

Mme BOTTER F., DIRIAN G.

Rapport C.E.A. N° 569

Analyse des mélanges d'ortho et para-hydrogènes et conversion catalytique $o.H_2 \rightleftharpoons p.H_2$.

Sommaire. - Le présent rapport rend compte des essais entrepris en vue de déterminer l'activité catalytique à $-195^\circ C$ de différents types d'absorbants vis-à-vis de la réaction de conversion hétérogène $o.H_2 \rightleftharpoons p.H_2$.

Le procédé analytique utilisé est la mesure différentielle de la conductibilité thermique du gaz. Contrairement à la classique méthode de FARKAS, on a opéré d'une part à la température ambiante, la différence de quelques pour cent entre les conductibilités thermiques de l'ortho-hydrogène et du para-hydrogène s'étant avérée très suffisante, et d'autre part par analyse continue avec enregistrement, le gaz étant à pression atmosphérique. Occasionnellement, on a expérimenté un catharomètre de type industriel dont l'utilisation permettrait une grande extension de cette méthode analytique, qui s'est montré satisfaisant.

On a vérifié que la réaction de conversion paramagnétique obéissait à une cinétique du premier ordre. Un certain nombre de substances absorbantes ont été testées, parmi lesquelles les charbons, souvent utilisés en laboratoire pour la production de para-hydrogène, se sont révélés les moins actifs. Un catalyseur oxyde de chrome-alumine a été préparé d'après les données de la littérature ; son activité catalytique est très grande. Par ailleurs quelques observations quant à l'influence des gaz adsorbés sur l'activité catalytique sont rapportées ; la comparaison avec les résultats tirés de la littérature est malaisée en raison de l'incertitude sur la nature physico-chimique des absorbants utilisés dans les deux cas.

Enfin le rapport contient des données bibliographiques relatives aux propriétés des deux variétés d'hydrogène, à leur dosage et aux différents mécanismes d'interconversion.

1956

18 pages

Mme BOTTER F., DIRIAN G.

Rapport C.E.A. N° 569

The analysis of mixtures of ortho and para-hydrogen and the catalytic conversion $o.H_2 \rightleftharpoons p.H_2$

Summary. - This report describes experiments undertaken to measure the catalytic activity at $-195^\circ C$ of different types of absorbant for the heterogeneous conversion $o.H_2 \rightleftharpoons p.H_2$.

The analytical method employed is a differential measurement of the thermal conductivity of the gas. In contrast to the classic method of FARKAS we have worked at room temperature (the difference of several per cent between the thermal conductivities of ortho and para-hydrogen at this temperature being found sufficiently great) and with a continuously recording system. The gas is at atmospheric pressure. We have investigated also the possibilities of an industrial katharometer which would allow a great extension to be given to this method of analysis. The instrument proved satisfactory.

It has been checked that the paramagnetic conversion obeys first order kinetics. A certain number of absorbing substances were tested and amongst them, the active carbons, often used in the laboratory for the production of para-hydrogen, were shown to be the least active. A chromium oxide-aluminium oxide catalyst prepared from data available in the literature had a very great activity. In addition, some observations of the influence of adsorbed gases on the catalytic activity are reported ; the comparison with the literature data is not easy due to the uncertainty in the physico-chemical nature of the absorbants used in the two cases.

Finally, some bibliographic data relative to the properties of the two forms of hydrogen, their measurement, and the different mechanisms of interconversion are given.

- Rapport C.E.A. n° 589 -

DEPARTEMENT DE PHYSICO-CHIMIE

Section Isotopes stables

ANALYSE DES MELANGES D'ORTHO ET PARA-HYDROGENES

et

CONVERSION CATALYTIQUE $o.H_2 \rightleftharpoons p.H_2$

par

Mme F.BOTTER., G. DIRIAN

R.56.773/MH

- novembre 1956 -

ANALYSE DES MELANGES D'ORTHO ET PARA-HYDROGENES

ET CONVERSION CATALYTIQUE $oH_2 \rightleftharpoons p.H_2$

I - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

Il est admis que, dans la molécule d'hydrogène, les spins des électrons sont antiparallèles, sinon la répulsion des atomes empêcherait la formation d'une molécule [1].

Mais les spins nucléaires peuvent être parallèles ou antiparallèles et ce fait, lié à une certaine série de nombres quantiques de rotation J, distingue les variétés ortho et para-hydrogène.

