

MESURE DE LA VALENCE DES IONS DANS LES GAZ.

Townsend⁽¹⁾ a montré le premier comment la connaissance du coefficient de diffusion D et de la mobilité k d'une catégorie déterminée d'ions permet d'obtenir leur valence, c'est-à-dire le rapport entre la charge e de chacun d'eux et la charge élémentaire ε d'un ion monovalent dans l'électrolyse. On démontre en effet facilement la relation :

$$\frac{k}{D} = \frac{Fe}{RT\varepsilon}$$

R étant la constante des gaz parfaits relative à une molécule-gramme, T la température absolue à laquelle sont mesurés les coefficients k et D , et F la quantité d'électricité bien connue qui correspond à la décomposition d'une valence-gramme dans l'électrolyse.

Les mesures de coefficient de diffusion faites par Townsend sur les ions positifs et négatifs produits dans l'air, l'hydrogène et le gaz carbonique par les rayons de Röntgen et de Becquerel ainsi que sur les ions négatifs photo-électriques, lui ont permis, en utilisant les valeurs des mobilités données antérieurement par Zeleny, de calculer les rapports $\frac{k}{D}$ correspondants. Dans la plupart des cas, les valeurs obtenues ont coïncidé, au degré de précision des mesures, avec la valeur théorique relative à la température ordinaire (18°) :

$$\frac{RT}{F} = 1,22 \times 10^4 \text{ unités électrostatiques C. G. S.}$$

pour les ions monovalents.

Les ions étudiés se montraient ainsi tous monovalents. Étant donné la très grande importance de la question et en raison des incertitudes que comportait le résultat puisqu'on avait dû combiner des mesures de mobilité et de diffusion faites dans des conditions difficilement comparables et dont les erreurs pouvaient s'ajouter, il était important de trouver un procédé permettant la mesure directe du quotient $\frac{k}{D}$ pour une catégorie déterminée d'ions. Townsend a résolu ce problème de manière extrêmement ingénieuse⁽²⁾; cependant la méthode qu'il a imaginée exige des calculs passablement complexes et sa mise en œuvre est délicate. Les résultats qu'elle a donnés semblent d'ailleurs assez singuliers. Alors que les ions négatifs se montrent toujours monovalents, les

(1) *Phil. Trans.*, 193, 1900, 129.

(2) *Proc. Roy. Soc.*, 80, 1908, 207.

ions positifs produits par des rayons de Röntgen ou des rayons cathodiques secondaires pénétrants seraient en majeure partie divalents; les ions positifs monovalents prédomineraient au contraire quand l'ionisation est due à des rayons plus mous.

Je vais indiquer un procédé qui, me semble-t-il, permet d'atteindre aussi simplement que possible les quotients $\frac{k}{D}$ et $\frac{k'}{D'}$ relatifs aux ions positifs et négatifs produits dans un gaz par les rayons de Röntgen ou les rayons β ou γ des corps radioactifs. Les conditions expérimentales sont très différentes de celles où s'est placé Townsend et la comparaison des résultats n'en aura que plus de signification au point de vue théorique. Alors que Townsend opère sur une seule catégorie d'ions extraits par un champ auxiliaire de la région où le rayonnement les produit en même temps que ceux du signe opposé, la méthode qui va être décrite opère directement sur le gaz soumis à l'action des rayons et fait intervenir simultanément les ions des deux signes.

Le gaz situé entre deux plateaux métalliques parallèles très rapprochés A et B est ionisé par un rayonnement qui se propage normalement à la surface des plateaux. La proximité de ceux-ci permet de supposer la production d'ions uniforme dans le volume du gaz; il suffit pour cela que le parcours des rayons cathodiques secondaires produits par les rayons primaires à la surface des plateaux soit de même ordre que la distance de ceux-ci. Il en est certainement ainsi quand on emploie, comme l'a fait M. Salles dans l'application de cette méthode, des rayons β ou γ pour ioniser le gaz. Il en serait de même encore avec des rayons de Röntgen, filtrés par le premier plateau qu'ils traversent, lorsque l'épaisseur de la couche de gaz est de l'ordre du millimètre.

