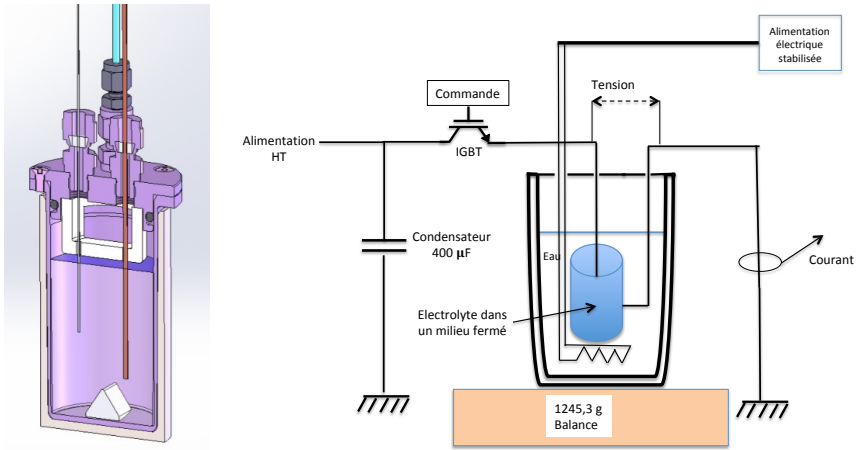


Figure 1. Pot de tir (avec agitateur au fond) et schéma de principe

La tension (500 à 1000 V), qui est appliquée entre ce fil et la paroi du pot, ainsi que le courant sont enregistrés pour chacune des impulsions (qui durent de 20 à 100 μs) sur un oscilloscope, ce qui permet de mesurer avec précision l'énergie électrique injectée dans le pot.

Le pot est lui-même plongé dans un bain-marie constitué d'eau à 100 °C contenue dans un récipient à double paroi (dit "thermostat") en inox, fermé par un couvercle en plastique percé de 3 trous de diamètre 0,8 cm, qui laissent passer, outre la vapeur d'eau, les fils d'alimentation de la décharge et ceux de la résistance qui assure l'ébullition et maintient l'ensemble à 100 °C. Ce chauffage, maintenu aussi constant que possible, est assuré par une alimentation basse tension régulée en puissance qui entraîne donc une évaporation elle-même constante au cours du temps hors des périodes avec des décharges.

L'ensemble est posé sur le plateau d'une balance qui permet la mesure de la masse évaporée et qui sert de base à nos mesures d'énergie.

2.2 Principe de la mesure

Nous avons déjà explicité (réf AFLB 43 p.91) la méthode qui consiste à soustraire à la mesure de l'évaporation (\dot{m}) constatée lors des tirs celle qui a été mesurée auparavant (\dot{m}_0) dans l'état stationnaire engendré par le chauffage de l'eau du thermostat. Dans le cas présent où les tirs ont lieu dans un pot qui est fermé, il suffit d'écrire la conservation de l'énergie pour le volume de contrôle constitué par l'eau du thermostat,

d'abord en l'absence de tirs, puis lors des tirs (voir appendice1) en ayant remarqué qu'en l'absence de tirs la température est uniforme dans tout l'appareil et qu'il n'y a donc aucun transfert d'énergie entre le pot et le thermostat.

On en déduit la puissance calorifique absorbée par le thermostat en provenance du pot lors des tirs ($L = 2260$ J/g chaleur latente d'évaporation de l'eau du thermostat, que nous pouvons supposer constante compte tenu de la précision de nos mesures, limitée à quelques pourcents)

$$\dot{Q}_1 = (\dot{m}_0 - \dot{m})L$$

et le premier principe appliqué ensuite au pot (système fermé) fournit l'énergie éventuellement dégagée par une réaction à l'intérieur du pot:

$$\Delta U_1 = \int (\dot{m} - \dot{m}_0)L dt + W_e = \Delta[m - m_0]L + W_e$$

Comme dans toute réaction chimique, s'il n'y a pas eu de réaction associée aux tirs, l'état du pot est le même avant et après les tirs et on a $\Delta U_1 = 0$, si une réaction exothermique a eu lieu $\Delta U_1 < 0$ et si elle est endothermique $\Delta U_1 > 0$.

2.3 Validation de la méthode de mesure

Cette méthode calorimétrique est classique (dans le cas d'expériences similaires, voir [10]) et a l'inconvénient d'imposer une température fixée, ici 100°C , au dispositif expérimental. Mais elle a l'avantage de ne dépendre que de la chaleur latente d'évaporation, parfaitement connue, et de fournir une mesure absolue de l'énergie, sous la seule condition de la stabilité de la puissance calorifique échangée entre le thermostat et l'extérieur (chauffage et pertes) ce qui peut être assuré par la qualité de l'alimentation électrique de chauffage et la constance de la température puisqu'elle résulte simplement de l'ébullition de l'eau du thermostat.

Cette stabilité dépend de deux facteurs, celle de l'alimentation électrique de la résistance, qui est assurée dans notre cas à mieux que 0,2 %, et surtout de celle des pertes thermiques du thermostat qui est plus problématique et que nous devons discuter. Elles sont assez importantes de l'ordre de 20 à 25 W pour une puissance de chauffage de 70 W, essentiellement à travers le couvercle, simple paroi de plastique. Une

meilleure isolation serait préférable, mais seule la stabilité est essentielle. Ces pertes étant en première approximation proportionnelles à la différence de température avec le local d'expérience, on voit facilement que la dérive quand celui-ci passe de 19 à 22 °C (cas typique d'une journée d'expériences durant au plus 10 h) est de l'ordre de 1 W. Chaque expérience durant au plus 10 000 s, nous compensons les 0,3 W correspondants en utilisant une approximation linéaire de l'évaporation de base (voir les détails en appendice 2).