Dans l'état fondamental on a :

ortho H_2 ($o.H_2$)	spins nucléaires	$\uparrow\uparrow$	J impairs
para H_2 ($p.H_2$)	spins nucléaires	$\uparrow\downarrow$	J pairs

A chaque température correspond un équilibre thermodynamique des concentrations en ortho et para-hydrogène (fig. 1).

L'hydrogène normal (nH_2) est le mélange en équilibre à température très élevée ; il contient 25 pour cent de para-hydrogène et 75 pour cent d'ortho-hydrogène.

A) Propriétés des ortho et para-hydrogènes et leur dosage.

De par la nature de la distinction ortho-para-hydrogène, on prévoit de faibles différences de propriétés et peu de choix dans la méthode de dosage.

Les coefficients de viscosité des deux variétés sont identiques [2].

Les chaleurs de fusion sont pratiquement égales, leur différence devant être inférieure aux erreurs expérimentales.

Les valeurs trouvées pour les températures d'ébullition sous 760 mm (20,20 °K pour p.H₂ et 20,39 °K pour nH₂ [3]) et les points triples (13,82 °K pour p.H₂ et 13,95 °K pour nH₂ [3]) ne s'écartent que faiblement. GIAUQUE et JONHSTON [4] ne parvinrent pas en 1930 à démontrer l'existence des deux variétés d'hydrogène par des mesures de tension de vapeur, mais KEESOM, BIJL et Van der HORST [5] réussirent par la suite à détecter une variation de 0,5 pour cent de la teneur en para-hydrogène en se servant des écarts de tension de vapeur (à 20,39 °K on a 751 ± 1 mm Hg pour o.H₂ et 787 ± 1 mm Hg pour p.H₂ [3]).

Il semble y avoir des structures cristallines différentes pour le p.H₂ solide (hexagonal) et le nH₂ solide (cubique) [6] [7] .

Les spectres d'émission ont été utilisés jusqu'ici uniquement pour la détection, et non pour le dosage des deux variétés.

Des différences de chaleur de dissociation thermique des molécules oH₂ et p.H₂ et de la conversion exothermique qui s'en suit (o.H₂ → p.H₂ + 337 calories/mole), on pourrait peut-être attendre une méthode de dosage par des mesures calorimétriques [8] .

Enfin et surtout les chaleurs spécifiques des o. et p.H₂ présentent des écarts notables suivant la température, écarts qui seront utilisés au mieux par la méthode de conductibilité thermique.

En conclusion, la méthode de conductibilité thermique semble la meilleure pour l'analyse des mélanges d'ortho et de para-hydrogènes.

- Dosage par conductibilité thermique

Les auteurs ont presque toujours [3] [9] réalisé le dosage conductimétrique dans un domaine de températures de parois chaude et froide assez bas, où est mis à profit l'écart maximum entre les chaleurs spécifiques des deux variétés d'hydrogène.

Aux environs de la température ambiante, l'écart entre les conductibilités thermiques des deux variétés est beaucoup plus faible qu'à basse température (de l'ordre de 5 pour cent à la température ordinaire, alors qu'à -150 °C la conductivité thermique du para-hydrogène est plus du double de celle de l'ortho).

Cependant WEITZEL O.H. et WHITE L.E. [10] ont réalisé le dosage conductimétrique avec une température de paroi froide égale à la température ordinaire avec un bloc-cellules de construction industrielle⁽¹⁾.

(1) Fournisseur : Gow-Mac Instrument Company ; type M/T-T
(à filaments spiralés)

B) Conversion o.H₂ ⇌ p.H₂

De la nature de la distinction o.H₂ - p.H₂, on peut prévoir que la conversion sera influencée par des atomes H, qui en présence d'une molécule peuvent donner un réarrangement ($\uparrow + \downarrow\downarrow \rightarrow \uparrow\downarrow + \downarrow$) et par des forces magnétiques, ce qui a été effectivement établi depuis plusieurs années.

Le mécanisme de la catalyse de conversion semble élucidé aujourd'hui ; on peut distinguer :

- 1) la conversion homogène, qui a lieu
 - a) en présence d'une substance paramagnétique
 - b) par un mécanisme chimique en présence d'atomes H.
- 2) la conversion hétérogène où on retrouve les deux mêmes mécanismes
 - a) à basse température : influences paramagnétiques
 - b) à température élevée : mécanisme chimique.