En l'absence de différence de potentiel entre les plateaux, il s'établit un régime permanent dans lequel la production des ions sous l'action du rayonnement est équilibrée par leur diffusion vers les plateaux qui les absorbent et maintiennent nulle leur concentration à la surface du métal, et par la recombinaison entre les ions de signes opposés. J'ai montré il y a quelques années⁽¹⁾ en discutant les expériences de M. Mac Clung sur la recombinaison, que la perte d'ions par diffusion peut devenir beaucoup plus importante que la perte par recombinaison lorsque les plateaux sont suffisamment rapprochés et l'intensité du rayonnement ionisant suffisamment faible. L'importance de la perte par recombinaison par rapport à l'effet de la diffusion est déterminée par la valeur du nombre :

$$\frac{\alpha q a^3}{D^2},$$

α étant le coefficient de recombinaison, q la quantité d'électricité portée par l'ensemble des ions de chaque signe que produit le rayonnement par unité de volume du gaz et par unité de temps, a la distance des plateaux et D le coefficient de diffusion moyen des ions positifs et négatifs. On voit que cette quantité diminue très vite en même temps que la distance a des plateaux et

⁽¹⁾ *Journal de Physique*, 1905.

que la densité q de production des ions. On peut faire en sorte que l'effet de recombinaison soit négligeable en première approximation. Je montrerai d'ailleurs plus loin comment on peut calculer les termes correctifs qui permettent de faire intervenir cet effet en deuxième approximation.

Dans ces conditions, le régime permanent qui s'établit fait intervenir uniquement la perte par diffusion et s'obtient, pour les ions d'un signe déterminé, positifs par exemple, de manière indépendante des ions de l'autre signe. Il est régi par l'équation différentielle bien connue :

$$D \frac{d^2 p}{dx^2} = -q$$

où D est le coefficient de diffusion des ions positifs, p la charge totale des ions positifs contenus dans l'unité de volume autour d'un point situé à la distance x de l'un des plateaux. L'absorption des ions par les surfaces conductrices imposant à p la condition d'être nul pour $x = 0$ et $x = a$, on obtient pour la distribution qui correspond au régime permanent la relation :

$$(1) \quad p = \frac{q}{2D} x(a-x).$$

De la même manière on aura pour les ions négatifs, si n représente la densité des charges qu'ils portent dans le gaz en un point d'abscisse x ;

$$(2) \quad n = \frac{q}{2D} x(a-x).$$

La densité des ions varie ainsi suivant une loi parabolique entre les plateaux ; elle est maximum au milieu de l'intervalle et décroît de part et d'autre de manière symétrique pour s'annuler sur les plateaux. L'important est que sa valeur en chaque point est inversement proportionnelle au coefficient de diffusion. Chacun des deux plateaux recueille par diffusion la moitié des ions de chaque signe que le rayonnement libère dans le gaz ; aucun courant ne traverse celui-ci puisque chaque plan parallèle aux plateaux est traversé, dans le même sens, par des quantités équivalentes d'ions des deux signes.

Si maintenant nous établissons une différence de potentiel V entre les plateaux, le champ électrique va mettre en mouvement les ions des deux signes dans des sens opposés, avec des vitesses proportionnelles à leurs mobilités k et k' . La symétrie de distribution sera détruite : le maximum de densité des ions positifs dans le nouveau régime permanent sera déplacé dans le sens du champ et le maximum de densité des ions négatifs en sens opposé. Le plateau au potentiel le plus bas recevra plus de la moitié des ions positifs produits dans le gaz et moins de la moitié des ions négatifs. Il y aura donc passage d'un courant dont on voit immédiatement qu'au moins pour les champs faibles altérant peu la distribution parabolique des ions, il sera proportionnel à $\left(\frac{k}{D} + \frac{k'}{D}\right) V$ puisque la contribution à ce courant de chacune des deux catégories

d'ions sera proportionnelle au produit de sa vitesse par sa densité. L'analyse plus complète qui suit, montre effectivement que l'expression du courant, pour une différence de potentiel quelconque, fait intervenir uniquement, toujours en première approximation, les quotients $\frac{k}{D}$ et $\frac{k'}{D}$.