Nous validons ensuite la méthode en exécutant des expériences dans lesquelles nous sommes sûrs de n'avoir que l'effet Joule en insérant dans le pot de tir une résistance dans de l'eau pure ou en effectuant des décharges à une tension trop faible pour engendrer un arc. On vérifie ainsi que l'énergie thermique dégagée par ces tirs (avec des énergies du même ordre que celles des décharges étudiées) est bien égale à l'énergie électrique injectée, comme on le voit sur la figure suivante.

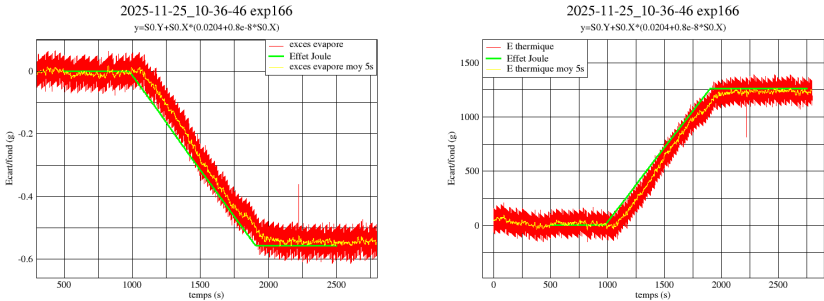


Figure 2. Décharges de contrôle ; tirs sur une résistance de 2,5 Ohm dans l'eau pure (a) et sa traduction en énergies (b)

Sur ces graphes, comme sur ceux qui sont donnés plus loin, le temps est en abscisses et on a porté en ordonnées la différence ($m(t) - m_0(t)$) en fonction du temps (mesure de masse à 0,1 g près). La courbe marquée "effet Joule" représente ce qui aurait été mesuré de manière idéale si seule l'énergie électrique fournie aux tirs avait entraîné une augmentation de l'évaporation. Elle coïncide bien avec la courbe expérimentale, ce qui valide la méthode de mesure. Il faut noter que dans le cas représenté il y a eu une légère évolution de l'évaporation avant et après les tirs (de 0,0204 g/s à 0,02042 g/s soit une variation de 45 mW), que l'on suppose assez régulière pour qu'elle puisse être prise en compte par une approximation linéaire du taux d'évaporation $\dot{m}_0(t)$ en l'absence de tirs.

Ces expériences permettent aussi une évaluation de la précision des mesures, la différence entre l'énergie électrique (dont nous verrons dans l'appendice 3 qu'elle est connue à quelques pourcents près) et l'énergie thermique (mesurée par l'évaporation) n'excède en général pas 5% et ne dépasse jamais 10%.

3 Expériences déclenchant une réaction exothermique

Effectuées sans réglages particuliers, les décharges montrent simplement, comme l'exige le premier principe, la transformation de l'énergie électrique fournie en quantité de chaleur par effet Joule, et se traduisent par des courbes similaires à celles de l'exemple de la figure 2.

3.1 Résultats expérimentaux

Bien qu'extrêmement simples dans leur principe, les expériences sont assez délicates à réaliser et les différents paramètres doivent avoir des valeurs relativement précises pour obtenir des dégagements d'énergie excédant ce qui est simplement dû à l'effet Joule, comme cela a déjà été souligné par Parkhomov ([9]). De nombreux essais ont été nécessaires pour assurer la reproductibilité des résultats dont nous rendons compte ci-après.

A titre d'exemple, un ensemble de réglages favorable à un dégagement d'énergie supérieur à l'énergie électrique fournie, c'est-à-dire témoignant d'une réaction exothermique dans le pot, est le suivant.

Matériel : pot de tir en inox (cf ci-dessus), contenant 120 à 140 cm³ de solution de soude à 0,5 ou 0,25 mol/L, électrode en Cu gainé de 0,4 mm de diamètre, plongée de 20 mm dans la solution, partie dénudée de 1 à 5 mm.

Décharges : créneaux de durée 20 à 50 μ s, tension 600 à 800 V, fréquence de répétition 0,2 à 1 Hz.

Les mesures effectuées lors d'une expérience typique (exp234 réalisée le 22 avril 2026) sont données ci-dessous (solution de soude à 0,5 mol/L, impulsions de 700 V de durée 20 μ s toutes les 2 s (0,5 Hz), fil Cu de 0,4 mm partie dénudée sur 5 mm à l'horizontale, chauffage permanent stabilisé à 70 W).

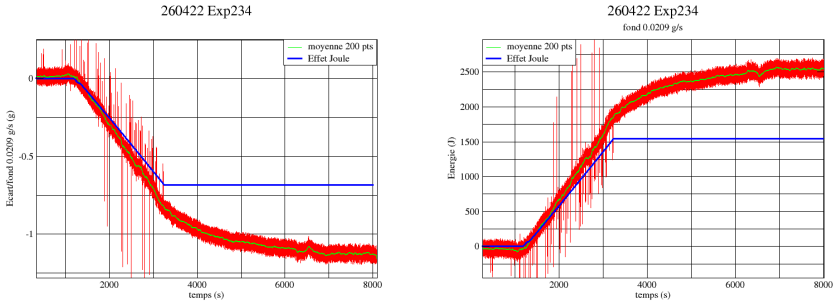


Figure 3. Excédent de masse dû aux tirs (a) et traduction en termes d'énergie (b), énergie thermique mesurée (rouge) et effet Joule électrique (bleu). Mesure brute (rouge) et lissage (vert) sur 40 s.