1) La conversion homogène.

a) Une molécule, un ion ou un radical paramagnétique catalyse la conversion.

Ainsi en phase gazeuse, O₂, NO, NO₂ paramagnétiques réalisent la conversion de H₂ gazeux [11] [12], au contraire de N₂O, N₂, CO₂, IH, SO₂, diamagnétiques.

La vitesse dépend faiblement de la température (par exemple l'énergie d'activation apparente pour la catalyse par l'oxygène est 0,24 kcal [13] .

L'hydrogène dissous dans une phase liquide contenant des ions paramagnétiques (Ni⁺⁺, Co⁺⁺, Fe⁺⁺, Mn⁺⁺ ou ions trivalents des terres rares) se convertit bien plus rapidement qu'en présence d'ions diamagnétiques [5] [11] [14] [15] .

Enfin, dans l'hydrogène solide [14] [15], la conversion ortho H₂ → para H₂ se produit par autocatalyse par les molécules o.H₂ paramagnétiques, si elles sont assez proches l'une de l'autre toutefois. Leur moment magnétique est faible (2 000 fois moindre que celui de la molécule d'oxygène) mais suffit à réaliser la conversion.

En phase solide ou liquide, la constante de vitesse ne dépend pas de la température [16] .

b) La conversion se produit par un mécanisme chimique en présence d'atomes H (produits par voie thermique ou photochimique). [3] [3'] .



mettant en jeu une énergie d'activation calculée variant de 13 à 20 kcal [17] à [21] et expérimentale variant de 5 à 7 kcal suivant les auteurs [22] .

2) La conversion hétérogène met en oeuvre les deux mêmes mécanismes (paramagnétique à basse température et chimique à température élevée).

a) A basse température, l'hydrogène absorbé physiquement par forces de Van der WAALS [23] serait converti grâce aux forces paramagnétiques [24] existant à la surface du catalyseur.

Les oxydes paramagnétiques tels que Cr_2O_3 , Gd_2O_3 , catalysent la conversion à basse température [25] [26] .

Le charbon actif doit son pouvoir catalytique à basse température à des valences résiduelles créant des forces paramagnétiques. Lorsque la température s'élève, l'hydrogène est adsorbé chimiquement, en utilisant les électrons de valence libres du C qui perd donc son paramagnétisme et son action catalytique [27] . La réapparition du pouvoir catalytique à haute température s'explique par un mécanisme chimique [28] [27'] [28'] .

Le charbon en présence d'oxygène [24] [27] [29] à basse température absorbe le gaz sous forme moléculaire par forces de Van der WAALS ; son paramagnétisme augmente ainsi que son activité. Mais, à la température supérieure à $-180^\circ C$, l'oxygène est lié chimiquement au carbone en utilisant les valences résiduelles, et il y a disparition à la fois du paramagnétisme de l'oxygène et de celui du charbon, donc du pouvoir catalytique.

Enfin de nombreux exemples de conversion sont attribués aux radicaux libres [30] à [33] . Citons celui de ZnO diamagnétique qui ne catalyse la conversion de l'hydrogène qu'il a adsorbé, que combiné à une substance paramagnétique telle que le radical libre α' diphenylhydrazyle [34] [34'] .

b) A température élevée, on est en présence d'un mécanisme chimique.

D'après FARKAS, la molécule H_2 arrivant sur le catalyseur peut soit être réfléchiée, soit être adsorbée physiquement et réévaporée immédiatement (ces deux mécanismes pouvant être considérés comme équivalents à haute température si on admet

une durée du même ordre pour l'oscillation de la molécule H₂ au contact de la paroi et pour l'adsorption physique [35]), soit encore pénétrer dans la couche d'adsorption chimique activée. Dans cette couche d'adsorption activée, la liaison entre les deux atomes H devient plus lâche que les liaisons entre ces atomes et le catalyseur, ou disparaît. Les atomes étant indiscernables, la désorption s'accompagne d'un remaniement ortho-para conforme à l'équilibre à cette température [28] [35] [36] [37] .

