

T0209

1359/3°C

Centre National de la Recherche
Scientifique
Laboratoire d'Acoustique
et de Physique du Sol
Centre de recherches sur les
très basses températures
- BIBLIOTHÈQUE -

SOLUBILITE DANS L'HYDROGENE LIQUIDE

DE L'OXYGENE DE L'ARGON ET DE L'AZOTE

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur le Professeur NEEL pour l'excellent accueil qui m'a été réservé dans son Groupe de Laboratoires.

Je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur WEIL mes sentiments de profonde reconnaissance pour ses conseils et l'appui qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Je témoigne toute ma gratitude à Monsieur Le Professeur TRAYNARD, à Monsieur le Professeur GOODMAN, à Messieurs PAUTHENET et DREYFUS, Maîtres de conférences pour tout le bénéfice retiré de leur enseignement et de leur expérience de laboratoire.

Que Monsieur LACAZE, Ingénieur au C.N.R.S et tout le personnel du service des "Basses Températures" et plus spécialement de la soudure et de la liquéfaction trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Je remercierai enfin, tous les chercheurs du laboratoire : compagnons de travail et précieux collaborateurs.

Cette thèse dont les frais ont été pris en charge par la Société "L'AIR LIQUIDE", répond à un désir de collaboration plus étroite entre Industrie et Université.

Les travaux ont été poursuivis en liaison avec le Département "Etudes Liquéfaction" de cette société, dirigé par Monsieur VESQUE.

Que la Société "L'AIR LIQUIDE", trouve ici, en la personne de son Président Directeur Général, Monsieur DELORME et en la personne du Directeur du Département "Etudes Liquéfaction", Monsieur VESQUE, l'expression de toute ma reconnaissance.

Par Pierre PETIT
Ingénieur E.N.S.E.H.G.

On a mesuré, entre les températures de 20° et 33° K et jusqu'à une pression de 35 atm., la solubilité de l'azote, de l'oxygène et de l'argon, dans l'hydrogène liquide. La solubilité de ces deux derniers est tout à fait négligeable dans l'intervalle considéré. Les résultats obtenus pour l'azote se raccordent avec ceux de Dokoupil, Van Soest et Swenker publiés antérieurement. En ce qui concerne l'oxygène et l'argon, aucun travail antérieur n'est signalé dans la littérature.

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

L'hydrogène est un des éléments les plus répandus dans la nature. Il est utilisé en grandes quantités comme matière première dans l'industrie chimique (synthèse de l'ammoniac, hydrogénation....) et plus récemment dans l'industrie de séparation des isotopes pour la préparation de l'eau lourde par distillation de l'hydrogène liquide.

Le gaz hydrogène provenant de la distillation du coke ou du cracking des gaz naturels titre en général 98 % d'hydrogène. Les impuretés sont principalement l'eau, le méthane, l'oxyde de carbone, le gaz carbonique, l'argon et l'azote. L'hydrogène électrolytique tel qu'il est livré dans le commerce atteint un taux de pureté de 99,8 à 99,95 %, ce qui représente encore de 2.000 à 500 parts par million (p.p.m) d'impuretés.

Dans la synthèse de l'ammoniac, les impuretés par leur effet d'accumulation conduisent à de sérieuses difficultés dont la plus grave est une baisse sensible de l'efficacité du catalyseur. On purifie au maximum les gaz utilisés, par lavage au cuivre on obtient des mélanges azote - hydrogène contenant au plus 100 p.p.m de CO, 10 p.p.m de CO₂ et 4 à 5 p.p.m de O₂, plus 0,2 mg d'oxysulfure de carbone par m³ de mélange si l'hydrogène provient de la distillation du coke.

Le lavage à l'azote liquide donne des résultats un peu meilleurs.

La séparation du deutérium par distillation de l'hydrogène est un exemple actuel très important d'installations à débit continu traitant de grandes quantités de gaz. L'effet d'accumulation des impuretés se traduit ici par l'obstruction, après un temps de fonctionnement plus ou moins long, de certains organes du circuit et notamment de la valve de liquéfaction. L'éventualité d'un engorgement des plateaux de la colonne de distillation n'est également pas à rejeter à priori.

En ce qui concerne la liquéfaction, les essais actuellement en cours ont déjà montré de façon impérative que le fonctionnement en régime continu de l'installation nécessite la purification au p.p.m de l'hydrogène utilisé. Un tel degré de pureté ne peut industriellement être atteint par voie chimique. Seule la purification par le froid est susceptible de donner satisfaction ; dans ce domaine deux grandes voies sont actuellement expérimentées l'une met en application le phénomène d'adsorption, l'autre utilise les propriétés de solubilité.

Les travaux que nous avons poursuivis et que nous exposons ici doivent permettre une utilisation plus rationnelle des propriétés qu'a l'hydrogène de dissoudre, en quantité plus ou moins grande suivant la pression et la température, l'azote, l'oxygène, l'argon..

Nous avons étudié l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide des systèmes hydrogène - azote, hydrogène - oxygène et hydrogène - argon, au-dessous de la température critique de l'hydrogène.

En ce qui concerne l'équilibre hydrogène - azote des mesures ont été faites au-dessus de la température critique par Z. DOKOUPIL, G. VAN SOEST et M.D.P SWENKER [1].

On utilise pour l'équilibre la méthode dynamique avec circulation du fluide en circuit fermé. La température est fixée par immersion du vase d'équilibre dans un bain d'hydrogène bouillant sous pression variable.

L'adjonction au vase d'équilibre d'un dispositif auxiliaire de stockage du gaz permet de l'utiliser pour la purification préalable de l'hydrogène dans lequel nous introduisons ensuite la quantité adéquate d'azote, d'oxygène ou d'argon.

Les mesures n'ont porté que sur la phase liquide dont l'analyse donne la concentration en impureté. Celle-ci est faite par prélèvement du liquide, vaporisation brutale, puis condensation de l'impureté seule, à la température de l'hydrogène liquide bouillant sous pression atmosphérique. La revaporisation à température ambiante, après évacuation de l'hydrogène indique, par simple lecture de la pression, la quantité totale de gaz dissous contenu dans l'échantillon prélevé.

L'appareil d'analyse permet de déterminer une part par million en molécules ou en volume de gaz (1 p.p.m).

NATURE DU PROBLEME POSE

Rappel des notions concernant la règle des phases

La variance d'un système est le nombre de paramètres restant indéterminés pour fixer son état, elle est égale au nombre total des paramètres diminué du nombre d'équations liant ces paramètres.

A l'équilibre la pression et la température sont par définition identiques pour toutes les phases en présence et tous les constituants. P et T constituent les deux premiers paramètres ; les autres paramètres sont la concentration C dans chacune des φ phases ; ils sont donc au nombre de $(C - 1) \varphi$ (moins un parce que dans chaque phase une concentration est déterminée par la connaissance de toutes les autres)

Les équations expriment qu'à l'équilibre les potentiels chimiques de chaque constituant sont égaux entre une phase et l'autre. Il y a donc $\varphi - 1$ équations pour chaque constituant, soit au total $C (\varphi - 1)$ relations.

La variance du système sera :

$$V = 2 + (C - 1)\varphi - C (\varphi - 1)$$

$$V = C + 2 - \varphi$$

Application à notre système

Considérons le système binaire hydrogène - azote dans le domaine des températures et des pressions que nous nous proposons d'étudier. Le mélange est chimiquement inerte, nous sommes en présence de deux constituants indépendants.

- Pour des pressions situées au-dessus de la pression critique, il n'y a pas possibilité de phase gazeuse puisque nous sommes au-dessous de la température critique. Nous avons une phase solide et une phase liquide. La règle des phases s'applique sans difficulté ; le système est bivariant.

- Quand la pression devient inférieure à la valeur critique, on peut avoir en présence les trois phases : solide, liquide, vapeur. Le système est alors monovariant et évolue lentement vers un équilibre pour lequel la pression fixe la température ou réciproquement.

Cette évolution est lente ; si on réalise l'équilibre par une méthode dynamique, on aura la possibilité de ne pas laisser à la phase gazeuse le temps de se mettre en équilibre avec le liquide. La théorie de l'équilibre solide - liquide du système se fait alors sans tenir compte de la phase gazeuse ; le système redevient bivariant. Expérimentalement on impose à la vapeur la composition du liquide ; la phase gazeuse ne joue alors plus aucun rôle dans l'équilibre ; elle est comparable à un piston que l'on maintiendrait plaqué contre le liquide.

- On obtient l'identité de composition des phases vapeur et liquide en procédant, à une des extrémités du vase d'équilibre, à l'extraction rapide du liquide à travers un tube fin, entraînant ainsi sa vaporisation massive. Ce gaz est ensuite réintroduit à l'autre extrémité du vase où le mélange se condense globalement.

LES METHODES EXPERIMENTALES

Les différentes méthodes dans leur principe

Nous exposerons ici dans leur principe les méthodes expérimentales utilisées pour la détermination des courbes d'équilibre. La méthode sta -

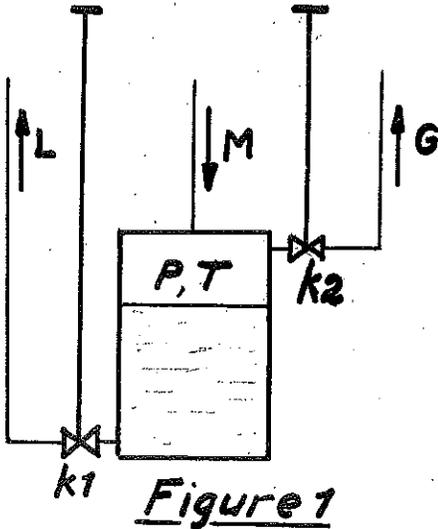


Figure 1

tique est schématisée par la figure 1. Le mélange est introduit en M dans le vase d'équilibre à la pression et à la température de l'équilibre à étudier. Dans le cas d'un équilibre liquide-gaz, le liquide est rassemblé au fond du vase ; quand l'équilibre est atteint on extrait l'échantillon par les vannes K_1 et K_2 à travers les tubes capillaires : les deux phases sont ensuite analysées. [2,3,4,5]

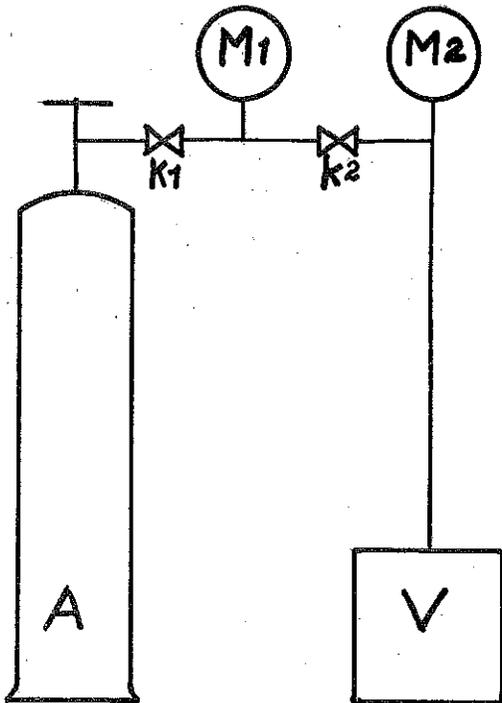


Figure 2

La méthode volumétrique a été développée par KUENON [6]. Ici pas d'extraction ni d'analyse d'échantillon ; on part avec une composition connue du mélange stocké en A (Voir figure 2).

On remplit la partie du circuit comprise entre les vannes K_1 et K_2 . Le vase d'équilibre V est maintenu à la température T et le gaz est introduit lentement à travers la vanne K_2 . On relève la pression de M2 en fonction de la pression M_1 ; on observe alors deux courbes plus ou moins prononcées ; le premier au début de la condensation, le second quand le vase d'équilibre est rempli avec la phase

condensée. Cette méthode a été utilisée par VERSCHOYLE [5] dans un travail sur le mélange ternaire $H_2 - N_2 - CO$.

La figure 3 donne le schéma classique de la méthode dynamique ; elle peut être à circuit ouvert (en trait plein seulement) comme l'a utilisée Z. DOKOUPIL pour les mélanges $H_2 - N_2$, $H_2 - CO$ et $H_2 - N_2 - CO$ [1] ou avec circulation en circuit fermé par adjonction d'une pompe de circulation (trait interrompu). Le mélange passe à pression constante à travers le tube M dans le vase d'équilibre maintenu à la température T ;

la phase gazeuse sort en G où on peut faire le prélèvement pour analyse.