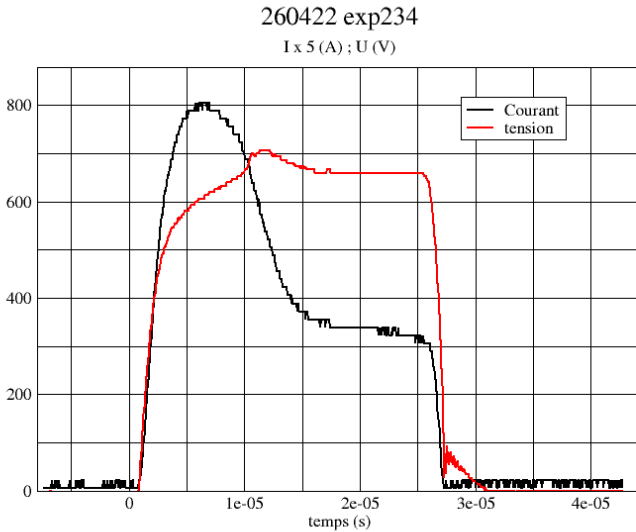


Figure 4. Tension et courant d'un tir aux bornes de la décharge

La mesure du courant et de la tension pour chaque impulsion (figure 3b) permet de calculer très précisément son énergie (voir appendice 3), et c'est le cumul de l'ensemble de ces énergies qui est représenté par la courbe en bleu (figure 3a et figure 3b) après conversion (par division par la chaleur latente d'évaporation de l'eau 2260 J/g) en équivalent

d'évaporation. On voit que l'excédent d'évaporation mesuré en rouge (entre les deux paliers horizontaux marquant le retour à l'évaporation de base due au seul chauffage permanent) est plus important, de 50 % environ, que celui qui serait dû au seul effet Joule. On voit sur la figure le décalage temporel dû au retard lié au transfert thermique entre l'électrode centrale, le pot, et l'eau du thermostat.

Les impulsions électriques ont généralement l'allure de celle de la figure 4 et nous donnons ci-dessous, figure 5, un exemple où nous avons en outre enregistré la lumière émise (par fibre optique + photomultiplicateur).

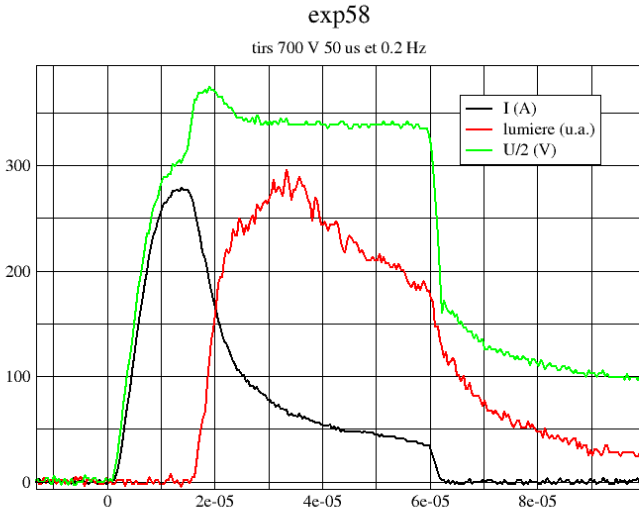


Figure 5. Courant, tension, lumière (unité arbitraire) d'un tir typique. La chute de tension en fin de décharge vient de la très faible capacité parasite (entre l'électrode et la paroi) qui se décharge plus lentement mais avec un courant négligeable.

Nous pensons qu'elles s'interprètent de la manière suivante (valeurs correspondant à la figure 5).

- De $t=0$ (instant où l'IGBT devient passant) à $t=10 \mu\text{s}$ le courant est simplement dû à la conductivité de l'électrolyte et c'est l'inductance du circuit (de l'ordre de $5 \mu\text{H}$) qui détermine le temps

de montée du courant pour passer de 0 à 270 A. Il y a chauffage par effet Joule et création d'une gaine de vapeur autour de l'électrode.

- De 10 μs à 20 μs cette gaine de vapeur coupe le circuit (d'où le pic de tension) et la tension qui se crée entre l'électrode et la surface de la solution augmente suffisamment pour qu'un arc électrique se forme entre l'électrode et le liquide provoquant l'apparition d'un plasma lumineux. Cet effet a été étudié dès les années 1950 [5].
- De 20 μs à 60 μs (instant de fermeture de l'IGBT) la décharge se prolonge dans le plasma puis s'arrête et la lumière disparaît progressivement jusqu'à l'extinction complète du plasma.

Cette interprétation est en accord avec les observations faites dès les années 1950 et confirmées par la suite ([5], [9]).

3.2 Remarques

3.2.1 *Durée et valeur de l'impulsion de tension*

Un résultat qui nous paraît important est que l'excès d'évaporation (par rapport à l'effet Joule) semble disparaître quand la durée de l'impulsion augmente trop au delà de celle qui est nécessaire à l'apparition du plasma, 100 μs est un maximum et 20 à 50 μs semblent souvent optimum.

Il faut aussi noter que pour une réalisation matérielle donnée il y a une tension optimale et que l'effet disparaît aussi bien si elle est trop faible que si elle est trop élevée. Par exemple il ne se manifeste que de 650 à 750 V si l'optimum est à 700V.