Suivant des théories plus récentes, les surfaces seraient plus complexes, et le réarrangement des atomes H ne se ferait pas uniquement dans la couche d'adsorption chimique, mais plutôt par échange entre les atomes de la couche d'adsorption physique et celle d'adsorption activée. Ainsi au mécanisme proposé par FARKAS pour la conversion sur le tungstène,



plusieurs auteurs (école ELEY-RIDEAL) préfèrent :



Le mécanisme chimique met en jeu des énergies d'activation bien supérieures à celles du mécanisme paramagnétique ; en voici quelques exemples :

pour ZnO [34] mécanisme paramagnétique : de 77 °K à 203 °K, énergie d'activation apparente :
- 1,08 kcal/mole

mécanisme chimique {
de 203 °K à 361 °K,
énergie d'activation apparente :
+ 13,1 kcal/mole
de 380 °K à 455 °K,
énergie d'activation
apparente :
+ 10,4 kcal/mole

pour le charbon actif, d'après FARKAS
[42] à basse température

énergie d'activation apparente nulle

d'après BURSHEIN, dans les mêmes conditions
0,2 à 0,3 kcal/mole

pour le tungstène [45]

de 163 °K à 273 °K
énergie d'activation apparente :
+ 4,5 kcal/mole.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

Les essais ont été faits par la méthode dynamique. L'hydrogène pur "normal" (environ 25 pour cent p.H₂ + 75 pour cent o.H₂) traverse sous débit connu un lit fixe de la masse catalytique à étudier, maintenu à - 195 °C, au contact duquel le gaz séjourne pendant une durée moyenne t. L'équilibre thermodynamique, obtenu au bout d'un temps de contact très long, correspond dans ces conditions à un mélange d'environ 50 pour cent p.H₂ + 50 pour cent o.H₂.

A) Appareillage (fig. 2, 3 et 4)

1) Description

L'appareillage comprend :

a) un générateur d'hydrogène pur "normal" constitué par :

- un électrolyseur contenant une solution de soude à 15 pour cent ;

l'intensité du courant est une mesure du débit d'hydrogène ; cette intensité peut varier entre 1 et 10 ampères.

- un réfrigérant r destiné à condenser partiellement l'eau entraînée.

- un tube à combustion f₁, contenant un filament de platine porté au rouge, destiné à brûler les traces d'oxygène ; la combustion est encore totale pour une intensité d'électrolyse de 10 ampères. L'extinction du filament permet au contraire lorsqu'on le désire de laisser s'absorber l'oxygène sur la masse de contact à étudier.

- un piège p₁ à - 195 °C qui retient la vapeur d'eau formée.

- un épurateur C contenant 15 cm³ de charbon actif, maintenu à - 195 °C qui retient les dernières traces d'azote, mais dont l'effet catalytique peut modifier la composition ortho-para de l'hydrogène.

- un tube à catalyse c₁ à la température ambiante, contenant 0,6 cm³ d'un catalyseur au palladium sur support d'alumine anhydre, qui ramène l'hydrogène à la composition "normale" (25-75) ; nous avons vérifié que l'activité de ce catalyseur était suffisante pour assurer une reconversion intégrale pour les débits gazeux les plus élevés que nous ayons employés.

b) un tube à catalyse c₂ amovible, qui reçoit la masse de contact à étudier et qui est plongé dans un bain à - 195 °C ; il est suivi d'un tube à filament de platine f₂ identique à f₁, qui permet à tout instant, par simple mise sous tension de ramener l'hydrogène à la composition "normale".

c) un bloc de conductibilité thermique comprenant une cellule de référence R et une cellule de mesure M. On a utilisé alternativement :

- un bloc-cellules construit au laboratoire, à filaments de tungstène (longueur 52 mm, diamètre 0,011 mm) thermostaté à 15 °C ± 0,5 °C ; les filaments sont insérés dans un pont de WHEATSTONE alimenté sous tension constante

(12 volts, portant le filament à environ 100 °C). Le schéma du montage électrique est représenté sur la figure 3.

- un bloc cellules de construction industrielle⁽²⁾, constitué par 4 cellules formant le pont complet ; alimentation sous intensité constante (500 mA, portant le filament à environ 155 °C). La figure 4 représente le montage électrique.

Dans l'un et l'autre cas, les mesures ont été faites "en pont déséquilibré". La tension de déséquilibre a été mesurée au moyen d'un potentiomètre électronique enregistreur Philips sur une échelle de 0 à 5 mV.

Les conditions du dosage s'apparentent donc à celles de WEITZEL et WHITE [10] .

2) Manipulation.

a) Mise en hydrogène.