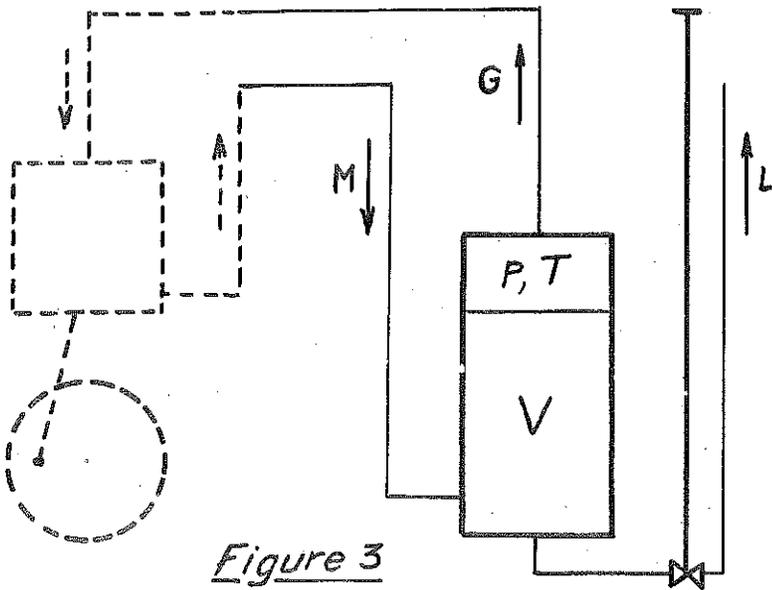


Figure 3

La méthode adoptée

En raison des difficultés rencontrées dans la méthode statique pour l'extraction de l'échantillon aux basses températures, et dans la méthode volumétrique pour la préparation et le stockage des mélanges dosés nous avons adopté la méthode de circulation en circuit fermé.

La réintroduction du mélange gazeux dans le vase d'équilibre nécessite l'emploi d'une pompe de circulation ; par contre elle offre l'avantage de procéder sur une quantité plus réduite de gaz et d'arriver plus rapidement à l'équilibre.

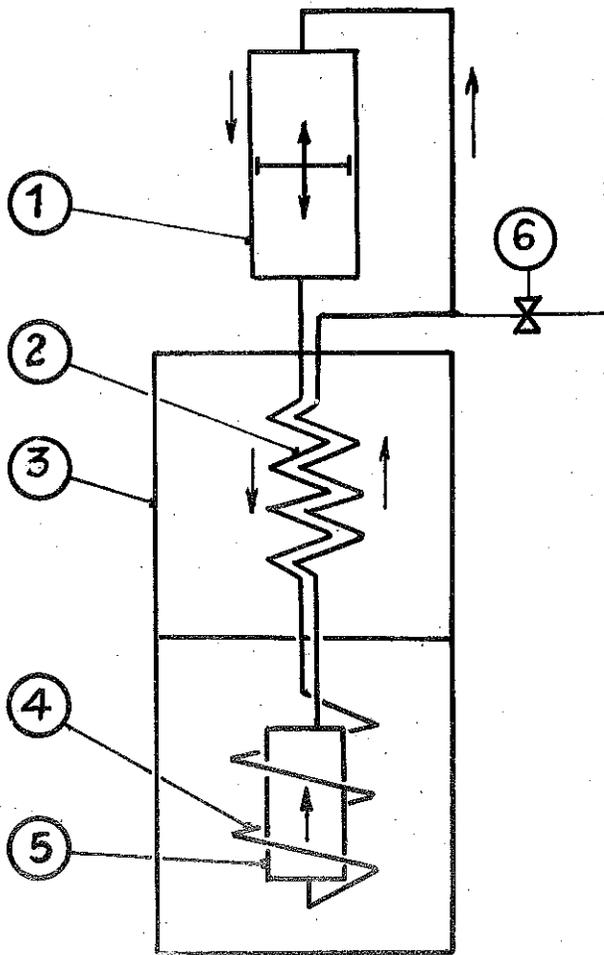


Figure 4

La figure 4 représente très schématiquement le dispositif utilisé pour la réalisation de l'équilibre et l'extraction de l'échantillon.

Le fluide circule comme l'indiquent les flèches, sous l'action de la pompe (1) ; un échangeur (2) en laiton placé à l'entrée du Dewar (3) réalise un prérefroidissement du gaz entrant par récupération des frigories du gaz sortant. Un second serpentin en cuivre (4) placé dans le bain d'hydrogène liquide réalise la mise en température du fluide avant son entrée dans le vase d'équilibre (5). L'extraction de l'échantillon à analyser se fait par la vanne (6).

Autres méthodes :

A l'exposé qui précède, des principales méthodes utilisées pour les mesures de solubilités, il convient d'ajouter les méthodes par spectroscopie et par radiotraceurs, mises en oeuvre, la première par M. Ribaud [9], puis au laboratoire des Hautes Pressions par MM. Robin et Vodar [10, 11, 12] ; la seconde au Canada par M. Ewald et en Angleterre par le Professeur Ewans.

A P P A R E I L L A G E P O U R L A C I R C U L A T I O N

Le vase d'équilibre

La figure 5 donne la vue en coupe du vase d'équilibre ; après passage dans le serpentin en cuivre, le mélange, sous l'action de la pompe de circulation traverse les chicanes constituées par un grand nombre de plaques qui augmentent la surface de contact facilitant ainsi le dépôt des cristaux. Un filtre très fin en métal fritté arrêtera les plus petits cristaux jusque là maintenus en suspension dans le liquide ou non encore formés.

La pression est maintenue constante durant l'essai par action sur la vanne d'admission (8) ou la vanne d'échappement (7) ; elle est lue directement au manomètre métallique.

Dispositif de mise en température.

La température est celle du bain d'hydrogène liquide dans lequel est immergé le vase d'équilibre. Ce bain est contenu dans un Dewar métallique fermé et étanche, capable de supporter une pression intérieure de 50 Kg/cm² ; la température est fixée par la pression sous laquelle est produite l'ébullition ; l'apport de calories se faisant par une résistance électrique placée à la partie inférieure du liquide.

Initialement nous laissons la mise en température se faire d'elle-même en comptant sur l'appoint calorifique dû aux pertes du Dewar. La montée en pression sur le liquide était rapide mais l'absence totale de reproductibilité des mesures nous a indiqué un manque d'homogénéité en température dans la masse du bain. L'adjonction d'un agitateur actionné de l'extérieur par un électro aimant n'a pratiquement apporté aucune amélioration.

Seule l'introduction d'un dispositif de chauffage du liquide par sa partie inférieure a permis d'atteindre très rapidement une température homogène dans toute la masse du liquide bouillant sous pression et initialement introduit à 20° K. Le phénomène d'ébullition prend naissance au fond du récipient ; il en résulte un brassage efficace de toute la masse liquide ; en tout point du liquide, le même état d'équilibre liquide-vapeur est ainsi réalisé, entraînant l'homogénéité de la température.

VASE d'EQUILIBRE	
1	<i>Tubes constantan</i>
2	<i>Serpentin Cuivre</i>
3	<i>Enceinte Cuivre</i>
4	<i>Filtre metal fritte</i>
5	<i>filtre chicanes</i>

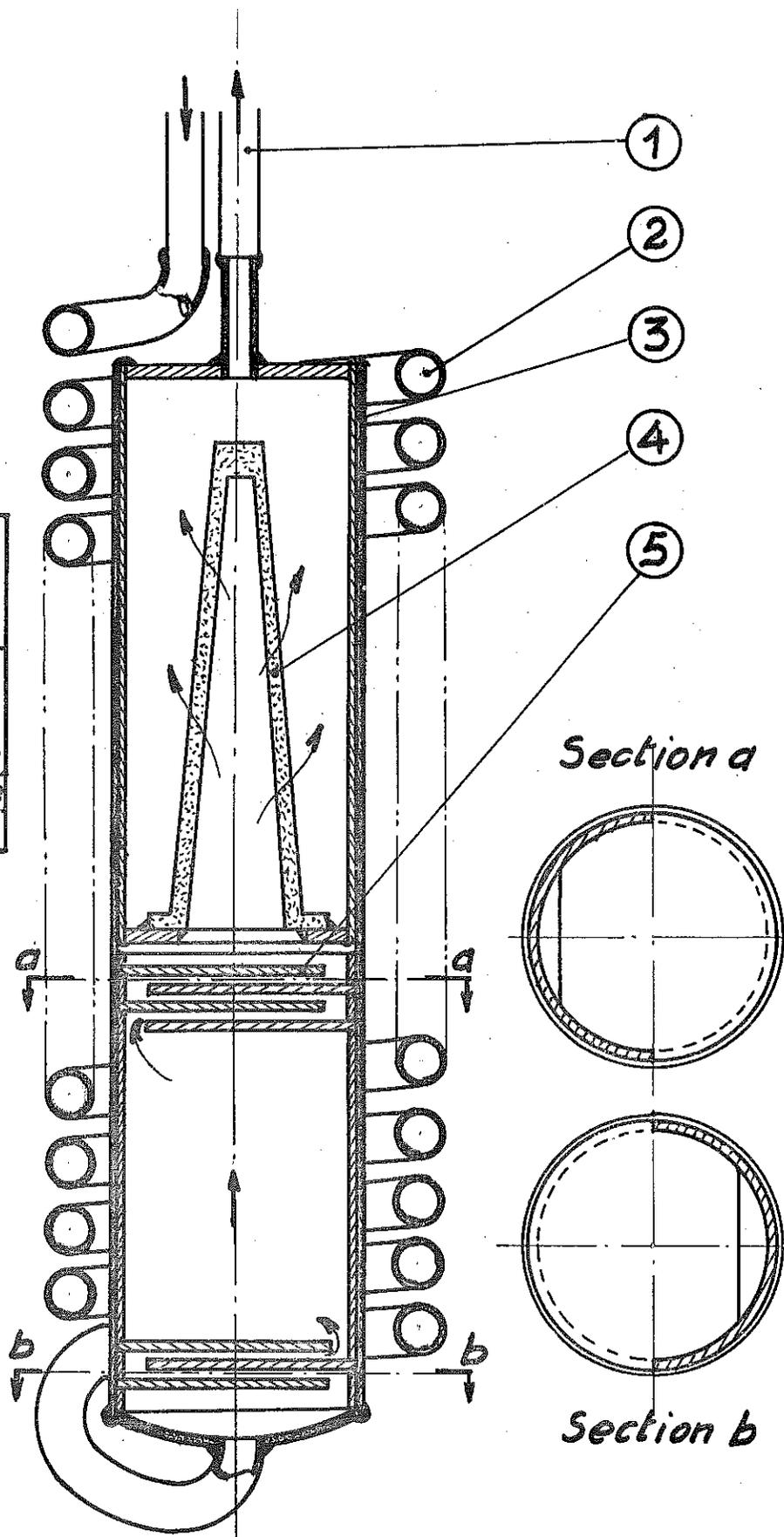


Figure 5

L'apport de calories, au sein même du liquide, par l'effet JOULE ne présente évidemment aucune difficulté. Encore faut-il éviter le phénomène de caléfaction en réduisant la puissance à dissiper par unité de surface du fil constituant la résistance. On sera amené à prendre un fil de grosse section. Nous avons utilisé un alliage Ni - Cr de 71/100 et de résistivité égale à $2,7 \Omega$ / mètre.

Pour élever de 20 à 30 °K la température de l'hydrogène constituant le bain en ébullition sous sa tension de vapeur, il faut fournir environ 30 Kcal par kilogramme de liquide, soit pour 0,2 Kg une quantité de chaleur de 6 Kcal correspondant à 25 K J. La capacité calorifique des parties métalliques est très faible : pour le cuivre $0,17 \cdot 10^{-2}$ calories par gramme et par degré à 20° K, $3,5 \cdot 10^{-2}$ à 30° K ; pour l'acier inoxydable constituant la paroi interne du Dewar elle est un peu plus grande, mais toujours faible vis à vis de celle de l'hydrogène liquide.

En prenant 6 mètres pour longueur de la résistance on aura $16,2 \Omega$ sous une tension d'alimentation de 40 V le courant sera de 2,4 A et la puissance dissipée 100 W. Le temps de chauffage nécessaire sera de 5 minutes au maximum.

La montée en température, contrôlée au couple thermo-électrique (couple Au - Co, Cu collé sur le vase d'équilibre), et la montée en pression sont simultanées ; nous avons vérifié qu'à chaque instant le point représentatif de la pression et de la température se trouve sur la courbe de tension de vapeur.