3.2.2 *Fréquence de répétition des impulsions*

Nous avons constaté souvent que deux expériences ne se différenciant que par la fréquence des tirs, 3 Hz et 0,8 Hz par exemple pouvaient donner des excès très différents, nul pour la première et de 50 % pour la seconde. Ce résultat traduit une influence des tirs les uns sur les autres qui est confirmée par le fait que l'instant d'apparition de la lumière émise dépend de l'intervalle entre les tirs, toutes choses égales par ailleurs. Une explication possible est décrite dans la littérature ([14]) et fait appel à la persistance de micro-bulles de vapeur autour de l'électrode après chaque tir. Nous avons aussi constaté ce phénomène en observant des tirs d'essai effectués dans un pot en verre.

3.2.3 Influence de la polarité

La plupart de nos expériences ont été réalisées dans une configuration inspirée des expériences de Bazhutov [8] avec le pôle positif sur l'électrode, mais nous avons obtenu des résultats similaires avec le pôle négatif de la HT sur l'électrode comme dans les expériences initiales de Mizuno ([6],[7]). Dans ce dernier cas l'allure des décharges est légèrement différente et les tensions nécessaires un peu plus faibles (500 V au lieu de 700 V) ; on peut penser que le dégagement d'hydrogène autour de l'électrode (cathode) facilite le démarrage de la décharge puisque la tension de claquage du dihydrogène est plus faible que celle de la vapeur d'eau.

3.2.4 Conditions matérielles, géométrie des électrodes

Mis à part quelques essais avec d'autres électrolytes, qui semblent donner des résultats similaires, nous avons testé essentiellement des décharges dans des solutions de soude (les plus utilisées lors de l'électrolyse de l'eau) de 0,25 à 0,5 mol/L. Si la nature de l'électrode (W, Ta, Cu) semble n'avoir que peu d'influence, son diamètre sa longueur et sa position semblent critiques, comme cela a déjà été noté ([6], [9]). Nous donnons ci-dessous deux exemples d'électrodes favorables réalisées avec un simple fil de cuivre de 0,4 mm de diamètre, gainé de PVC et dénudé sur 2 mm en position verticale ou sur 8 mm en position horizontale.

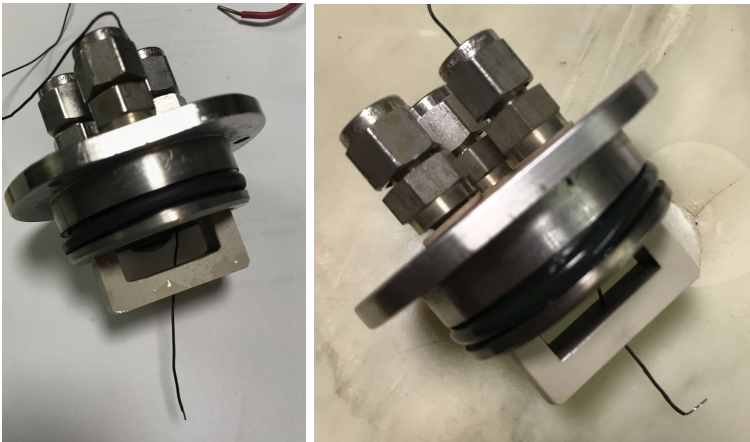


Figure 6. Bouchon de fermeture du pot de tir, avec l'électrode, fil isolé avec

âme de cuivre de 0,4 mm dénudé sur 2 mm utilisé en position verticale (exp-by) et dénudé sur 6 mm en position horizontale (exp220)

Des fils de plus gros diamètre, ou de plus grande longueur ne provoquent aucune réaction exothermique notable, et des fils plus fins y sont assez favorables, mais trop fragiles. Ces réglages semblent indiquer qu'un fort champ électrique à l'amorce de la décharge ou encore une température élevée sont nécessaires à l'apparition d'une réaction exothermique.

Par exemple, dans le cas d'une électrode courte (1 ou 2 mm), nous pouvons estimer la valeur du champ électrique comme en géométrie sphérique au niveau de l'électrode à l'apparition de la bulle de vapeur de rayon typique 0,4 mm. Pour une différence de potentiel entre l'électrode et l'interface liquide-vapeur de 200 V (compte tenu de la chute dans l'électrolyte) on trouve un champ de 2000 V/mm qui est bien de l'ordre de grandeur de la rigidité diélectrique des gaz considérés.

3.2.5 Conclusion, quel type de plasma ?

On voit que de nombreux paramètres influent sur les résultats : fréquence, durée, tension, polarité, géométrie de l'électrode, teneur en soude et de nombreuses combinaisons semblent possibles. Il serait certainement intéressant de pouvoir les relier aux caractéristiques du plasma créé lors des tirs.

Nous n'avons pour l'instant que des résultats préliminaires, obtenus par quelques mesures spectrométriques qui sont approximatifs et nécessiteraient d'être affinés. Ces mesures montrent, outre les raies du sodium, celles de l'hydrogène atomique, bien que le plasma soit à l'anode, et une évaluation très approximative donne une température probable de l'ordre de plusieurs milliers de K.

4 Dispositif expérimental 2: calorimètre à mesure de flux

4.1 Matériel

Malgré tous nos efforts pour éliminer de possibles artefacts dans les expériences précédentes, un doute peut toujours subsister lorsqu'on fait appel à une seule méthode de mesure.

En complément des expériences précédentes, nous avons donc fait appel à une méthode complètement différente et utilisé un calorimètre pour mesurer directement le flux thermique échangé entre le pot de tir

et le milieu extérieur lors des décharges à température constante. Ce dispositif a été spécialement conçu par la société Calneos. Il a permis d'utiliser exactement le même circuit électrique que ci-dessus.