Il suffit donc pour déterminer ces quotients, et par suite la valence des ions correspondants, d'ioniser uniformément au moyen d'une source de rayonnement constante le gaz compris entre deux plateaux parallèles très voisins et de suivre expérimentalement la variation du courant avec la différence de potentiel établie entre les plateaux.

Cette méthode présente le très grand avantage que la formule théorique à utiliser fait intervenir uniquement, en dehors des deux inconnues $\frac{k}{D}$ et $\frac{k'}{D}$, la différence de potentiel V entre les plateaux, et le rapport du courant i qu'elle produit au courant maximum ou de saturation :

$$i = qaS$$

où S représente la surface des plateaux.

Il suffit, par suite, pour avoir une relation entre $\frac{k}{D}$ et $\frac{k'}{D}$ de connaître en valeur absolue la différence de potentiel V et de mesurer en valeur relative l'intensité du courant qu'elle produit. La distance des plateaux ainsi que leur surface n'interviennent pas dans la formule; elles figurent seulement dans les termes correctifs dont l'importance peut être rendue très faible et n'ont besoin d'être connus que de manière très grossière.

Ces termes correctifs ont une double origine : un premier correspond à l'effet de la recombinaison, un autre à la déformation du champ électrique produite par les charges que portent les ions présents dans le gaz. En première approximation ce champ est uniforme et a pour valeur :

$$h_0 = \frac{V}{a}$$

L'importance de la déformation du champ augmente avec la densité des charges présentes dans le gaz, c'est-à-dire avec la production d'ions q . Il est remarquable que les écarts entre le champ électrique h et le champ moyen h_0 ainsi que les termes correctifs correspondants dans l'expression du courant, s'annulent en même temps et suivant la même loi que l'effet de la recombinaison : les mêmes conditions de proximité des plateaux et de faible intensité du courant suffisent à éliminer à la fois la perte par recombinaison et l'influence de la déformation du champ. L'une et l'autre varient comme qa^2 , c'est-à-dire comme $\frac{Ia^2}{S}$, et peuvent par conséquent, en conservant I constant, c'est-à-dire à sensibilité constante dans la mesure des courants, être rendues négligeables en diminuant la distance des plateaux et en augmentant leur surface.

ÉQUATIONS GÉNÉRALES. — Les équations générales qui expriment la condition

de régime permanent s'écrivent, en prenant la direction des x positifs dans le sens du champ :

$$(3) \quad \frac{d}{dx} \left(D \frac{dp}{dx} - khp \right) = \alpha pn - q$$

$$(4) \quad \frac{d}{dx} \left(D' \frac{dn}{dx} + k'hn \right) = \alpha pn - q$$

$$(5) \quad \frac{dh}{dx} = \frac{4\pi}{K} (p - n).$$

Cette dernière équation résulte de l'application du théorème de Gauss et K y représente le pouvoir inducteur spécifique du gaz.

Les trois fonctions inconnues de x : p , n et h , sont entièrement déterminées par les conditions suivantes : p et n s'annulent pour :

$$x = 0 \quad \text{et} \quad x = a$$

et l'on doit avoir :

$$\int_0^a h dx = V,$$

ainsi se trouvent fixées les cinq constantes arbitraires dont dépend l'intégrale générale de notre système d'équations différentielles. Je me propose d'en développer la solution, c'est-à-dire les expressions de p , n , h et du courant i , suivant les puissances croissantes de q . Les termes de la série obtenue pour i correspondent aux approximations successives dont nous avons besoin.