Quand la température désirée est atteinte (en fait, pour améliorer encore l'homogénéité on dépasse cette température qu'on atteint ensuite par valeurs décroissantes), on coupe le chauffage ; l'ébullition se poursuit lentement sous l'action des pertes calorifiques et la température est maintenue par réglage de la pression d'ébullition.

Le couple thermo-électrique n'est pas utilisé comme indicateur de température. Son rôle principal a été le contrôle de la mise en température du vase d'équilibre au cours de la mise au point par étapes successives du dispositif de chauffage. Il sert aussi d'indicateur de niveau d'hydrogène liquide au remplissage et en cours de manipulations. La température est déduite de la pression en se reportant à la courbe de tension de vapeur de l'hydrogène.

La pompe de circulation

Pour assurer la circulation du fluide, nous avons mis au point une pompe à soufflet. Sa réalisation entièrement métallique réduit au maximum le dégazage. On sait que le dégazage dans un circuit augmente considérablement le temps de mise sous vide ; si ce vide n'est pas suffisamment poussé, les produits de la sorption risquent de souiller le gaz en contact avec les éléments de ce circuit. D'autre part, la suppression de tout organe mécanique de transmission de mouvement de l'extérieur à l'intérieur permet de conserver l'étanchéité absolue du circuit ; la partie mobile est actionnée de l'extérieur par voie électromagnétique. Le dessin détaillé de cette pompe est donné figure 6. Le soufflet métallique en constitue l'organe essentiel, il est actionné par un électro-aimant à noyau plongeur.

On notera que la pression qui s'exerce sur ce soufflet n'est pas la pression de fonctionnement de la pompe, mais seulement celle correspondant aux pertes de charge dans le circuit ; c'est l'enceinte extérieure en laiton qui supporte la pression et assure l'étanchéité.

La pompe est construite pour fonctionner dans la zone de pression 0 - 50 atm. Elle est à double effet et comporte trois clapets.

La bobine de l'électro-aimant est alimentée en courant continu 40 V modulé en signaux carrés par un rupteur à micro-contact actionné par un petit moteur asynchrone. La fréquence est de deux impulsions par seconde. Un condensateur de 0,1 MF monté en parallèle avec la bobine diminue les surtensions à la coupure, réduit l'usure des contacts et supprime l'étincelle de rupture toujours à craindre en présence d'hydrogène. L'enroulement comporte 4.000 spires de fil de cuivre de 9/10 de résistance totale 24 Ω . Sous 40 V un courant de 1,7 A donne 6.800 ampères - tours.

Le circuit magnétique en acier doux n'est pas feuilleté, ce qui interdit l'alimentation en courant alternatif 50 périodes.

La force portante mesurée est de 3 Kg ; la course du noyau de 12 mm ; on a alors un volume déplacé de 2 litres par minute avec une surpression nulle. Si on établit une surpression croissante le débit diminue d'abord lentement jusqu'à 60 cm d'eau, puis très rapidement pour s'annuler à 80 cm d'eau.

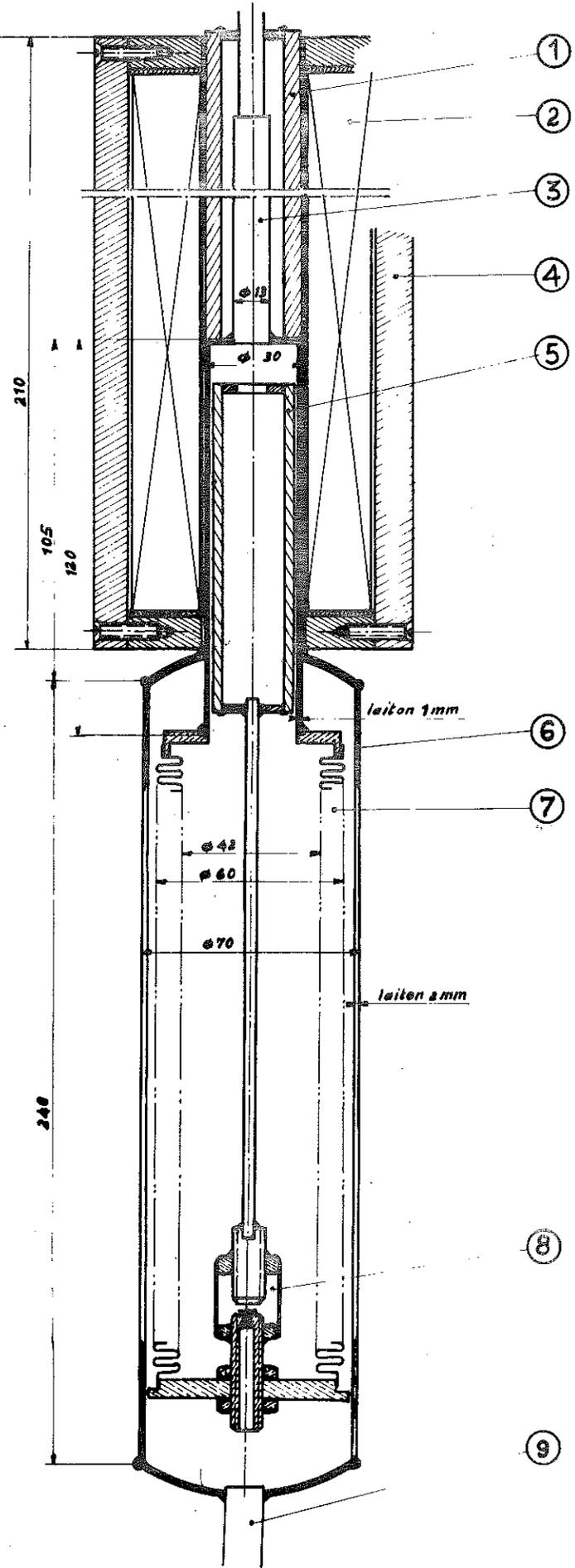
L'échangeur

L'échangeur est constitué de deux tubes concentriques en laiton de diamètres 2,5 x 3 mm et 5 x 6 mm. Il est situé à l'intérieur du cryostat, dans sa partie haute, au-dessus du niveau du liquide. C'est un échangeur à contre-courant de gaz.

Sa détermination fait l'objet du chapitre suivant.

Les vannes

Toutes les vannes utilisées sont à soufflet métallique. Elles ont donné entière satisfaction sous vide et sous pression jusqu'à 35 atmosphères.



9	Clapet admission pour double effet
8	Clapet admission
7	Soufflet métallique
6	Corps de pompe
5	Noyau plongeur
4	Circuit magnétique
3	Clapet échappement
2	Bobine électro-aimant
1	Noyau fixe

POMPE de CIRCULATION
 PRESSION de FONCTION^s: 0 à 50 kg/cm²

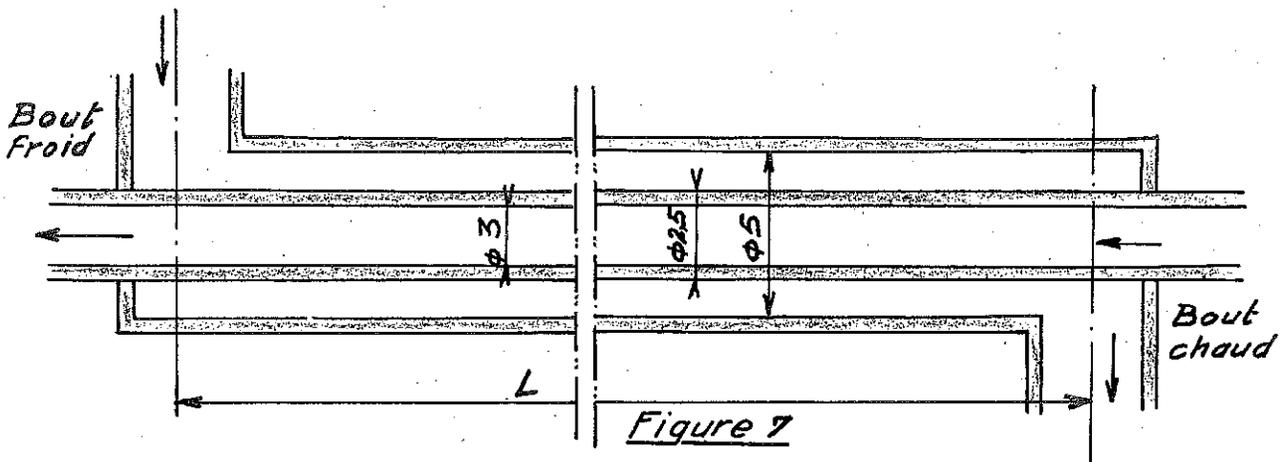
Figure 6

L'ÉCHANGEUR

Pour une théorie plus complète des échangeurs le lecteur pourra se reporter à la thèse de A. LACAZE [7] où il trouvera également quelques références bibliographiques.

Type d'échangeur.

Le débit est extrêmement faible et la zone de température très étendue. Un seul type d'échangeur convient : à tubes concentriques, à contre-courant de gaz. L'ensemble enroulé en hélice constituera un serpentin.



Type d'écoulement, Nombre de Reynolds, Diamètre des tubes.

Le choix du nombre de Reynolds, (R) définissant le type d'écoulement, déterminera les dimensions des tubes. Seul l'écoulement turbulent, défini par un nombre de Reynolds supérieur à 2.100 - 2.300, est susceptible de donner un coefficient d'échange raisonnable.

Le nombre de Reynolds, pour un débit et une température donnés, varie comme l'inverse du diamètre D du tube. Les pertes de charge dans les mêmes conditions varient comme $D^{-1,25}$, donc comme $R^{1,25}$. On aura donc intérêt, pour limiter les pertes de charge, à travailler dans une zone de nombre de Reynolds voisine de celle marquant la transition entre l'écoulement laminaire et l'écoulement turbulent.

Ces considérations auxquelles s'ajoutent des impératifs d'approvisionnement et de construction orientent notre choix vers les tubes laiton $\phi 2,5 \times 3$ mm et 5×6 mm.

Quelques rappels

Nombre de Reynolds : $R = \frac{\rho V D}{\mu}$

Il caractérise l'écoulement du fluide

ρ = Masse spécifique

V = Vitesse du fluide en mouvement

μ = Viscosité

D = Diamètre intérieur du tube

Dans le cas d'une section annulaire, on définit un diamètre théorique $D_t = 4 \ r h$

$r h$ est le rayon hydraulique défini par le rapport de la section de passage au périmètre mouillé.

On a alors $R = \frac{\rho V D_t}{\mu}$

Si on explicite R en fonction du débit massique on a :

$R = \frac{4}{\pi} \frac{W}{D \mu}$ pour un tube à section circulaire

$R = \frac{4}{\pi} \frac{W}{d_1 + d_2 \mu}$ pour une section annulaire d_1 et d_2 étant les diamètres de la couronne.

Nombre de Prandtl.

La répartition des températures fait intervenir la diffusivité thermique $a = \frac{\lambda}{\rho C_p \nu}$ l'écoulement permanent fait intervenir la viscosité cinématique $\nu = \frac{\mu}{\rho}$

De nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont montré que pour décrire les phénomènes, il était commode de caractériser le fluide par le rapport de ces deux quantités. Ce rapport est appelé nombre de Prandtl.

$P = \frac{\mu C_p}{\lambda}$. μ Viscosité
 C_p Chaleur spécifique à pression constante
 λ Conductibilité thermique du gaz

Nombre de Biot - Nusselt.

Si entre une surface à la température T_1 et une autre surface à la température T_2 , située à une distance d de la première, les échanges ont lieu par conduction.

On a : $Q = \lambda S \left(\frac{T_1 - T_2}{d} \right) t$

Q = Quantité de chaleur échangée pendant le temps t.

Dans le cas d'un écoulement turbulent, on admet que toute la masse du gaz est à la même température T_1 , la masse située dans la couche limite où a lieu la variation de température étant négligeable.

On écrit alors :

$$Q_1 = \alpha S (T_1 - T_2) t$$

T_2 étant la température de la paroi

Le nombre de Nusselt est défini par le rapport

$$N = \frac{Q_1}{Q} = \frac{\alpha d}{\lambda}$$

α est le coefficient d'échange superficiel. On peut calculer α connaissant N

L'expérience montre que N ne dépend que de \mathcal{P} et de R

$$N = k R^n \mathcal{P}^m$$

k, m et n dépendent seulement des caractéristiques géométriques de l'écoulement.