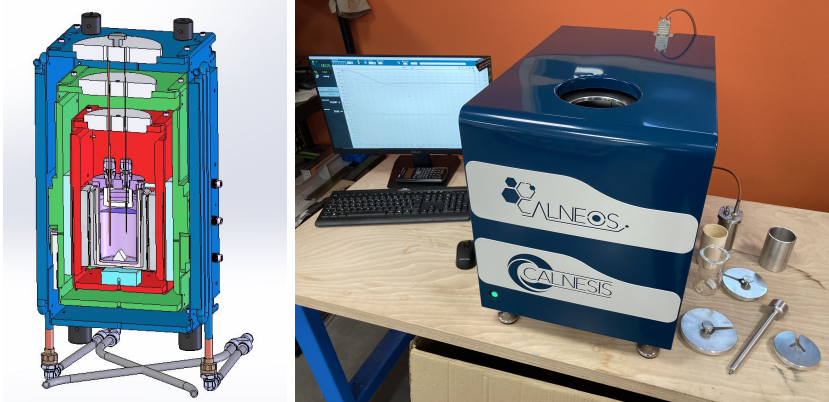


Figure 7. Calorimètre Calnesis, coupe montrant le pot de tir à l'intérieur des différents modules de chauffage et de mesure (par effet Peltier)

Cet appareil permet la mesure directe (après étalonnage par le fabricant) du flux de chaleur échangé par la surface externe du pot de tir tel qu'il est défini dans la formule (1). Dans ce cas la simple écriture du premier principe pour le système fermé constitué par le pot de tir donne

$$dU_1/dt = -\dot{Q}_1 + \dot{W}_e$$

où l'on mesure les deux termes du second membre.

Nous avons utilisé le calorimètre en mode "compensation de puissance" (Voir appendice 4) à 100 °C pour comparer les résultats avec ceux de la méthode par évaporation.

Nos expériences étant assez particulières, nous enregistrons sur des durées très longues, de plusieurs dizaines de milliers de secondes, après avoir attendu sa stabilisation sur au moins 50 000s.

Dans ces conditions, nous avons constaté après lissage des mesures (sur 200 s par exemple) une sensibilité bruit pic à pic de l'ordre de 10 à 20 mW ainsi qu'une bonne stabilité, avec une dérive éventuelle de l'ordre de 10 mW sur 10 000 s, dont nous tenons compte par approximation linéaire.

4.2 Résultats

En utilisant le même pot de tir et dans des conditions d'expérience identiques à celles qui ont mené à une réaction exothermique mesurée par la méthode précédente nous avons obtenu par exemple l'enregistrement suivant :

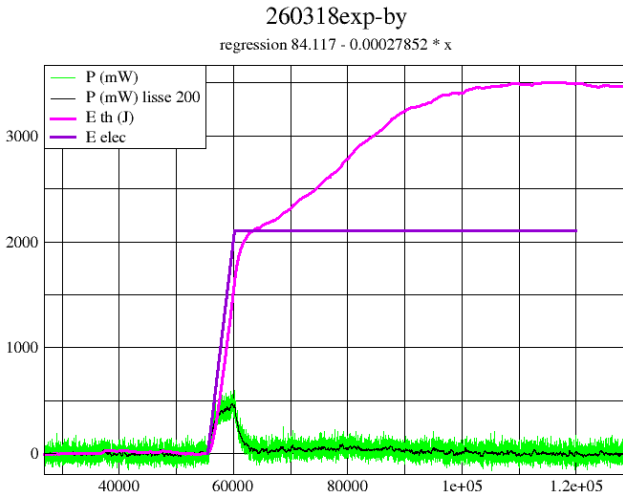


Figure 8. Courbes de puissance (en vert) et d'énergie cumulée (en magenta) dans une expérience similaire à celle de la figure 3

Dans cette expérience, la quantité de chaleur mesurée dépasse l'effet Joule de plus de 50 % comme dans le cas des mesures par évaporation, mais elle n'est obtenue qu'après un temps très long de 30 000 s, qui semble nécessaire pour assurer le retour à l'état stationnaire. C'est une caractéristique que nous avons souvent constatée, et qui peut apparaître assez inhabituelle en calorimétrie. Nous n'en connaissons pas la cause exacte, mais on peut imaginer que s'il y a thermolyse de l'eau et accumulation d'hydrogène gazeux, il se pourrait que le nickel présent dans l'acier inox joue le rôle de catalyseur d'une lente oxydation après l'arrêt des tirs qui dégagerait alors ce supplément d'énergie.

5 Discussion, interprétation

Comme nous l'avons expliqué, nos expériences semblent montrer, avec un assez bon degré de précision, que les décharges électriques assez particulières que nous utilisons provoquent une réaction exothermique ayant lieu dans un récipient fermé qui ne contient essentiellement qu'une électrode de cuivre plongée dans une solution aqueuse de soude. Plusieurs explications viennent à l'esprit.

5.0.1 Réactions chimiques

Le milieu d'expérience est composé d'un récipient fermé, en acier inox, servant de cathode, et d'un fil de cuivre qui, en tant qu'anode pourrait s'oxyder, d'une part, et d'une solution de soude d'autre part, surmontée d'un faible volume gazeux, mélange d'air et de vapeur d'eau.

Nous faisons naturellement l'hypothèse que le premier principe de la thermodynamique est applicable ici. Comme dans tout système fermé, une variation d'énergie interne entre un état initial et un état final connus, comme celle que nous mesurons, ne peut donc provenir que d'un changement des variables d'état. Comme la température est la même dans ces deux états et que les volumes des deux phases ont peu changé, il ne peut s'agir que d'un changement de composition chimique, lié à une réaction chimique. Quelles sont les possibilités ?