Pour connaître le courant i , il suffit de calculer les quantités d'électricité positive et négative qui traversent, par unité de temps, l'unité de surface d'un plan parallèle aux plateaux. Pour le plan d'abscisse x , ces quantités sont données respectivement par :

$$khp - D \frac{dp}{dx}$$

et :

$$k'hn - D' \frac{dn}{dx}.$$

Le courant par unité de surface, différence entre ces deux quantités, étant indépendant de x ainsi qu'on peut le vérifier en retranchant membre à membre les deux premières équations différentielles, il suffit de le calculer pour $x = 0$, c'est-à-dire pour la surface du plateau positif. Comme p et n y sont nuls, les quantités d'électricité positive et négative que reçoit par unité de temps l'unité de surface de ce plateau sont respectivement :

$$C = D \left(\frac{dp}{dx} \right)_0$$

et :

$$C' = D' \left(\frac{dn}{dx} \right)_0$$

et l'on a :

$$i = S(C' - C).$$

Nous mettrons les développements en série cherchés sous la forme :

$$p = p_1q + p_2q^2 + \dots + p_rq^r + \dots$$

$$n = n_1q + n_2q^2 + \dots + n_rq^r + \dots$$

$$h = h + h_1q + h_2q^2 + \dots$$

$$C = C_1q + C_2q^2 + \dots$$

$$C' = C'_1q + C'_2q^2 + \dots$$

Les coefficients $p_1, p_2, \dots, n_1, n_2, \dots, h_1, h_2, \dots$ sont des fonctions de x satisfaisant à des équations différentielles qu'on obtient facilement en substituant les développements en série dans les équations générales et en égalant de part et d'autre les coefficients d'une même puissance de q . Tous les p_1 et n_1 doivent s'annuler pour $x = 0$ et $x = a$ et les h_1 doivent satisfaire à la condition $\int_0^a h_1 dx = 0$. La solution est ainsi entièrement déterminée.

PREMIÈRE APPROXIMATION. — Si l'on conserve seulement les termes du premier degré en q , les équations deviennent :

$$(6) \quad \frac{d}{dx} \left(kh_0 p_1 - D \frac{dp_1}{dx} \right) = 1,$$

$$(7) \quad \frac{d}{dx} \left(k'h_0 n_1 + D' \frac{dn_1}{dx} \right) = -1,$$

$$(8) \quad \frac{dh_1}{dx} = \frac{4\pi}{K} (p_1 - n_1)$$

p_1 et n_1 sont déterminés séparément par les deux premières équations d'où le coefficient de recombinaison a disparu. La détermination du courant en première approximation n'exige même pas qu'on obtienne explicitement les expressions de p_1 et n_1 . En effet l'intégration par rapport à x de ces deux équations donne immédiatement, si l'on tient compte de ce que p_1 et n_1 sont nuls pour $x = 0$:

$$(9) \quad kh_0 p_1 - D \frac{dp_1}{dx} = -C_1 + x,$$

$$(10) \quad k'h_0 n_1 + D' \frac{dn_1}{dx} = C'_1 - x.$$

Si nous posons, pour intégrer l'équation (9) :

$$p_1 = A_1 e^{\frac{kh_0}{D} x},$$

A_1 doit s'annuler comme p_1 pour $x = 0$ et $x = a$. La substitution donne :

$$D \frac{dA_1}{dx} = (C_1 - x) e^{-\frac{kh_0}{D}x}.$$

En intégrant et en tenant compte des conditions aux limites, il vient :

$$(11) \quad C_1 \int_0^a e^{-\frac{kh_0}{D}x} dx = \int_0^a x e^{-\frac{kh_0}{D}x} dx$$

ou en posant :

$$m = \frac{kh_0 a}{D} = \frac{kV}{D}$$

il vient :

$$(12) \quad C_1 = a \left[\frac{1}{m} - \frac{e^{-m}}{1 - e^{-m}} \right].$$

De même l'équation (10) donne, en posant :

$$m' = \frac{kV}{D'}$$

$$(13) \quad C'_1 = a \left[\frac{e^{m'}}{e^{m'} - 1} - \frac{1}{m'} \right].$$

La première approximation du courant i est donnée par :

$$i = qS (C'_1 - C_1).$$

D'où, à ce degré d'approximation :

$$(14) \quad \frac{i}{I} = \frac{e^{m'}}{e^{m'} - 1} + \frac{e^{-m}}{1 - e^{-m}} - \frac{1}{m'} - \frac{1}{m}.$$

Telle est la loi théorique reliant l'intensité du courant entre les plateaux à la différence de potentiel V .