Pour les basses températures A. LACAZE [7] propose pour le Nusselt la formule :

$$N = 0,0195 R^{0,8} \mathcal{P}^{0,3}$$

C'est l'expression que nous avons retenue.

Coefficients d'échange.

Le nombre de Prandtl est constant pour les gaz dans une grande zone de pression et de température ; de plus il intervient à la puissance 0,3 seulement dans notre expression du Nusselt.

A la valeur moyenne $\mathcal{P} = 0,765$ correspond pour $\mathcal{P}^{0,3}$ la valeur 0,92 qui, pour des températures variant de 20°K à 300°K et des pressions comprises entre 0 et 150 ata, ne s'écarte jamais plus de 2 centièmes des valeurs réelles expérimentales.

L'expression du Nusselt devient alors :

$$N = 0,018 R^{0,8}$$

Le tableau de la page 18 donne les valeurs de la chaleur spécifique, de la viscosité et de la conductibilité thermique de l'hydrogène en fonction de la température sous des pressions faibles [8]. Les valeurs à 30 atmosphères sont ajustées en fonction du facteur de correction donné dans la même publication pour différentes valeurs de p et de T. Pour 30 atmosphères la correction reste faible et n'intervient plus au-dessus de 100°K.

T° K	C _p ° Cal/mole °C	μ Poises	λ Cal/cm sec °C
20	4,968	109,3 . 10 ⁻⁷	34,6 . 10 ⁻⁶
40	4,968	206,8 . " "	70,7 . " "
60	5,005	287,6 . " "	101,4 . " "
80	5,148	357,9 . " "	130,8 . " "
100	5,393	421,1 . " "	161,3 . " "
120	5,678	479,3 . " "	192,9 . " "
150	6,067	559,8 . " "	240,4 . " "
200	6,518	681,4 . " "	315,4 . " "
250	6,770	792,4 . " "	384,0 . " "
300	6,894	896 . " "	397 . " "

Le calcul est conduit pour une pression de fonctionnement de 30 atmosphères. Avec une perte de charge globale ne dépassant pas 60 g/cm², la pompe assurera alors un débit de 40 dm³/minute (mesuré aux conditions normales de pression et de température).

En masse on aura $W = 0,06$ g/sec

Le débit massique se conserve en tout point de l'échangeur, tant dans le tube que dans l'espace annulaire.

Dans le tableau ci-dessous les indices *i* et *e* affectent respectivement les écoulements dans la section circulaire (intérieure) et dans la section annulaire (extérieure).

T °K	μ poises 10 ⁻⁷	R _i	R _e	N _i	N _e	λ Cal/cm s °C	α _i	α _e
20	200 . 10 ⁻⁷	15.288	4.928	40,1	16,2	90	518	262
40	316 . " "	9.678	3.119	27,9	11,3	120	482	245
60	344 . " "	8.887	2.864	26,1	10,5	142	533	270
80	394 . " "	7.761	2.501	23,2	9,4	160	533	270
100	430 . " "	7.109	2.291	21,6	8,8	177	550	281
120	479,3 . " "	6.288	2.050	19,8	8,05	200	569	306
150	559,8 . " "	5.458	1.759	17,5	6,93	242	612	302
200	681,4 . " "	4.490	1.446	15	6,08	316	684	346
250	792,4 . " "	3.862	1.245	13,3	5,4	384	734	371
300	896 . " "	3.414	1.100	12,1	4,9	397	691	349

Remarque :

Le nombre de Reynolds de l'écoulement dans la section annulaire atteint à la sortie des valeurs inférieures à celles marquant la transition entre les deux types d'écoulement turbulent et laminaire. Le passage en régime laminaire est cependant peu probable : l'état tourbillonnaire, antérieurement créé dans la zone à nombre de Reynolds plus élevé, tend à se conserver ; l'enroulement en hélice, le mauvais état des surfaces, le centrage irrégulier des tubes l'un par rapport à l'autre sont autant de facteurs qui contribuent au maintien du régime turbulent.

Longueur de l'échangeur

Le calcul de l'échange sera fait point par point à la calculatrice électronique Bull utilisée par la Société l'AIR LIQUIDE. Un tel programme de calcul généralisé pour des échangeurs à plusieurs faisceaux, a été mis au point par le service Process.

Les données comportent pour chaque faisceau :

- La température au bout froid (tableau page 22)
- Le coefficient d'échange superficiel, ou un tableau de variations de celui-ci en fonction de la température (tableau page 23)
- La variation de la chaleur totale en fonction de la température (tableau page 24)
- La surface d'échange correspondant à la longueur élémentaire et bien entendu cette longueur élémentaire qu'on choisira en fonction de la précision désirée (tableau page 22)
- La température finale d'un des faisceaux (au bout chaud). (tableau page 22)

Le tableau des coefficients d'échange comportera au maximum 7 valeurs ; celui des chaleurs totales peut compter 127 valeurs. Entre les valeurs indiquées, la machine fait une interpolation linéaire sur les données.

Le calcul est effectué par tronçon à partir du bout froid. Après chaque tronçon élémentaire, sont imprimés sous forme de tableau (voir page 25) pour chaque faisceau :

- La température
- La chaleur totale
- Le coefficient d'échange superficiel

et pour l'ensemble

- La longueur totale jusqu'en ce point
- La surface totale
- Le produit $K.A.S$ qui est le coefficient d'échange global correspondant

au dernier tronçon élémentaire, défini par la quantité de chaleur échangée par unité de temps dans ce tronçon pour un écart de température unitaire entre les deux courants.

Le calcul est stoppé quand on atteint au bout chaud sur l'un des faisceaux la température finale qu'on avait indiquée. On lit alors directement la longueur totale calculée.

Choix d'un écart de températures ; rendement d'un échangeur

Nous définirons le rendement thermique de l'échangeur par le rapport de la quantité de chaleur échangée par le fluide entre l'entrée et la sortie, à la quantité de chaleur qu'il échangerait dans la même zone de températures avec un écart nul aux extrémités.

L'écart aux extrémités caractérise les pertes thermiques. Plus ces pertes sont grandes, plus le vase d'équilibre doit emprunter de frigories à la source froide constituée par l'hydrogène liquide de son bain d'immersion. Un écart au bout froid de 20°C (correspondant à 33°C au bout chaud) aura pour conséquence un abaissement du niveau liquide dans le Dewar d'environ 6 cm en une heure, correspondant à une consommation de 500 cm³ d'hydrogène liquide. "Les pertes par écart" sont comparables par leur importance aux pertes propres du Dewar, elles sont techniquement acceptables.

Pour des températures au bout froid de - 223 et - 243°C, correspondant à + 20 et - 13°C au bout chaud, le calcul indiqué pour l'échangeur une longueur totale de 2,7 m. Compte tenu d'une petite sécurité, on s'imposera une longueur minimum de 4 mètres.

Fonctionnement aux faibles pressions

Le calcul présenté est valable seulement pour la pression de 30 atmosphères. Quand la pression diminue, il en est de même du débit et du coefficient d'échange qui peut devenir très mauvais en régime laminaire. Cependant cette réduction du coefficient d'échange est accompagné d'une réduction importante de la quantité de chaleur à échanger. De plus, la diminution des pertes par écart permet d'augmenter l'écart donc de faciliter l'échange.

Expérimentalement l'échangeur a donné entière satisfaction dans toute l'étendue des mesures. La longueur de givrage sur le tube de sortie variait de quelques centimètres aux pressions les plus basses, jusqu'à 20 à 30 cm à la pression maximum d'expérimentation.

Pertes de charge

Les pertes de charge sont dues principalement à l'écoulement à l'état gazeux dans l'échangeur. Elles seront prépondérantes dans le tube central où l'écoulement se fait avec un nombre de Reynolds élevé.

Pour un écoulement turbulent en tubes rugueux l'équation de FANNING donne :

$$\Delta p = \frac{4(\eta)^{0,25}}{\bar{w}} \frac{(Gi)^{1,75}}{(Di)^{1,25}}$$

- Δp = Perte de charge pour 1 mètre de longueur en g/cm²
 η = Viscosité dynamique du gaz aux conditions de marche (Kg. s/m²) 10⁶
 \bar{w} = Poids spécifique du gaz aux conditions de marche Kg/m³
 Di = Diamètre intérieur des tubes mm
 Gi = Vitesse massique Kg/h.cm²

Pour un débit massique maximum de 0,06 g/s, sous une pression de 30 atmosphères la perte de charge ainsi calculée est de 32 g/cm² pour 4 mètres de tube. Pour l'ensemble du circuit elle pourra atteindre 40 à 50 g/cm², ce qui est compris dans les limites que nous nous sommes fixées en fonction des possibilités de notre pompe de circulation.

ECHANGEUR POINT PAR POINT
à contre-courant, même gaz, même débit

Mémoires

PISTE	BLOC	DIVISION	8/12	9/13	10/14	11/15
15	0	0	Tube inter. t_c -223	t_0	Couronne t_1 -243	t_2
15	0	1	t_3	t_4	t_5	
15	0	2	190608	210608	230608	250608
15	0	3	270608	290608	310608	
14	1	2	ch 0 160608	16708	161608	161708
14	1	3	3 162608	4 162708	5 163608	codes impression codes précision
16	5	2	Température d'arrêt +20°C	ΔS_0	ΔS_1 0,00184	ΔS_2
16	5	3	ΔS_3	ΔS_4	ΔS_5	ΔL 0,2 m
Implantation des données						
Piste	Bloc	Divisions				
15	0	0 et 1 →	Températures au bout froid			
15	0	2 et 3 →	Codes début balayage des pistes température (tableaux chaleur totale). Les codes ne doivent être portés que pour les faisceaux existants. En position supérieure doit être indiqué le code à perforer. En position inférieure est indiqué à titre de mémoire le code de balayage normal (début du tableau).			
14	1	2 et 3 →	Valeurs des coefficients d'échange ou codes début balayage pistes températures (tableaux coefficient d'échange). Des indications ne doivent être portées que pour les faisceaux existants. La position supérieure est réservée à la valeur numérique du coefficient d'échange (cas où il est supposé constant). La position moyenne est réservée au code à perforer (cas du tableau). La position inférieure porte à titre indicatif le code de balayage normal (début du tableau).			
16	5	2 et 3 →	Température d'arrêt (bout chaud-chemise). Valeurs des surfaces et longueur élémentaires			

PROBLEME : *Echangeur Hydrogene : coefficients d'echange*

Chemise (tube interieur)

Faisceau (espace annulaire)

PISTE	BLOC	DIVISION	M E M O I R E S			
			8/12	9/13	10/14	11/15
16	0	0	-248	-213	-153	-123
		1	-73	-23	+27	(15)
		2				
		3				
17	0	0	480	533	569	612
		1	684	734	691	(15)
		2				
		3				
16	1	0	-248	-213	-153	-123
		1	-73	-23	+27	(15)
		2				
		3				
17	1	0	250	270	306	302
		1	346	371	349	(15)
		2				
		3				

OBSERVATIONS :

S.E.G.-2

CALCULATEUR GAMMA

PROBLEME : *Echangeur Hydrogène : chaleurs totales*

chemise (tube interieur)

Faisceau 1 (espace annulaire)

PISTE	BLOC	DIVISION	MEMOIRES			
			8/12	9/13	10/14	11/15
18	0	0	17,9	21	25,3	32,4
		1	39,7	45,1	53,1	66,5
		2	91,8	132	182,1	218,6
		3	(15)			
19	0	0	-248°C	-243	-238	-233
		1	-228	-223	-213	-193
		2	-153	-93	-23	+22
		3	(15)			
22	0	0				
		1				
		2				
		3				
23	0	0				
		1				
		2				
		3				

mêmes valeurs que ci-dessus

OBSERVATIONS :