Comme la solution elle-même reste limpide à la fin des expériences, et que le sodium reste certainement en solution, il faut envisager une modification des électrodes.

Nous vérifions depuis plusieurs mois que la masse du récipient en inox est restée invariable à 0,1 g près (soit 1,8 mmol), ce qui limite l'énergie éventuellement dégagée par une réaction chimique avec le pot à 200 ou 300 J, nettement inférieure à l'excès que nous mesurons sur une seule expérience, qui dépasse en général 500 J.

Le fil de cuivre servant d'anode ne présente aucun signe notable d'usure, même s'il est légèrement oxydé (noirci) et sa masse n'excédant pas 10 mg soit 0,15 mmol il ne peut dégager dans une réaction chimique que 15 ou 20 J.

La formation d'oxydes d'azote peut être envisagée compte tenu des températures élevées dans le plasma. Mais le volume gazeux à la fermeture du pot ne dépasse pas 20 cm³ et contient donc $7 \cdot 10^{-4}$ mol d'azote et l'énergie dégagée serait au maximum de l'ordre de 60 J.

Il ne peut s'agir de la dissociation de l'eau qui est endothermique, comme l'électrolyse qui est d'ailleurs très faible, puisque dans une expérience avec 1000 tirs les décharges ne cumulent que moins de 1 C soit 0,01 mmol. Comme déjà noté par Mizuno ([6], [7]) la thermolyse joue certainement un rôle mais ne peut qu'absorber de l'énergie.

On peut donc raisonnablement exclure une explication liée uniquement à une réaction chimique.

5.0.2 *Autres types de réactions*

Nous reprenons ici les remarques que nous avons déjà faites dans un article précédent [12] car nous n'avons pas d'éléments nouveaux en l'absence de mesures complémentaires.

L'énergie dégagée étant trop importante pour s'expliquer par une réaction chimique, on est tenté de penser à une réaction nucléaire, par exemple du type $H+H \rightarrow D$. Quel que soit le détail de cette réaction globale, capture K, interaction faible avec neutrinos excités magnétiquement ou non, elle produirait une énergie au moins de l'ordre de 1 MeV par atome. Dans les conditions de nos expériences qui dégagent 500 J, cela produirait 3.10^{15} atomes de deuterium. Or nous avons 120 g d'eau soit 4.10^{24} molécules d'eau, il y aurait donc un accroissement de la teneur en D de l'ordre de 0,75 ppb à comparer à la teneur moyenne de 150 ppm de deutérium dans l'eau, c'est non mesurable.

Mais cela reste une possibilité comme l'ont montré les expériences faites avec des décharges uniques de quelques kJ dans l'eau ([2], [4]).

6 Conclusion

Les expériences décrites ci-dessus montrent sans ambiguïté et avec un excellent degré de reproductibilité que des décharges anodiques brèves (pulses de 20 à 50 μs) effectuées dans une solution de soude à 100 °C en milieu fermé sous des tensions de 700 V environ déclenchent des réactions exothermiques qui ne peuvent être d'origine uniquement chimique. Les conditions exactes de leur apparition varient en fonction du dispositif expérimental (longueur et disposition de l'électrode et concentration de la solution). Enfin, il faut noter que le gain d'énergie thermique ainsi dégagée semble disparaître si l'impulsion est trop longue ou si la tension s'écarte trop de sa valeur optimale, en plus ou en moins.

Ce travail doit cependant être considéré comme préliminaire car, même si nous pensons avoir confirmé que le type de décharges étudiées ici engendre des réactions d'un type nouveau, il reste encore beaucoup de phénomènes associés qui mériteraient d'être approfondis.

Remerciements

Nous souhaitons mentionner ici l'importante aide apportée depuis des années à ce travail par le CEA, en particulier par M. Pascal Leclerc et par M. Stéphane Bernard, sans laquelle nous n'aurions pu obtenir tous ces résultats. Nous devons souligner également le soutien sans faille de notre collègue Adrien Marizy, bien qu'il ne puisse plus participer aussi directement qu'avant à toutes ces expériences.

Nous remercions la société Calneos (www.calneos.com) pour le développement, la conception et la fabrication du calorimètre sur-mesure utilisé dans ce travail.

Références

- [1] Lochak G., Stumpf H., *The leptonic magnetic monopole, theory and experiments*, Advances in imaging and electron physics, vol. 189, Academic Press, 2015
- [2] Urutskoev L.I., Liksonov V.I., Tsinoev V.G., AFLB **27** p. 701 (2002)
- [3] Daviau C., Fargue D., Priem D., Racineux G., AFLB **38** p. 139 (2013)
- [4] de Lachèze-Murel G., Bon E., Daviau C., Fargue D., Karatchentzef M., Lochak G., Marizy A., Priem D., Racineux G., AFLB **41** p. 67 (2016)
- [5] Kellogg H. H., *Anode Effect in Aqueous Electrolysis*, 1950 J. Electrochem. Soc. **97** 133
- [6] Mizuno, T. and Y. Toriyabe. *Anomalous energy generation during conventional electrolysis*. 12th International Conference on Condensed Matter Nuclear Science. 2005. Yokohama, Japan
- [7] Mizuno T., Akimoto T., Azumi K., Ohmori T., Aoki Y., Takahashi A., Japanese Journal of Applied Physics **44**, no **1A**, 2005, pp. 396–401
- [8] Bazhutov, brevet international WO2015108434A1
- [9] Parkhomov A.G., *Étude des processus dans une installation d'électrolyse par plasma pulsé*. Actes de la 20e Conférence russe sur la transmutation nucléaire froide et la foudre en boule, Loo, Sochi, Kraï de Krasnodar, 29 septembre – 6 octobre 2013, p. 65-76, <https://cloud.mail.ru/public/VqDs/eTWRoRs62>.
- [10] Fauvarque J.F., Clauzon P., Lallevé G. J-M., conférence ICCMS12, Yokohama 2005