L'ensemble de l'appareil est d'abord purgé à l'azote introduit en 19 et évacué en 16 ; l'azote est ensuite dévié et évacué en 1. On dégaze sous vide le piège p_1 , l'épurateur C, les tubes à catalyse c_1 et c_2 , le tube à filament f_2 et les cellules R et M. Pendant ce dégazage, on met en route l'électrolyse et on arrête la circulation d'azote ; lorsque r et f_1 sont purgés à l'hydrogène (évacué en 1), on allume le filament f_1 . Le dégazage terminé, on admet lentement et de proche en proche l'hydrogène dans les parties vidées du circuit ⁽³⁾, on l'évacue par 16 et on ferme 1. Ce n'est que lorsque tout l'appareil contient de l'hydrogène qu'il convient de mettre les cellules de conductibilité sous tension et de refroidir par l'azote ⁽³⁾ les différents éléments cités plus haut.

b) Etalonnage et mesure

On équilibre le pont de mesure lorsque R et M contiennent tous deux de l'hydrogène "normal" (mise au zéro). Une modification de la composition ortho-para de la seule cellule de mesure M provoque un déséquilibre du pont fonction de la différence de composition. Les circuits gazeux sont donc les suivants :

- mise au zéro :

E, r, f_1 , 2, p_1 , 4, C, 5, 7, c_1 , 8, 11, R, 12, 13, 15, M, 16.

(2) Fournisseur : GOW-MAC INSTRUMENT COMPANY (type M/K-K, à filaments rectilignes en alliage ferro-nickel).

(3) Cette opération doit être faite avec de grandes précautions pour éviter toute aspiration d'air atmosphérique.

- étalonnage ou mesure :

E, r, f_1 , 2, p_1 , 4, C, 5, 7, c_1 , 8, 11, R, 12, c_2 , f_2 , 15, M, 16.

Pour l'étalonnage, il est nécessaire de réaliser une conversion totale : on utilise en c_2 un catalyseur d'activité élevée ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) et un débit d'hydrogène faible ; nous avons pris soin de vérifier que les indications restaient inchangées lorsque le débit était réduit de moitié.

c) Plusieurs variantes sont possibles grâce au jeu de robinets représenté sur la figure 2 :

- l'influence de l'eau absorbée peut être étudiée en court-circuitant C et c_1 par le chemin 3.

- la masse de contact à étudier peut être placée en C, lorsque l'activité est faible et nécessite un grand volume ; le tube à catalyse c_1 doit alors être court-circuité par 9 : le gaz de référence (25-75) est obtenu par reconversion sur le filament f_2 , le tube c_2 étant supprimé ; les premières portions de la masse contenue en C absorbent les impuretés du gaz, mais les perturbations qui en résultent ne sont sensibles qu'après plusieurs heures de fonctionnement.

- Avec ce dernier mode opératoire l'influence de l'oxygène absorbé physiquement peut être étudiée en éteignant le filament f_1 .

B) Résultats.

1) Etalonnage de l'appareil doseur.

La conductibilité thermique du para-hydrogène est la plus élevée.

L'indication du doseur a été admise comme linéaire⁽⁴⁾

$$V = K (C - 0,251)$$

où V est la tension de déséquilibre du pont (en mV), C la concentration du p.H_2 dans le gaz et K une constante.

K a donc été déduit des deux points expérimentaux correspondant à l'équilibre de concentration respectivement à 77 °K et 300 °K ($C_{77} = 0,504$ et $C_{300} = 0,251$)

(4) Cette proportionnalité n'a pas été vérifiée ici, mais elle est presque toujours admise, parfois démontrée, et parfois confirmée expérimentalement par les différents auteurs ayant étudié cette question [46]. Dans le cas présent, elle est très probable si l'on considère d'une part l'analogie de nature des deux variétés d'hydrogène et d'autre part la faible différence de conductibilité thermique entre les deux variétés.

$$K = \frac{C_{77} - C_{300}}{V}$$

L'erreur commise sur la valeur K est :

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta C_{77}}{C_{77} - C_{300}} + \frac{\Delta V}{V}$$

Le premier terme est dû à l'incertitude sur la température du bain d'azote liquide, fonction de la pression atmosphérique que nous avons prise pour constante. Une erreur de $\pm 0,5$ °C sur la température du bain provoquerait sur C_{77} une erreur :

$$\Delta C_{77} = 0,0034$$

et
$$\frac{\Delta C_{77}}{(C_{77} - C_{300})} \simeq \frac{0,0034}{0,25} = 0,0136$$