On peut aisément prévoir la forme de cette relation en se plaçant au point de vue cinétique suivant. Le phénomène de diffusion est en réalité dû au mouvement désordonné des ions que produit l'agitation thermique; soit ξ le déplacement d'un ion particulier dans la direction des x produit au bout d'un temps t par l'effet de cette agitation : le carré moyen de cette quantité pour un grand nombre d'ions est donné par la formule d'Einstein ⁽¹⁾ :

$$\xi^2 = 2Dt.$$

(1) A. EINSTEIN, *Annalen der Physik*, 11, 1903, 170.

Le temps nécessaire aux ions produits dans le gaz pour atteindre les plateaux par agitation thermique et être absorbés par eux sera donc déterminé par la grandeur :

$$\tau = \frac{a^2}{D}$$

En présence d'un champ électrique $\frac{V}{a}$, le rapport du courant i_+ transporté à travers le gaz par les ions positifs au courant de saturation I , sera déterminé par le rapport à a du chemin que parcourent les ions sous l'action du champ pendant le temps caractéristique du phénomène de diffusion. Ce chemin est $\frac{kV}{a}\tau$ et son rapport à a est $\frac{kV}{D}$; on aura donc :

$$\frac{i_+}{I} = f\left(\frac{kV}{D}\right)$$

De même le courant i_- transporté par les ions négatifs, c'est-à-dire l'excès de la charge qu'ils apportent au plateau positif sur celle qu'ils apportent au plateau négatif, sera donné par :

$$\frac{i_-}{I} = f'\left(\frac{kV}{D}\right)$$

En représentant par m et m' les nombres $\frac{kV}{D}$ et $\frac{k'V}{D}$, on obtient pour le courant total i :

$$\frac{i}{I} = f(m) + f'(m')$$

c'est-à-dire une expression de même forme que (14).

La relation (14) se simplifie beaucoup quand on suppose V petit ou V suffisamment élevé pour que m et m' soient grands (voisinage de la saturation). Dans le premier cas, où m et m' sont petits, il vient :

$$\frac{i}{I} = \frac{1}{12}(m + m') = \frac{V}{12}\left(\frac{k}{D} + \frac{k'}{D'}\right)$$

Le courant, pour les voltages faibles, est proportionnel à la différence de potentiel, et sa mesure permet de déterminer la somme :

$$\frac{k}{D} + \frac{k'}{D'}$$

Au contraire quand m et m' sont grands, on a :

$$\frac{i}{I} = 1 - \frac{1}{m} - \frac{1}{m'}$$

ou :

$$\frac{I-i}{I} = \frac{1}{V} \left(\frac{D}{k} + \frac{D'}{k'} \right).$$

Le manque de saturation, mesuré par le premier membre, doit ainsi être inversement proportionnel au voltage employé et l'observation du courant au voisinage de la saturation permet de déterminer :

$$\frac{D}{k} + \frac{D'}{k'}.$$

La combinaison des deux mesures précédentes donnera séparément les quotients $\frac{k}{D}$ et $\frac{k'}{D'}$.

En particulier, si les ions positifs et négatifs sont de même valence, monovalents, par exemple, m' doit être égal à m et la loi de variation du courant devient :

$$(15) \quad \frac{i}{I} = \frac{e^m + 1}{e^m - 1} - \frac{2}{m}.$$

Cette loi théorique de variation du courant avec la différence de potentiel est représentée par la courbe 47 où l'on a porté en abscisses m , proportionnel