- [11] F. Celani¹, C. Lorenzetti¹, G. Vassallo^{1,2}, E. Purchi¹, M. Nakamura¹, P. Cerreoni¹, U. Mastromatteo¹, *Revisiting Anomalous Heat Excess in Nickel Alloys: Three Decades from First Evidence to Robust Reproducibility under Pulsed and Plasma Excitation*, IWAHLM 17, March 23–26, 2026.
- [12] P. Clauzon, D. Fargue, M. Karatchentzeff, G. de Lachèze-Murel, A. Marizy, AFLB **43** p.91 (2018)
- [13] Brevet déposé par le CEA et l'Institut Louis de Broglie : EP4627880 – *Dispositif et procédé de génération de chaleur électro-plasmique*
- [14] Tsutomu Uchida, Shu Liu, Masatoshi Enari, Seiichi Oshita, Kenji Yamazaki and Kazutoshi Gohara, Nanomaterials 2016, **6**, 31

(Manuscrit reçu le 16 juin 2026)

Appendice 1

Nous adoptons les conventions de signe classiques en thermodynamique, où l'on se place "à l'intérieur" du système.

Notations

m	masse du (liquide dans le) thermostat
U	énergie interne du (liquide dans le) thermostat
T_e	température d'ébullition de l'eau (100 °C)
U_1	énergie interne du pot
Q_0	chaleur absorbée par le thermostat venant de l'extérieur
Q_1	chaleur absorbée par le thermostat depuis le pot
Q_c	chaleur absorbée par le thermostat depuis la cartouche de chauffage
W_e	énergie électrique des décharges
h_v	enthalpie massique de la vapeur d'eau à 100 °C
u_l	énergie interne massique de l'eau à 100 °C
L	chaleur latente massique de vaporisation de l'eau (2260 J/g)

Considérons la masse d'eau du thermostat (la masse de vapeur la surplombant est négligeable). Le premier principe de ce système ouvert par convection s'écrit (le point supérieur désigne la variation temporelle)

$$dU/dt = d(m u_l)/dt = \dot{m}h_v + \dot{Q}_0 + \dot{Q}_1 + \dot{Q}_c \quad (1)$$

En assimilant l'énergie interne de l'eau liquide à son enthalpie (erreur négligeable à pression atmosphérique), ceci donne

$$0 = \dot{m}(h_v - u_l) + \dot{Q}_0 + \dot{Q}_1 + \dot{Q}_c = \dot{m}L + \dot{Q}_0 + \dot{Q}_1 + \dot{Q}_c \quad (2)$$

D'où la formule qui permettra la mesure de \dot{Q}_1 à partir du taux d'évaporation ($\dot{m} < 0$)

$$\dot{Q}_1 = (-\dot{m})L - \dot{Q}_0 - \dot{Q}_c \quad (3)$$

Dans nos expériences nous avons typiquement en régime stationnaire, en dehors des tirs, $(-\dot{m})L = 45$ W , $-\dot{Q}_0 = 25$ W , $\dot{Q}_c = 70$ W et $\dot{Q}_1 = 0$ puisque nous attendons pour mesurer que la température soit uniforme sur tout le volume du thermostat, pot inclus.

Si on définit le taux d'évaporation de base \dot{m}_0 comme celui qui serait mesuré en l'absence de tirs mais avec les mêmes conditions externes, par

$$0 = (-\dot{m}_0)L - \dot{Q}_0 - \dot{Q}_c \quad (4)$$

la formule (3) s'écrit

$$\dot{Q}_1 = [(-\dot{m}) - (-\dot{m}_0)]L = (\dot{m}_0 - \dot{m})L \quad (5)$$

Cette formule est directement utilisable lorsqu'on peut admettre que le taux d'évaporation \dot{m}_0 est constant et connu par sa mesure préalable en l'absence de tirs. Ceci suppose que \dot{Q}_c est constante, ce qui est bien vérifié si l'alimentation de chauffage est de bonne qualité (à mieux que 0,2 % dans notre cas) et que les pertes externes \dot{Q}_0 le sont aussi, ce qui n'est pas toujours le cas, par exemple s'il y a une trop grande variation de la température du local entre le début et la fin de l'expérience.

Mais la variation éventuelle de \dot{Q}_0 reste faible et une approximation linéaire de \dot{m}_0 entre les valeurs mesurées avant et après les tirs suffit en général à permettre l'application de l'équation (5).

Le pot de tirs étant un système fermé, le premier principe donne simplement

$$dU_1/dt = -\dot{Q}_1 + \dot{W}_e = (\dot{m} - \dot{m}_0)L + \dot{W}_e \quad (6)$$

Si on intègre cette équation entre un instant avant les tirs où le régime était stationnaire et un instant après les tirs où le régime est revenu au même état stationnaire on obtient

$$\Delta U_1 = \int (\dot{m} - \dot{m}_0)L dt + W_e \quad (7)$$

C'est cette formule que nous utilisons. Comme dans toute réaction chimique, s'il n'y a pas eu de réaction associée aux tirs, l'état du pot est le même avant et après les tirs et on a $\Delta U_1 = 0$, si une réaction exothermique a eu lieu $\Delta U_1 < 0$ et si elle est endothermique $\Delta U_1 > 0$.