Le second terme est lié non à une incertitude sur la lecture de V elle-même, qui est très précise, mais à une variation intrinsèque de la sensibilité du doseur due aux variations de la température du thermostat et de la tension d'alimentation du pont. L'expérience donne :

$$\frac{\Delta V}{V} = 0,02$$

d'où
$$\frac{\Delta V}{K} = 0,0136 + 0,02 \simeq 0,034$$

Lors d'une détermination de la concentration en para-hydrogène d'un gaz, il faut ajouter à l'erreur commise sur K celle ($\Delta_0 C$) qui résulte de l'instabilité du zéro du doseur et qui constitue en fait la limite de détection

$$\Delta_0 C = 0,002$$

L'erreur totale est donc :

$$\begin{aligned} \Delta C &= \pm \left[\Delta_0 C + \frac{\Delta K}{K} (C - 0,25) \right] \\ &= \pm \left[0,002 + 0,034 (C - 0,25) \right] \end{aligned}$$

Elle représente $\pm 0,2$ pour cent de para-hydrogène pour un mélange équilibré à haute température ($C \simeq 0,25$) et environ ± 1 pour cent de para-hydrogène pour un mélange équilibré à 77 °K ($C \simeq 0,5$) :

Les valeurs obtenues sont les suivantes :

- pour le bloc-cellules du laboratoire :

$$K = 25,6 \pm 0,9$$

- pour le bloc-cellules GOW-MAC

$$K = 9,2 \pm 0,3$$

(voir fig. 5)

Possibilité de perturbations dues à une activité catalytique des filaments.

Dans les cellules du laboratoire, les filaments sont en tungstène "non blanchi". Les auteurs ayant réalisé ce dosage en utilisant des filaments de tungstène n'ont pas signalé de reconversion parasite [3] , [9] , [47] , [48] , [10] mais ils étaient dans de meilleures conditions de température, et il a été jugé nécessaire de vérifier ce point dans le présent dosage.

A cet effet, sur le bloc de laboratoire, on a isolé les deux cellules contenant de l'hydrogène respectivement à 25,1 et 50,4 pour cent de p.H₂.

La reconversion sur le filament de la cellule contenant l'hydrogène à 50,4 pour cent p.H₂ a été enregistrée dans le temps ; en 30 minutes, la teneur en p.H₂ avait baissé de 2 pour cent en valeur absolue.

Les effets possibles de cette reconversion sont de trois ordres :

- sur la diffusion.
- sur la température des filaments par l'endothermicité de la réaction :



- sur le coefficient d'accommodation du gaz sur le filament.

- Diffusion :

La cellule est cylindrique ; dans la zone C (fig.6) la composition du gaz peut être considérée homogène ; celui-ci est renouvelé par diffusion depuis le courant gazeux A B à travers la zone D qui est un cylindre de 6 cm de hauteur sur 1 cm de diamètre environ.

De la formule classique de la diffusion

$$Q = \frac{k \cdot s}{l} \Delta C$$

où Q est le débit en moles/seconde,

k le coefficient de self-diffusion de H₂ (k = 1,2),

ΔC la différence de concentration entre la zone C et le courant A B en mole par mole,

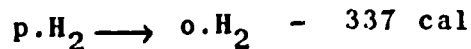
l la hauteur du cylindre (l = 6 cm)

s la section (s ≈ 0,8 cm²), on tire :

$$\Delta C = \frac{Q \times l}{k \times s} = \frac{6 Q}{1,2 \times 0,8} \approx 6 Q$$

L'expérience donne approximativement Q = 0,5 . 10⁻⁸ mole/seconde. En marche continue, la diffusion de cette quantité de gaz à travers la zone D entraîne une différence de concentration en para-hydrogène entre les zones C et D de ΔC = 3.10⁻⁸ mole par mole. Ceci est très inférieur à la limite de détection de la mesure (2.10⁻³).

- l'endothermicité de la réaction



produit un effet thermique d'environ

$$- 300 \times 0,5.10^{-8} = - 1,5.10^{-6} \text{ calories/seconde, soit}$$

$$- 7.10^{-6} \text{ watts}$$

La comparaison avec la puissance d'alimentation d'un filament (1,5 watt) montre que la diminution relative de la température du filament due à cette conversion serait de

$$\frac{7.10^{-6}}{1,5} \approx 0,5.10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}$$

Cette variation de température équivaut à une variation d'environ 10^{-4} de la teneur en para H_2 , encore très inférieure à la limite de détection (2.10^{-3}).