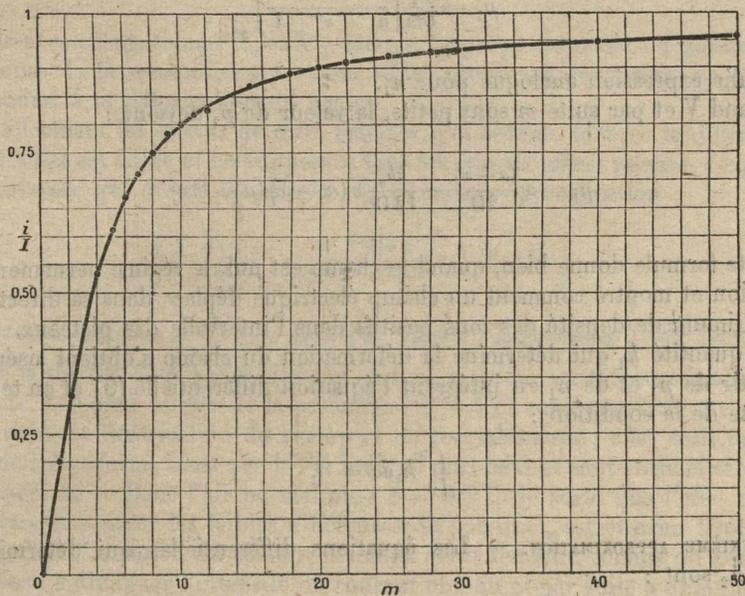


Fig. 47.

au voltage, et en ordonnées la fraction de saturation $\frac{i}{I}$. Si les ions positifs et négatifs ont même valence, la courbe expérimentale doit coïncider avec cette

courbe théorique pour une valeur convenable de la seule constante $\frac{k}{D}$, ou, ce qui revient au même, les différents points expérimentaux de la courbe de saturation doivent, par l'intermédiaire de la formule (15) ou de la courbe théorique qui la représente, conduire à une même valeur de $\frac{k}{D}$ égale à $1,22 \times 10^4$ si tous les ions sont monovalents. C'est le résultat auquel semblent conduire les mesures faites jusqu'ici par M. Salles.

Nous avons pu obtenir très simplement les formules qui précèdent sans compléter la solution des équations (6), (7) et (8); sans calculer les valeurs de p_1 , n_1 et h_1 en fonction de x . Ces expressions vont nous être nécessaires pour atteindre la seconde approximation.

C_1 étant donnée par la relation (12) peut être introduite dans l'équation différentielle (9) qui donne :

$$A_1 = \frac{1}{D} \int_0^x (C_1 - x) e^{-\frac{kh_0}{D}x} dx$$

d'où pour p_1 l'expression :

$$p_1 = \frac{a_2}{Dm} \left[\frac{x}{a} - \frac{e^{-\frac{mx}{a}} - 1}{e^m - 1} \right]$$

avec une expression analogue pour n_1 .

Quand V et par suite m sont petits, la valeur de p_1 devient :

$$p_1 = x \frac{(a-x)}{2D} - \frac{kh_0}{12D^2} x (a-x) (a-2x).$$

Cette formule donne bien, quand le champ est nul, le régime permanent de diffusion et montre comment un champ électrique déplace dans sa direction le maximum de densité des ions positifs dans l'intervalle des plateaux.

La quantité h_1 qui détermine la déformation du champ s'obtient aisément à partir de p_1 et de n_1 en intégrant l'équation différentielle (8) et en tenant compte de la condition :

$$\int_0^a h_1 dx = 0.$$

DEUXIÈME APPROXIMATION. — Les équations différentielles qui déterminent p_2 et n_2 sont :

$$D \frac{dp_2}{dx} - kh_0 p_2 = C_2 + kh_1 p_1 + \alpha \int_0^x p_1 n_1 dx = C_2 + X_2$$

$$D \frac{dn_2}{dx} - k' h_0 n_2 = C'_2 - k' h_1 n_1 + \alpha \int_0^x p_1 n_1 dx = C'_2 + X'_2$$