S.E.G.2

CHEMISE	FAISCEAU	TEMPERATURES	BOUT FROID	FAISCEAU 3	FAISCEAU 4	FAISCEAU 5
0223 53	0	FAISCEAU 1 0243 53	FAISCEAU 2			
CHEMISE	FAISCEAU	CHALEURS	TOTALES	FAISCEAU 3	FAISCEAU 4	FAISCEAU 5
451 52	0	FAISCEAU 1 21 52	FAISCEAU 2			
CHEMISE	CHAL. TOT.	TEMPER.	COEF. ECH.	KDS	SURF. FAISC.	
FAISCEAU 1	451 52	0223 53	51785714353	3126148515	184	48
	21 52	0243 53	25285714353		LONGUEUR 2 5	
CHEMISE	5157746 52	02149 317553	53 118 5 53	3181391725	368	48
FAISCEAU 1	2747746 52	023646657753	25659 52853		LONGUEUR 4 5	
CHEMISE	59245 69752	02 382825453	5385 3 4853	3223319985	552	48
FAISCEAU 1	35145 69752	023111981553	25964582153		LONGUEUR 6 5	
CHEMISE	69 44242352	018897748253	54741351153	3278842375	736	48
FAISCEAU 1	44944242352	022314422 53	2642 33 353		LONGUEUR 8 5	
CHEMISE	8 742 63652	017 4829 353	55851 25953	33754192 5	92	48
FAISCEAU 1	56642 63652	02 771333753	27317199853		LONGUEUR 1 51	
CHEMISE	93433585252	015 56181353	57249473553	3498525545	11 4	49
FAISCEAU 1	69333585252	018852 2353	28468798753		LONGUEUR 12 51	
CHEMISE	1 65 779953	0131 48 6153	6 46444653	3657 65545	1288	49
FAISCEAU 1	824 78 152	016784932753	297 9 4 453		LONGUEUR 14 51	
CHEMISE	11981429 53	011118762653	629 981953	376125 945	1472	49
FAISCEAU 1	95714291652	014715777453	3 3221 3653		LONGUEUR 16 51	
CHEMISE	13338999253	091 57894952	65799663253	38132 4595	1656	49
FAISCEAU 1	1 928999453	012689553153	3 25194 453		LONGUEUR 18 51	
CHEMISE	1468 723 53	072311255152	68468874553	3979989925	184	49
FAISCEAU 1	1227 723253	01 68698 253	31619457553		LONGUEUR 2 51	
CHEMISE	16 3852 353	05334 35552	7 365996553	4164663 85	2 24	49
FAISCEAU 1	1362852 553	087 12687252	33366883653		LONGUEUR 22 51	
CHEMISE	1744 872753	033746289552	72325371153	4329726555	22 8	49
FAISCEAU 1	15 3 872953	067418941252	34879 53 53		LONGUEUR 24 51	
CHEMISE	18894729253	01362 147852	72593332753	4419399125	2392	49
FAISCEAU 1	16484729453	0471 5577 52	35894721253		LONGUEUR 26 51	
CHEMISE	2 365642853	65293535 51	7 86 475553	4466438 5	2576	49
FAISCEAU 1	17955643 53	02655389 152	369223 5553		LONGUEUR 28 51	
					LONGUEUR 27332381751	
CHEMISE	FAISCEAU	TEMPERATURES	CHAL. TOT.	BOUT CHAUD	FAISCEAU 4	FAISCEAU 5
2 21349 152 53	0	FAISCEAU 1 013 13695752 18939 253	FAISCEAU 2	FAISCEAU 3		

LES GAZ UTILISES

I - L'HYDROGENE : L'hydrogène électrolytique de départ, après purification à l'azote liquide contient encore 500 p.p.m d'impuretés condensables dans l'hydrogène liquide. Nous achevons sa purification à 20° K sous faible pression (1 à 5 atm.) pour atteindre le p.p.m. A cet effet nous utilisons le vase d'équilibre dont l'ensemble chicanes et filtres constitue un excellent purificateur (voir § IV)

II - L'AZOTE : L'azote commun contient en moyenne 1 % d'impuretés dont principalement de l'oxygène.

Notre mélange $H_2 - N_2$ à 300 p.p.m d'azote devra contenir moins de 1 p.p.m de tout autre gaz ; pour arriver à ce résultat, l'azote de départ devra titrer moins de 0,33 % d'impuretés. Nous utiliserons l'azote à 99,998 % employé dans l'industrie du nylon.

III - L'OXYGENE ET L'ARGON

On peut, sans difficulté se procurer dans le commerce de l'oxygène à 99,9% et de l'argon à 99,995 %

IV - DISPOSITIF AUXILIAIRE DE PREPARATION ET DE STOCKAGE DU MELANGE GAZEUX :

Par sa constitution, notre vase d'équilibre est un excellent purificateur : il est donc normal de l'utiliser pour la purification de l'hydrogène nécessaire à la préparation du mélange $H_2 - N_2$ à étudier. Nous opérons à la température de l'hydrogène liquide bouillant sous pression atmosphérique. L'allure des courbes publiées par les auteurs précédents nous invite à procéder à faible pression pour obtenir une meilleure pureté : de 1 à 5 atm. par exemple. Dans de telles conditions, le stockage du gaz purifié nécessite des réservoirs de grande capacité, encombrants, difficiles à vider et à dégazer : à pression atmosphérique, il faudrait une capacité de stockage de 250 dm³ (quantité de mélange nécessaire en cours de manipulation pour remplir le vase d'équilibre à l'état liquide et l'ensemble du circuit d'équilibre à la pression de manipulation de 35 atm.).

Notre solution consiste à recueillir le gaz purifié au fur et à mesure de sa purification dans un second cryostat où il se liquéfie à nouveau. La purification terminée, par reévaporation du liquide ainsi retenu, nous obtenons

le gaz pur que nous stockons sous la pression désirée (cette pression est limitée à 35 Kg par la résistance des vannes).

On se reportera au schéma général du circuit purification et équilibre (figure 8) pour les manoeuvres décrites ci-après.

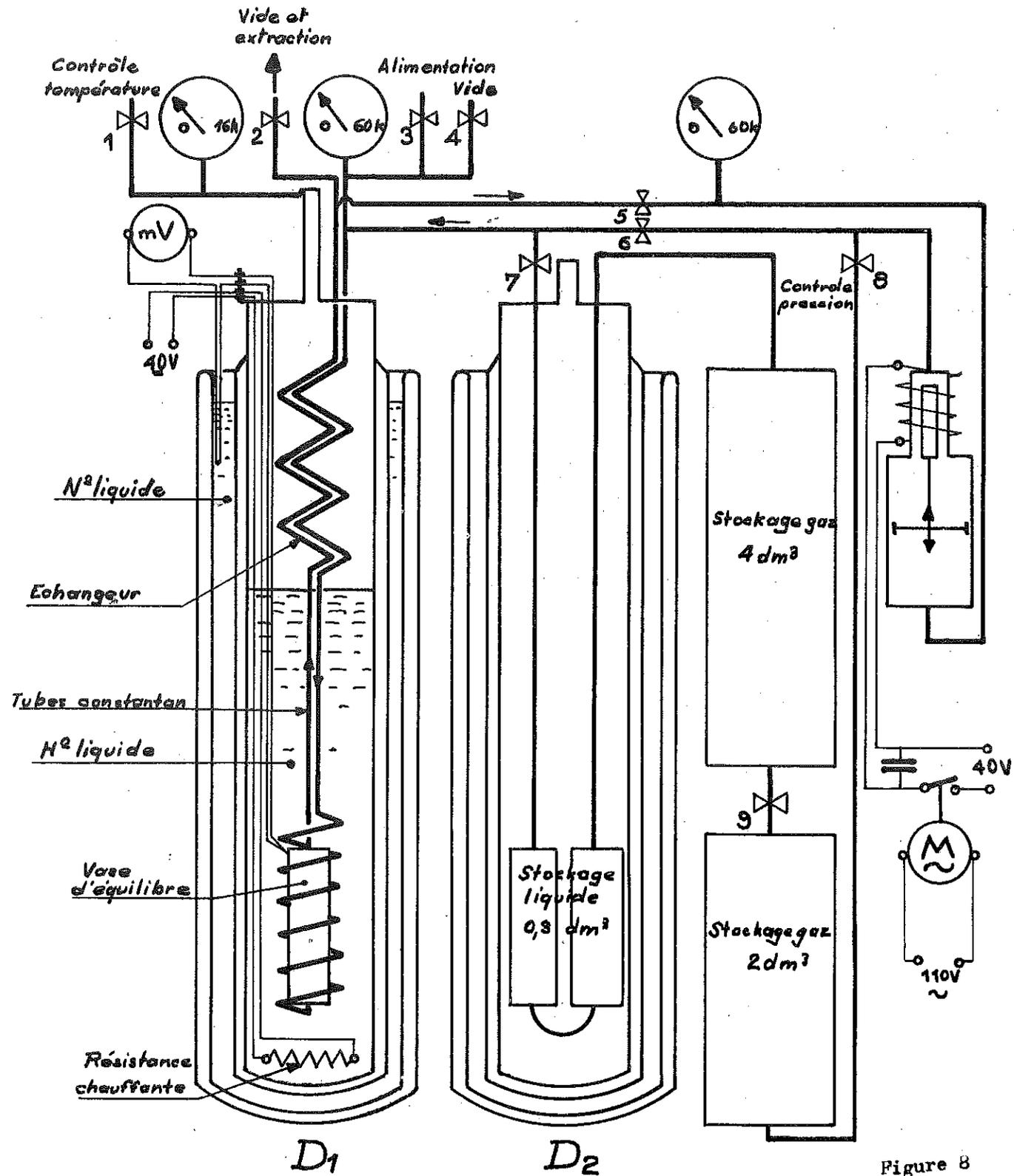
Après avoir dégazé longuement le circuit par un vide prolongé on introduit l'hydrogène électrolytique préalablement deshydraté à l'azote liquide. Quand le circuit est rempli à une pression de 10 Kg environ, on ferme la vanne V3 d'alimentation (V2 et V4 sont déjà fermées) ainsi que V5.

Le vase d'équilibre est mis en froid par introduction de l'hydrogène liquide dans le Dewar D1. On a aussitôt liquéfaction de l'hydrogène sous pression jusqu'à ce que le gaz soit en équilibre avec le liquide, ce qui est réalisé quand la pression est descendue à 1 atm. On ouvre alors V5, on ferme V6 et pendant quelques minutes on fait circuler le fluide afin de n'avoir dans l'ensemble du circuit plus que du gaz pur. On ferme ensuite V7, on met en froid les tubes de cuivre contenus dans D2 et par le détendeur de la bouteille d'hydrogène et la vanne V3 on admet un faible débit continu d'hydrogène, il se liquéfie à son entrée dans le vase d'équilibre ; quand ce dernier est plein on a vaporisation à la sortie sous forme de gaz purifié qui va se liquéfier à nouveau dans les réservoirs de cuivre placés à cet effet dans D2. Ceux-ci se remplissent à leur tour puis la pression monte lentement ; quand elle atteint 4 à 5 Kg on coupe l'alimentation et on ferme V5.

Le liquide pur stocké en D2 se vaporise et le gaz est recueilli dans les réservoirs de stockage prévus à cet effet.

Les impuretés retenues dans le vase d'équilibre seront éliminées par un vide prolongé à chaud, précédant l'admission dans cet élément de circuit de l'azote à 99,99 % qui avec l'hydrogène purifié constituera le mélange à étudier. Cet azote est introduit par V3 en quantité suffisante pour avoir saturation dans toute l'étendue de nos mesures et assez faible cependant pour ne pas obstruer le filtre à froid : 1/3 d'atm. d'azote dans cet élément de circuit de 250 cm³ donnera un mélange à 300 p.p.m. On ouvre les vannes V5 et V7, le mélange est alors prêt pour toute une série de mesures. Un soin tout spécial doit être apporté à la purification de l'hydrogène dans le cas de l'étude des mélanges hydrogène - oxygène et hydrogène - argon : l'azote plus soluble est difficile à éliminer ; sa présence dans les mélanges fausse totalement les indications. C'est ainsi que lors des premiers essais avec l'oxygène, l'analyse indiquait pour ce dernier une solubilité constante de 5 p.p.m, au-dessus de 25°K pour toutes les pressions

Schéma général du circuit purification et équilibre



supérieures à 12,5 atm. Il s'agissait en fait de 5 p.p.m d'azote non éliminé par suite d'une mauvaise purification préalable et entièrement soluble au-dessus des température et pression mentionnées.

L'APPAREIL D'ANALYSE

Les étapes successives de mise au point

Les méthodes classiques d'analyse de gaz ne sont pas appropriées à la mesure des teneurs extrêmement faibles correspondant aux solubilités rencontrées dans les équilibres à étudier et plus spécialement dans la zone de basses températures où nous opérons.

Nous avons repris la méthode physique de DOKOUPIL, Van SOEST et SWENKER à laquelle nous avons apporté quelques transformations notamment en ce qui concerne l'emploi du verre. En raison de sa fragilité et à la suite des grandes difficultés rencontrées avec les rodages des robinets en ce qui concerne leur étanchéité au vide, nous avons limité au strict minimum l'emploi de ce matériau. Dans la version définitive seul le tube manométrique est encore en verre. Dans les vannes utilisées le presse-étoupe est remplacé par un soufflet métallique offrant un double avantage : étanchéité absolue, dégazage réduit à l'extrême, la seule partie non métallique étant le siège du pointeau réalisé en téflon.