- Effets sur le coefficient d'accommodation.

Si le saut de température à l'interface gaz-filament joue un rôle appréciable dans la transmission thermique, une modification importante de la composition du gaz au voisinage immédiat du filament, dû à la reconversion, risque de provoquer des perturbations dans le dosage.

Or, il ressort d'un calcul grossier que sur un filament de surface 15.10^{-3} cm^2 comme celui qu'on utilise ici, le nombre de chocs de molécules H_2 , à pression atmosphérique serait $1,5.10^{22}$ par seconde. Or $0,5.10^{-8}$ moles sont converties par seconde, c'est-à-dire 3.10^{15} molécules. Une proportion de 2.10^{-7} seulement des molécules ayant subi un choc sur le filament de tungstène est donc convertie. La concentration d'un constituant immédiatement autour du filament n'en est modifiée qu'insensiblement et ne peut avoir une influence appréciable sur le coefficient d'accommodation.

La méthode de conductibilité thermique utilisée dans la zone de pression moyenne et température ambiante permet donc un dosage continu du para-hydrogène dans un mélange pratiquement sans aucune perturbation due à la légère reconversion au contact des filaments. La précision est très satisfaisante : par le mode opératoire employé ici, elle est d'autant plus grande que la composition du mélange est plus proche de celle de l'hydrogène "normal" ; mais l'utilisation d'un gaz de référence différent de l'hydrogène "normal" permettrait d'accroître la précision dans une région de concentration donnée.

On peut difficilement comparer la précision obtenue ici avec celle qu'indiquent différents auteurs ; erreur de 0,1 pour cent (FARKAS), 0,4 pour cent (SANDLER) , 0,2 pour cent de para-hydrogène (WEITZEL et WHITE) ; il semble en réalité que les plus optimistes de ces valeurs soient relatives aux extrémités de l'échelle des

concentrations ou aux zones où il est possible d'utiliser un gaz de référence de composition proche de celle du gaz à analyser. A ce titre, il faut considérer que la méthode employée ici permet de détecter des différences de concentration en para-hydrogène de 0,2 pour cent. Elle présente par rapport à la micro-méthode de FARKAS l'avantage d'une grande simplicité et d'un enregistrement continu, mais l'inconvénient de n'être applicable que sur des échantillons importants ; elle est particulièrement adaptée au dosage du para-hydrogène dans les gaz provenant de la distillation de l'hydrogène liquide, ou à des études cinétiques par la méthode dynamique.

2) Activité de différents catalyseurs de conversion.

Il est connu que la réaction est du premier ordre par rapport à l'équilibre, c'est-à-dire qu'elle obéit à la cinétique simple

$$\frac{C_{\infty} - C}{C_{\infty} - C_i} = e^{-kt}$$

où C est la concentration en p.H₂ à l'instant t

C_∞ " " " l'équilibre (C_∞ = 0,504)

C_i " " " l'instant initial (C_i = 0,251)

En désignant par R le taux de conversion défini par

$$R = \frac{C - C_i}{C_{\infty} - C_i}$$

on a

$$1 - R = e^{-kt}$$
$$\text{Ln} (1 - R) = - kt$$

ou en logarithmes vulgaires

$$\log (1 - R) = - 2,3 kt$$

La constante de vitesse k, en principe spécifique de la masse de contact employée, peut donc être calculée connaissant la durée de contact t et le taux de conversion R :

$$k = \frac{- \log (1 - R)}{2,3 t}$$

La durée de demi-réaction t_{1/2} est celle pour laquelle R = 1/2. Elle est donc liée à la constante de vitesse par la relation

$$t_{1/2} = \frac{0,13}{k}$$

Les masses de contact ont été utilisées avec une granulométrie standard

obtenue par broyage et tamisage entre les tamis d'ouverture 0,25 mm et 1 mm. Elles ont été dégazées préalablement à chaque essai dans les conditions indiquées au tableau I. Les impuretés chimiques ont été déterminées semi-quantitativement par spectrographie optique ⁽¹⁾.