X_2 et X'_2 sont des fonctions connues de x , données par la solution précédente. Comme dans le calcul de la première approximation, on détermine facilement C_2 et C'_2 et par suite la seconde approximation sur le courant en tenant compte des conditions aux limites pour p_2 et n_2 d'où résulte la relation analogue à (11) :

$$C_2 \int_0^a e^{-\frac{kh_0}{D}x} dx = - \int_0^a X_2 e^{-\frac{kh_0}{D}x} dx$$

d'où :

$$C_2 = \frac{m}{a(e^{-m} - 1)} \int_0^a X_2 e^{-\frac{mx}{a}} dx$$

et :

$$C_2 = \frac{m'}{a(1 - e^{-m'})} \int_0^a X'_2 e^{-\frac{m'x}{a}} dx.$$

Le courant comporte donc, comme terme correctif de seconde approximation, la quantité :

$$q^2 S (C'_2 - C_2).$$

Celle-ci contient, comme X_2 et X'_2 , une partie proportionnelle à α qui traduit l'influence de la recombinaison et une autre provenant des termes en h , qui correspond à la déformation du champ.

En effectuant les calculs de cette manière, j'ai obtenu, lorsque la différence de potentiel est faible et en supposant tous les ions de même valence, l'expression suivante qui donne le courant i en deuxième approximation :

$$\frac{i}{\bar{I}} = \frac{kV}{6D} \left[1 - \frac{a^2 q}{560} \frac{4\pi(k+k')}{KDD'} (1 + 11\varepsilon) \right]$$

ε étant le nombre $\frac{K\alpha}{4\pi(k+k')}$ dont j'ai signalé l'importance ⁽¹⁾ au point de vue de la théorie de la recombinaison et dont la valeur est toujours inférieure à l'unité. Les deux termes de la parenthèse $1 + 11\varepsilon$ correspondent aux deux corrections de déformation du champ et de recombinaison; elles sont toutes deux de même forme ainsi que je l'ai indiqué plus haut et sont entre elles dans le rapport 11ε . Dans l'air normal on a $\varepsilon = 0,27$, de sorte que l'effet de la recombinaison, pour les faibles différences de potentiel, est environ triple de celui de la déformation du champ; ces deux effets tendent, comme on pouvait le prévoir, à diminuer l'intensité du courant obtenu et par suite à diminuer la valeur de $\frac{k}{D}$ qu'on obtiendrait en appliquant sans corrections la formule de

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 1903.

première approximation. On peut encore écrire la formule corrigée, en y faisant $K = 1$.

$$\frac{i}{I} = \frac{kV}{6D} \left[1 - \frac{\pi I a^3 (k + k')}{140 SDD'} (1 + 11 \varepsilon) \right].$$

Elle montre bien sur quels éléments I , a et S , il faut agir, et dans quel sens, pour rendre la correction aussi faible que possible.

Un calcul analogue, effectué pour le voisinage de la saturation, m'a donné la relation :

$$\frac{1-i}{I} = \frac{2D}{kV} \left[1 + \frac{\pi I a^3}{3SV} \left(\frac{1}{D} + \frac{1}{D'} \right) \left(\varepsilon + \frac{1}{m} \right) \right].$$

Le terme correctif est ici inversement proportionnel au voltage employé. La recombinaison et la déformation du champ ont encore pour effet de diminuer le courant et par suite la valeur de $\frac{k}{D}$ obtenue à partir de la formule de première approximation. Cette formule doit donc conduire, en l'absence de corrections, à des valeurs de $\frac{k}{D}$ d'autant plus petites qu'on a utilisé pour les calculer des courants plus éloignés de la saturation, c'est-à-dire des valeurs plus faibles du voltage.

Il sera en général tout à fait inutile, en raison de leur petitesse, de calculer les termes correctifs d'ordre supérieur au second. Aucune difficulté ne se présenterait d'ailleurs puisque les équations différentielles déterminant p_r et n_r sont de la forme :

$$D \frac{dp_r}{dx} - kh_0 p_r = C_r + X_r,$$

$$D \frac{dn_r}{dx} + kh_0 n_r = C'_r + X'_r,$$

où X_r et X'_r sont des fonctions de x connues par les approximations précédentes ; le même mode de calcul que dans les cas précédents donnera C_r , C'_r et par suite les termes en q_r dans l'expression du courant.