Dans une première réalisation de l'appareil, le gaz à analyser, sous l'action d'une pompe à vide, passait de son vase de stockage à l'atmosphère au travers du tube capillaire plongé dans l'hydrogène liquide dans lequel il devait déposer ses impuretés. Ce procédé de simple passage supprime la pompe à mercure utilisée par les auteurs précédents pour la circulation du fluide ; pompe que nous avons rejetée en raison des risques de contamination par le mercure. Cependant les résultats ne sont pas reproductibles avec une précision satisfaisante et le procédé doit être abandonné pour revenir à l'usage de la pompe à circulation. Celle-ci est calquée sur celle déjà utilisée sur le circuit d'équilibre, tout en étant d'une conception plus simple, limitant ses possibilités de fonctionnement à une zone de 100 g/cm² de part et d'autre de la pression atmosphérique. Le soufflet métallique supporte la pression totale du circuit et assure l'étanchéité par rapport à l'extérieur. Cette pompe (figures 9, 15) est actionnée par un électro-aimant à noyau plongeur dont la bobine est alimentée par la même source que celle de la pompe du circuit d'équilibre. Comme la précédente, elle a donné totale satisfaction tant sur le plan mécanique qu'en ce qui concerne l'étanchéité et l'absence de dégazage.

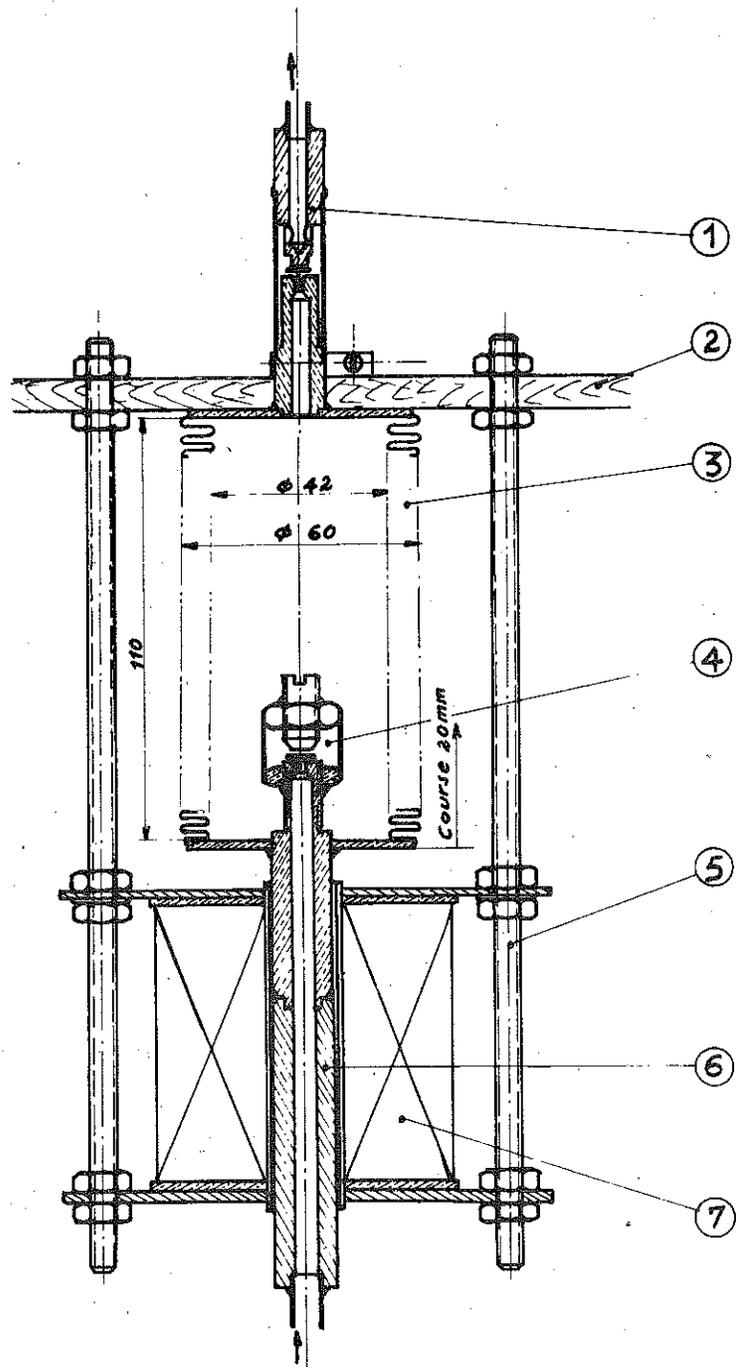


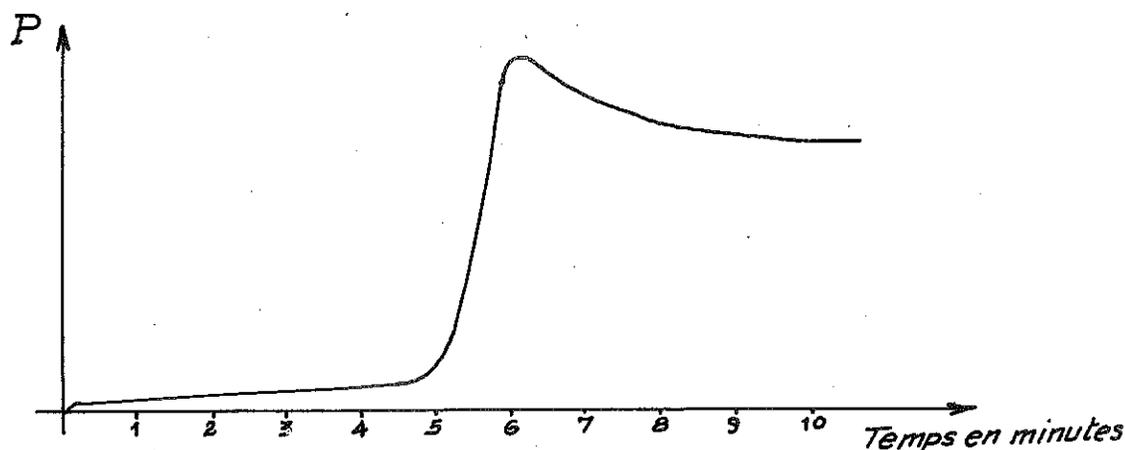
Figure 9

7	<i>Bobine electro-aimant</i>
6	<i>Noyau plongeur</i>
5	<i>Tige support et circuit magnetique</i>
4	<i>Valve admission</i>
3	<i>Soufflet metallique</i>
2	<i>Plaque support</i>
1	<i>Valve echappement</i>

POMPE de CIRCULATION
fonctionnant à P. atmospherique

Une coupe détaillée en est donnée figure 9 montrant également la réalisation des clapets.

Le tube capillaire constitue l'organe principal du circuit d'analyse puisque c'est là que l'hydrogène abandonne sous forme de cristaux l'impureté à mesurer, la mesure est faite à l'état gazeux après réchauffage ; elle se ramène à la détermination d'une pression dans un volume connu. Le cuivre initialement utilisé a dû être abandonné en faveur du constantan, sa surface moins polie adsorbant davantage de gaz à basse température.



Le phénomène d'adsorption et de désorption est mis en relief par la courbe de la figure 10. En ordonnée on a porté la pression lue au manomètre à huile. A l'instant zéro on retire l'hydrogène liquide baignant le capillaire en cuivre. La désorption se fait brusquement entre la 4ème et la 6ème minute ; elle est suivie d'une légère adsorption échelonnée sur une dizaine de minutes.

L'appareil définitif comporte deux tubes de constantan montés en parallèle, de diamètres 8/10 x 10/10 et de longueur 70 cm. Le phénomène précédent, gênant avec le cuivre n'est alors plus décelable et ne perturbe pas les mesures.

Le raccord du tube manométrique en verre avec les parties métalliques a d'abord été réalisé par jonction à la picéine. Pour éviter le dégazage et la fissuration au vieillissement nous avons remplacé ces jonctions par des raccords avec joints toriques réalisés comme l'indique la figure 11.

Le Mode Opérateur (se reporter à la figure 12)

Pendant que l'équilibre s'établit dans le circuit de purification relié à notre appareil d'analyse par la vanne V1, on procède à des balayages et vides successifs de tout le circuit d'extraction et d'analyse. L'équilibre atteint, on ferme la vanne V4 et par action sur la vanne V1 on admet le gaz à analyser jusqu'à la pression désirée (1 atm.).

Le cryostat (4) est alors alimenté en hydrogène liquide et la pompe de circulation (3) mise en action. L'azote se condense par passage dans les tubes capillaires. Cette condensation terminée, on ferme les vannes V2 et V3, par V4, V5 et V7 on fait le vide sur l'azote condensé et dans les appareils de mesure. On ferme V5, on retire le Dewar contenant l'hydrogène liquide pour porter les capillaires à température ambiante ; l'azote se détend dans le volume réduit qui lui est accordé ; sa pression est lue

à la colonne d'huile du manomètre (5).

Dans le cas de concentrations inférieures à 5 p.p.m on utilise la jauge PIRANI (7).

Connaissant les rapports de volumes des différentes parties du circuit, la densité de l'huile, la pression P d'admission du gaz à analyser et la pression P de l'azote détendu, on calcule aisément la teneur en azote de l'hydrogène.

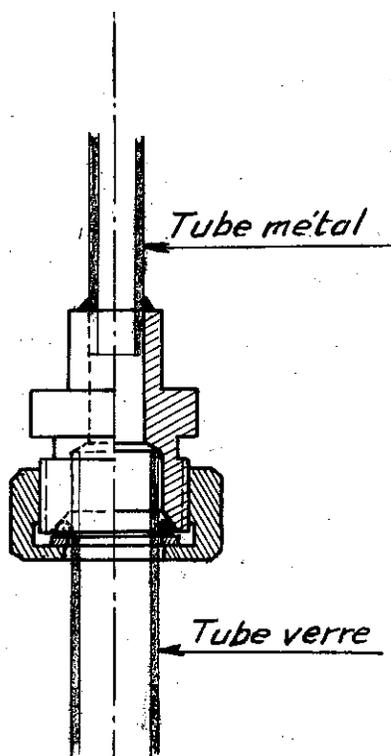


Figure 11

*Liaison Verre-Métal
Étanchéité par joint torique*

APPAREIL D'ANALYSE

Mesure des impuretés globales par condensation et revaporation. Limite de sensibilité : le p.p.m.

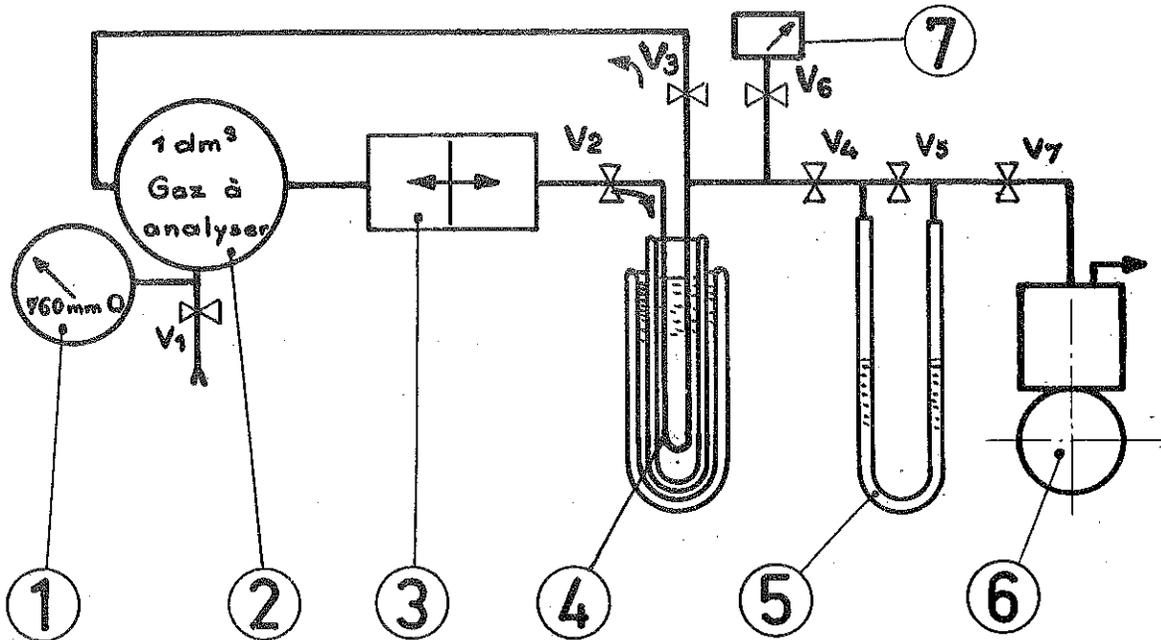


Figure 12

- 1 - Vacuomètre.
- 2 - Réservoir contenant l'échantillon du gaz à analyser (contenance 1 dm^3 environ sous pression atmosphérique).
- 3 - Pompe de circulation.
- 4 - Tubes de constantan et cryostat de condensation des impuretés.
- 5 - Manomètre à huile : $\Delta h \text{ max.} : 25 \text{ cm.}$
- 6 - Pompes à vide : à palettes et à diffusion d'huile.
- 7 - Jauge Pirani.