Appendice 2 : Mesures de masse

L'ensemble thermostat plus pot de tir est posé sur une balance Sartorius Secura (maximum 12 kg résolution 0,1 g, réglée à 5 mesures par seconde) et les fils d'alimentation pour le chauffage et la HT sont suffisamment souples pour perturber le moins possible la mesure et surtout maintenir leur influence constante. L'ébullition de l'eau du thermostat est assurée par une résistance blindée alimentée par une alimentation basse tension Elektro-Automatik PS5200-04 A régulée en puissance par exemple à 70 W et dont la stabilité est meilleure que 0,05 L'essentiel de

la dérive de l'évaporation de fond (hors les tirs) est donc dû aux fuites thermiques du thermostat (qu'on ne peut trop diminuer car il faut garder des orifices pour laisser le flux de vapeur s'échapper librement), et qui dépendent de la température de la pièce. Mais elle est faible et une simple approximation linéaire du taux d'évaporation de base, par exemple $m_0 = 0,0209 - 0,5 \cdot 10^{-8} t$ g/s, permet d'en tenir compte.

Appendice 3 : Mesures électriques

Les impulsions de décharge sont créées par l'ouverture et la fermeture d'un IGBT (Infineon FZ400R12KS4 avec 22 Ohm sur la grille en guise de protection à la fermeture) relié à la haute tension et commandé, par l'intermédiaire d'un optocoupleur, par un générateur de fonctions (TG5012A de AimTTi) qui permet le réglage de la largeur et de la fréquence de l'impulsion.

Compte tenu de l'important intervalle de temps entre les impulsions, nous avons vérifié que le courant de fuite de l'IGBT était suffisamment faible pour ne pas influencer sur la mesure : on ne décèle en effet aucune modification de l'évaporation permanente que l'alimentation HT soit en service ou non.

Le courant de retour à la masse (connexions en étoile sur une plaque de cuivre de 100 g) est mesuré par une boucle de type Rogowski, sonde Pearson modèle 101 à 0,01 V/A. La tension est mesurée au plus près de la décharge à l'aide d'une sonde HT différentielle Teledyne-LeCroy. Ces deux grandeurs sont enregistrées pour chaque décharge sur des oscilloscopes Wavesurfer de bande passante 200 MHz ou plus avec une résolution temporelle de 0,1 ou 0,2 μ s suffisante pour assurer une précision de quelques % à l'ensemble de la mesure.

Nous donnons ci-dessous l'exemple de l'analyse du tir 101 de l'expérience de la figure 8 avec le calorimètre.

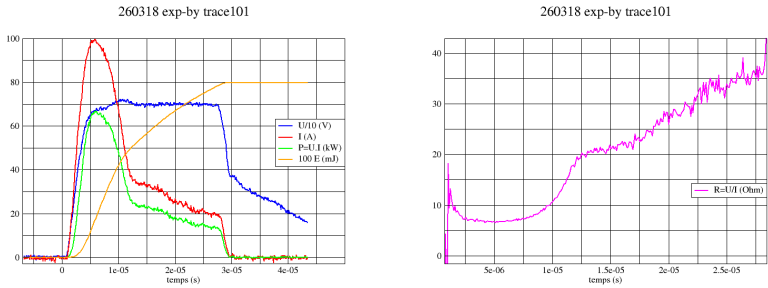


Figure 9. Tir 101 de l’expérience exp-by de la figure 8. Le courant et la tension sont les valeurs mesurées, les autres grandeurs sont calculées. A droite la résistance globale montre nettement les deux périodes, préchauffage par conduction ionique dans la solution liquide, puis apparition de l’arc avec création d’une gaine de plasma plus résistive.

Appendice 4 : Calorimètre

Le calorimètre utilisé est un calorimètre à mesure de flux thermique réalisé à la demande du CEA par la société Calneos.

Ce prototype de calorimètre permet des mesures d’effets thermiques générés dans une cellule (pot de tir). C’est un calorimètre non différentiel à une seule cellule de mesure. Il fonctionne en mode isotherme et la température peut-être régulée entre l’ambiante et 100°C (à 0,001°C près). La cellule est maintenue par un bloc calorimétrique en équilibre thermique avec un four calorimétrique. Les transferts de chaleur entre le bloc calorimétrique et le four sont mesurés à l’aide de capteurs de flux. Le four du calorimètre est maintenu à la température de mesure par un système de régulation multi-étages. Le montage permet de réguler une température en isotherme à partir d’une source froide thermostatée par eau (bain thermostatique). La cellule intègre un agitateur magnétique afin d’optimiser les transferts de chaleur dans celle-ci. La sensibilité du calorimètre permet de déterminer des énergies à 5 % près sur la gamme de mesure (1 à 50W).

Ce calorimètre peut fonctionner selon deux modes ;

- un mode classique de mesure de flux par des éléments Peltier autour de la cellule, le temps de mesure dépend de la constante de temps caractérisée par la résistance thermique des capteurs et la capacité calorifique de la cellule

- un mode "compensation de puissance", qui maintient un flux thermique fixe (adapté à la mesure souhaitée, ici de 1 à 25 W environ) à travers les Peltier de mesure par un effet Joule de compensation (régulation PID pour maintenir un flux thermique stable). Ce mode permet de court-circuiter la résistance thermique des capteurs et avoir une meilleure réactivité du calorimètre. Le temps de mesure dépend ainsi uniquement de la constante de temps de la réaction mesurée et de la résistance thermique dans la cellule (par exemple résistance thermique de la solution dans la cellule).

Nous l'avons utilisé en mode "compensation de puissance" à 25 W, car l'enregistrement de la puissance est plus stable, bien que plus bruité.