V_1 : vanne d'admission du gaz à analyser.

V_2, V_3 : vannes limitant le volume offert aux impuretés quand elles se revaporent.

V_4, V_5 : vannes de mise en service du manomètre à huile.

V_6 : vanne de mise en service de la jauge Pirani.

V_7 : vanne de sortie.

LES MESURES

Les causes d'erreurs

Deux catégories d'erreurs entièrement indépendantes sont à considérer :

Celles qui portent sur la mesure proprement dite et qui proviennent de l'analyse même de l'échantillon et celles liées aux conditions d'établissement de l'équilibre, à l'approche plus ou moins étroite du véritable équilibre. L'extraction n'est pas une source supplémentaire d'erreurs, encore faut-il procéder à un balayage prolongé avant de faire le prélèvement définitif.

En ce qui concerne l'analyse, des essais de contrôle ont été réalisés pour déterminer le temps de circulation. On a mesuré le pourcentage d'azote retenu en fonction du temps de circulation. Une première analyse est faite sur un échantillon de gaz, avec 10 minutes de circulation ; l'hydrogène ainsi purifié par l'analyse est repris pour une seconde analyse faite dans les mêmes conditions, puis une troisième. Ces essais ont montré qu'en 10 minutes, les tubes capillaires retiennent 95 % de la quantité d'azote condensable. Après 10 minutes de circulation 5 % de l'azote ont donc échappé à notre mesure ; après 20 minutes ce taux est ramené à 0,25 % ; après 30 minutes à 0,0125 %. Toutes nos mesures ont été faites avec 20 minutes de circulation.

Pour la détermination du temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre dans le vase d'équilibre on a procédé à des extractions d'échantillons après des durées croissantes de circulation pour une température et une pression rigoureusement constantes. Pour 30 atm. et 29,3° K nous avons obtenu à l'appareil d'analyse les valeurs consignées dans le tableau ci-dessous :

temps de circulation	5'	10'	15'	20'	25'
hauteur d'huile	1	6	6,9	7	7

Pour les pressions faibles on pourrait s'attendre à une mise en équilibre plus lente par suite d'une circulation moins efficace ; en fait,

la solubilité étant alors beaucoup plus faible, les dernières traces d'impuretés retenues par le filtre suffisent à saturer le liquide. Dans le cas d'une solubilité plus grande, au contraire, le liquide ne peut se saturer que lors du passage dans les chicanes placées à la partie inférieure du vase, ce qui explique le retard à l'équilibre.

A 12,5 atm. nous avons obtenu à 29,3°K des résultats indépendants du temps de circulation, depuis 0 jusqu'à 30 minutes, temps compté à partir de la fin de la période de mise en température.

A la suite de ces essais préliminaires, on s'est imposé avant extraction une durée de circulation toujours au moins égale à 20 minutes.

Pendant cette durée de circulation, on s'efforce de maintenir à la valeur fixée la pression et la température. Le réglage est réalisé manuellement par action sur des ouvertures de vannes. La pression dans le circuit se règle à + 0,2 atm. ; celle sur le bain d'hydrogène à + 0,1 atm. correspondant à une incertitude sur la température de l'ordre de 0,1°.

Les résultats

Les tableaux 1 et 2 donnent respectivement la composition de la phase liquide en équilibre avec la phase solide et la pression partielle de l'azote dans l'hydrogène à 35, 30, 25, 20, 15 et 12,5 atm. pour des températures comprises entre la température critique de l'hydrogène et celle d'ébullition sous pression atmosphérique. Les valeurs portées dans le tableau sont généralement obtenues par moyennes entre deux ou trois mesures réalisées dans de bonnes conditions. Au-dessous de 24°K la solubilité est si faible que notre appareillage dans son ensemble ne convient plus à l'élaboration des courbes.

Pour les équilibres hydrogène - oxygène et hydrogène - argon, des essais analogues ont été effectués sur des mélanges à 300 p.p.m comme dans le cas de l'azote. Des mesures faites à 32°K sous 35, 30, 25, et 15 atm. ont accusé des solubilités toujours inférieures à 2 p.p.m. Une mesure de contrôle à 30,7° K sous 35 atm. a donné le même résultat.

TABLEAU 1

T° K	35 atm	30 atm	25 atm	20 atm	15 atm	12,5 atm
20,2	2 ppm	2	2	2	2	2
24,8	5,2	5,2	5,2			
27,3	17	17	17	13	9	4
29,3	43	43	40,2	30	10,5	4
30,7	75,5		65	36,3	10,5	4
32	101	95	85	39,6	10,5	4

MELANGE H2 - N2 : teneur en azote dans la phase liquide (concentrations en p.p.m. mesurées en rapport du volume).

TABLEAU 2

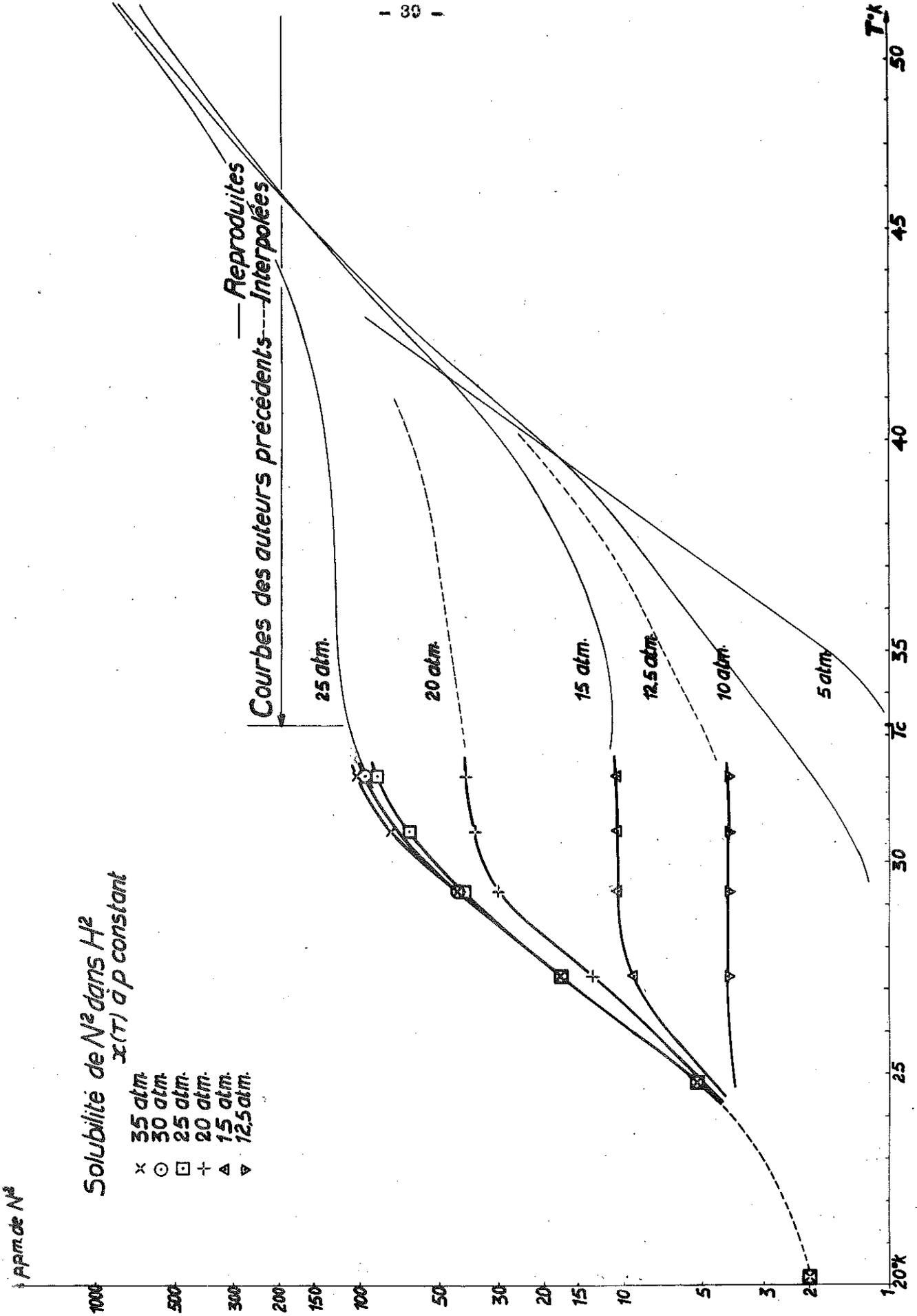
T° K	35 atm	30 atm	25 atm	20 atm	15 atm	12,5 atm
	mm/Hg					
20,20	0,0532	0,0455	0,038	0,0303	0,0228	0,0190
24,8	0,138	0,118	0,091			
27,3	0,452	0,387	0,323	0,197	0,102	0,038
29,3	1,15	0,98	0,765	0,456	0,12	0,038
30,7	2,00		1,23	0,552	0,12	0,038
32	2,69	2,16	1,61	0,60	0,12	0,038

MELANGE H2 - N2 : Pression partielle de l'azote dans le mélange en mm de mercure.

Les résultats expérimentaux pour le mélange $H_2 - N_2$ sont représentés pages 39 et 40. A la page 39 nous avons porté en abscisse les températures à l'échelle linéaire, en ordonnées la concentration en p.p.m à l'échelle logarithmique. Sur la même figure nous avons reproduit les courbes publiées par les auteurs précédents relatives aux mesures faites au-dessus de la température critique ; celles en traits interrompus sont obtenues par interpolation. Les raccordements sont satisfaisants aux différentes pressions pour lesquelles le mélange a été étudié. Au dessous de 4 p.p.m nous sommes trop près de la limite de sensibilité de l'appareil d'analyse pour tracer les courbes avec certitude, l'une d'elles a été portée en trait interrompu.

A la page 40, nous traduisons les mêmes résultats en fonction de la pression à des températures données.

L'allure générale des courbes indique une augmentation rapide de la solubilité avec la pression dans une large gamme de températures, et surtout une montée rapide avec la température de part et d'autre d'un quasi palier de solubilité.



Solubilité de N₂ dans He

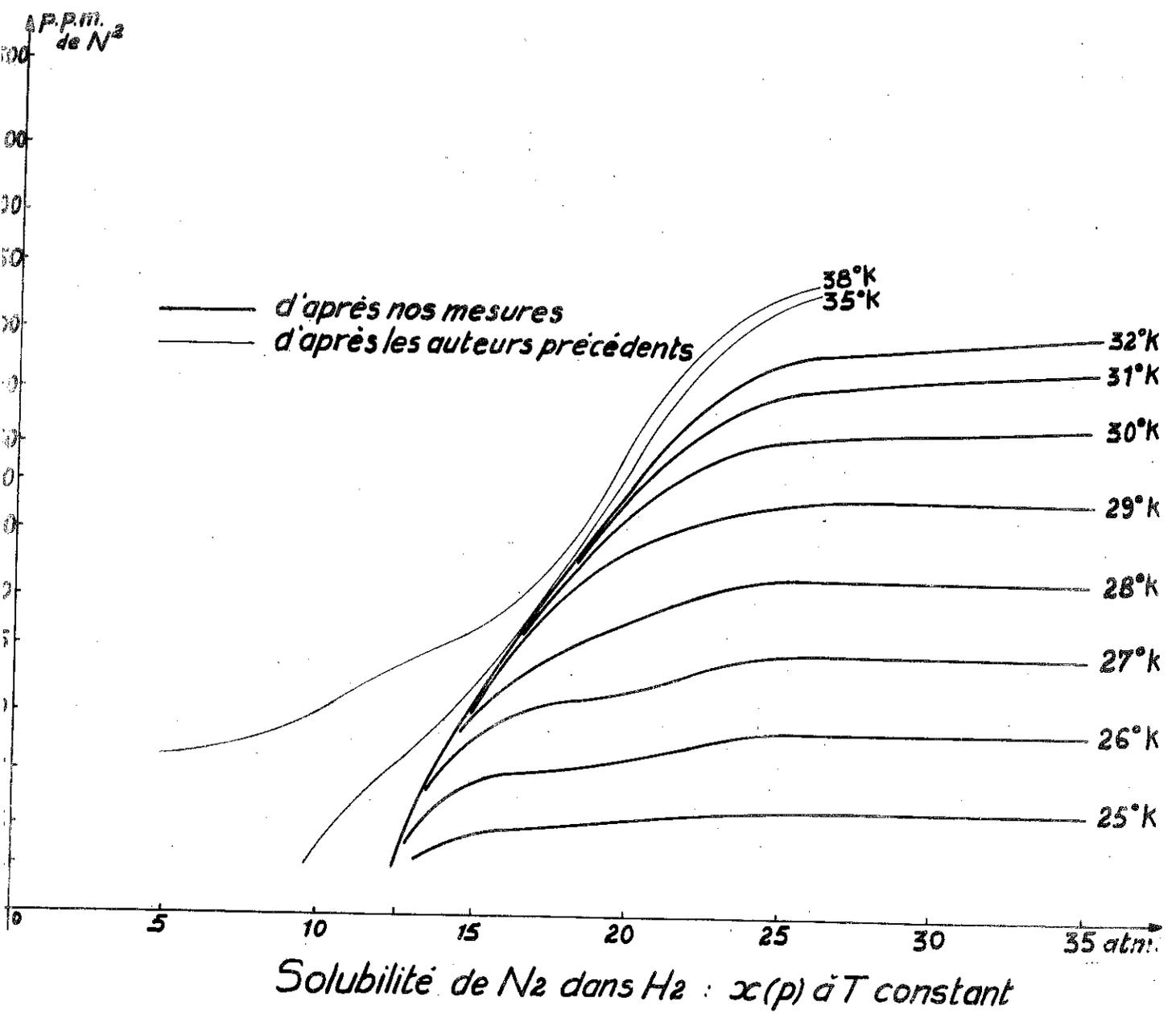
- x 35 atm.
- o 30 atm.
- 25 atm.
- + 20 atm.
- △ 15 atm.
- ▽ 12.5 atm.

— Reproduites
- - - Interpolées

25 atm. 20 atm. 15 atm. 12.5 atm. 10 atm. 5 atm.

ppm de N₂

T°K



CONCLUSION

Nous avons cherché, sans succès, l'effet de la structure des molécules dissoutes (grande différence de solubilité entre azote d'une part et oxygène et argon d'autre part), sans succès, également, l'effet chimique.

En présence des résultats de nos mesures effectuées sur l'azote, l'oxygène et l'argon, nous sommes incapables de donner une explication quant à l'origine des différences de solubilité observées. Il serait intéressant de voir si on retrouve ou non une divergence analogue, dans la même zone de température, sur les courbes de tension de vapeur des éléments considérés. Notons qu'à de telles températures, les tensions de vapeur de N_2 , A, O_2 sont extrêmement faibles et ne semblent pas avoir été jusqu'à présent mesurées.

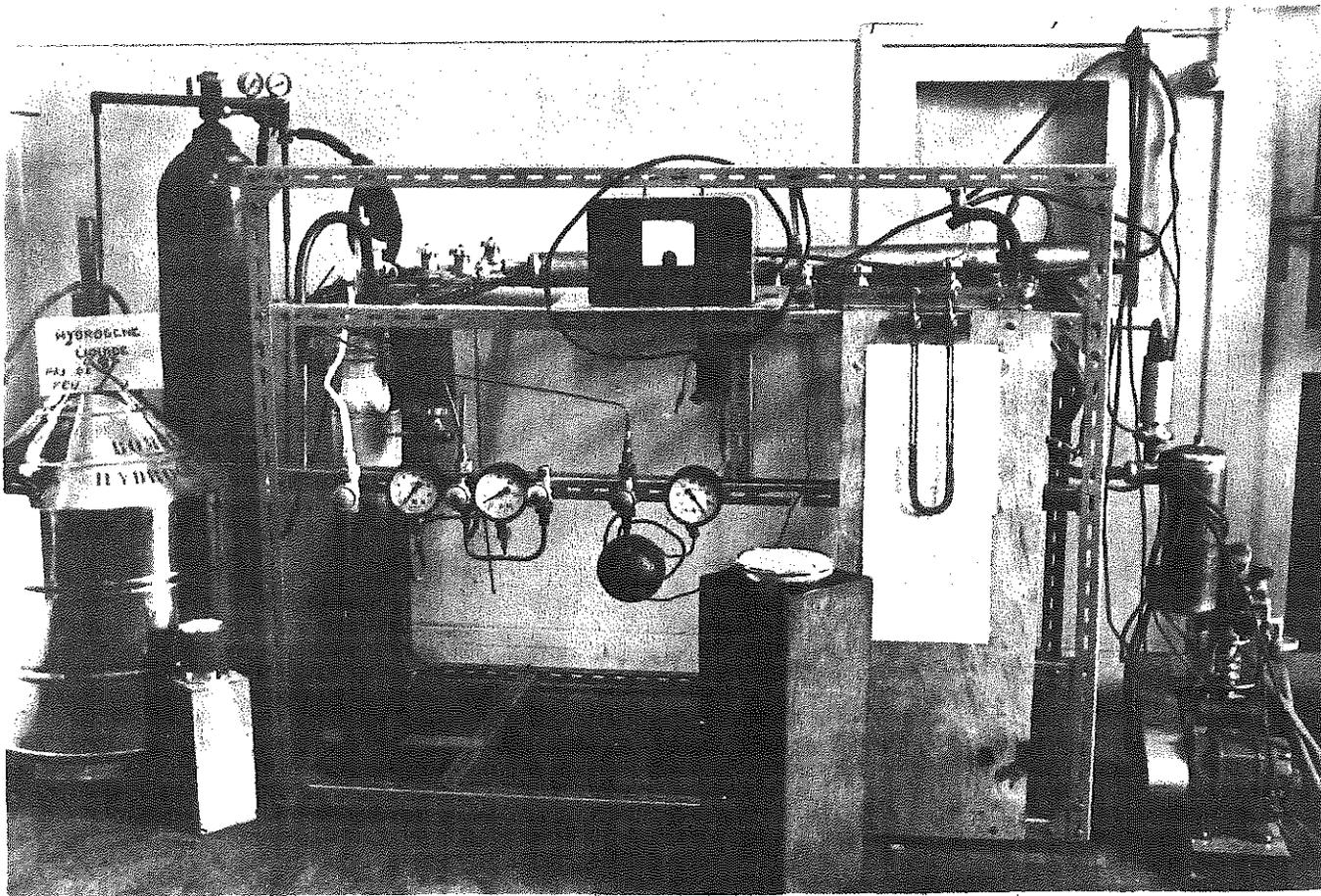


Figure 13 : VUE D'ENSEMBLE DE L'APPAREILLAGE

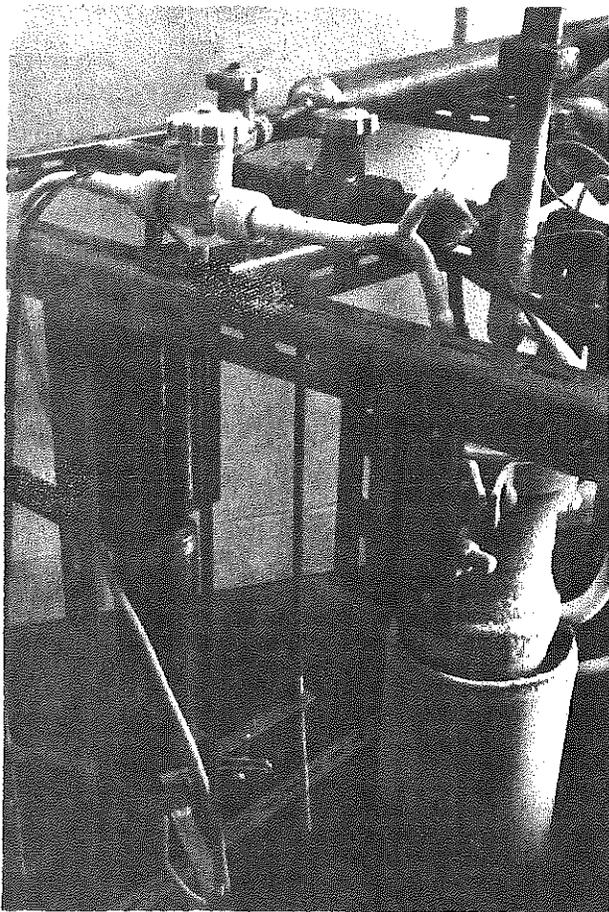


Figure 14

LE CIRCUIT D'EQUILIBRE

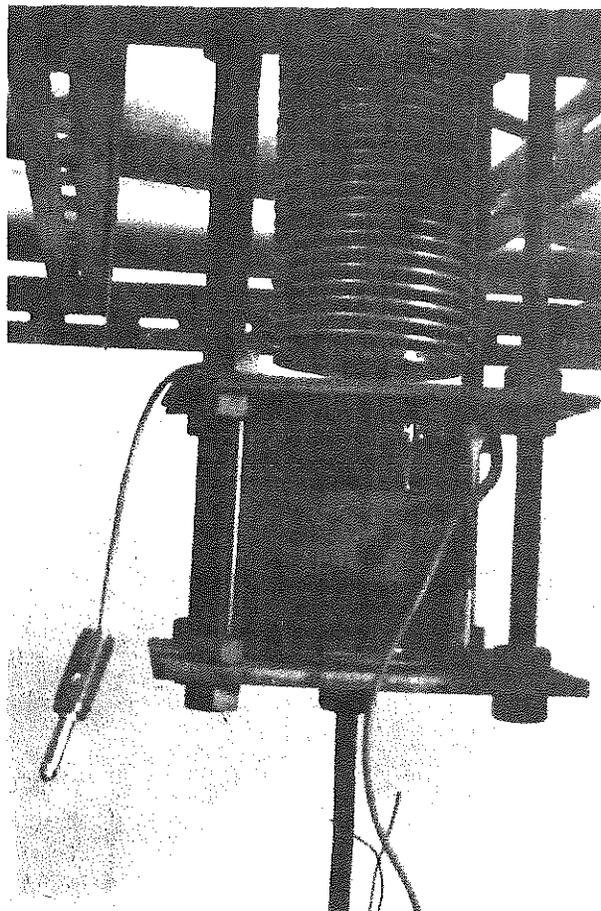


Figure 15

LA POMPE DU CIRCUIT D'ANALYSE

B I B L I O G R A P H I E

- [1] Communications from the Kamerlingh Onnes Laboratory of the University of Leiden. Applied Scientific Research A5 (1955) 182.
- [2] Bergantz. Sc. D., Thesis MIT 1941.
- [3] Fedoritenko and Ruheman. Tech. Phys. USSR 4, 1 (1937).
- [4] Freeth and Verschoyle. Proc. Roy. Soc. (London) A 130, 453 (1931).
- [5] Verschoyle, Trans. Roy. Soc (London) A 230, 189 (1931).
- [6] Ruheman M., the separation of gases
Oxford University Press 1949.
- [7] Lacaze A. thèse Grenoble 1950 page 9 à 15.
- [8] Journal of Research of Nat. Bureau of Standards 41,2 (11 - 1948).
- [9] Ribaud G., thèse Paris, 1919 page 67
Ann. Phys. 1919, 12, 107.
- [10] Robin S , C.R Acad. Sc. 1950, 231, 218.
- [11] Robin S., thèse Paris 1951
J. Chim. Phys. 1951, 48, 415 et 501
- [12] Robin S. et Vodar B., CR. Acad. Sc., 1950, 230, 1840
J. Chem. Phys. 1950, 18, 1413.

VU,
Grenoble, le 29-4-59
Le Président de la Thèse,

WEIL

VU,
Grenoble, le 29-4-59
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MORET

VU et permis d'imprimer,
Grenoble le 5 Mai 1959
Le Recteur de l'Académie de Grenoble,

TREHIN