La durée de séjour t du gaz au contact de la masse catalytique est déterminée par la connaissance du "volume de vide" de la masse et du débit gazeux, compte tenu de la contraction due au refroidissement. La mesure exacte du "volume de vide" nécessite la connaissance du volume apparent du catalyseur et de sa densité réelle ; cette dernière n'ayant pas été mesurée, on a toujours considéré empiriquement le "volume de vide" comme égal à la moitié du volume apparent du catalyseur. Cette approximation peut pour l'ensemble n'être valable qu'à 20 pour cent près, mais nous pensons que les variations de ce rapport d'un catalyseur à l'autre ne dépassent guère 5 pour cent ; ceci permet une comparaison des résultats entre eux.

Enfin, les concentrations en para-hydrogène ont été déterminées par la méthode de conductibilité thermique décrite plus haut.

On a porté sur les figures 7 et 8, $\log(1-R)$ en fonction de la durée de contact t . L'ordre 1 de la réaction a été vérifié jusqu'à $R = 0,75$.

Les résultats sont résumés dans le tableau I où figurent, par ordre d'activité décroissante, les valeurs de la constante de vitesse k et de la durée de demi-réaction $t_{1/2}$. Le tableau II donne une estimation des impuretés dans les différentes substances étudiées. La limite d'erreur indiquée au tableau I correspond à la somme des erreurs commises sur les différentes mesures, à l'exclusion de l'erreur sur l'appréciation du "volume du vide" du catalyseur ; elle n'est valable que dans les conditions (en particulier de dégazage) propres à un essai déterminé. Toutes les masses de contact étudiées sont d'origine industrielle, à l'exception du catalyseur $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, qui a été préparé au laboratoire suivant la méthode préconisée par GRILLY [49] .

Les résultats des essais ci-dessus, malgré leur nombre restreint, peuvent s'expliquer dans l'ensemble par le classique mécanisme de catalyse paramagnétique.

a) les catalyseurs les plus actifs contiennent des substances de forte susceptibilité magnétique : oxyde de chrome (essai 0), oxyde ferrique (essai 1), sel de cobalt (essai 1 et 2) ; l'oxyde ferrique en particulier n'est absent d'aucun des absorbants étudiés. D'une façon générale, l'activité catalytique de ceux-ci est moins imputable à la substance de base qu'aux impuretés présentes.

(1) Les analyses ont été faites par la Section d'Analyses et Recherches chimiques du C.E.A.

b) la présence d'une couche absorbée sur la surface réduit considérablement l'activité catalytique si l'absorbant lui-même n'est pas une substance paramagnétique. Il en résulte qu'un dégazage poussé est indispensable pour obtenir des valeurs significatives ; l'exemple des essais 0 A et 0 B, 3 A et 3 B, 6 A et 6 B, donne une idée de l'importance de ce dégazage préalable. C'est probablement l'absorption de vapeur d'eau qui est responsable de cette désactivation.

c) l'absorption d'oxygène, paramagnétique (essais 11 A et 11 B) accroît considérablement l'activité catalytique.

d) mais l'absorption d'air atmosphérique réduit toujours le pouvoir catalytique malgré la présence d'oxygène. Il est probable que les centres actifs que constituent les molécules d'oxygène, absorbées préférentiellement, sont alors masqués par un écran d'azote.

e) Les charbons (essais 4, 9 et 11) dont l'activité est généralement attribuée aux valences libres du carbone et qui étaient utilisés naguère pour la production de para-hydrogène, se sont révélés très peu actifs. Une absence totale d'activité pourrait être expliquée par l'absence de valences libres, due :

- soit au fait que le chauffage modéré appliqué lors du dégazage est insuffisant pour permettre une élimination totale des gaz chimisorbés bloquant ces valences ;

- soit à une chimisorption ultérieure de l'hydrogène, mis au contact du charbon d'abord à la température ambiante.

- On peut penser que la légère activité résiduelle mesurée est due non au carbone, mais aux impuretés présentes.

La production de para-hydrogène ou de mélanges enrichis en para-hydrogène ne présente donc aucune difficulté, puisqu'on dispose de catalyseurs beaucoup plus efficaces que les charbons actifs ; la seule précaution consiste à utiliser de l'hydrogène chimiquement pur afin d'éviter la présence d'une couche d'impuretés absorbée sur la surface.

Par contre, le choix d'un absorbant catalysant au minimum possible la réaction de conversion (tel que le problème se présente pour la purification de l'hydrogène destiné à une distillation industrielle) nécessite une mesure sur chaque lot de l'absorbant employé, la nature chimique des impuretés pouvant être très différente d'un lot à l'autre. Les valeurs du tableau I doivent alors n'être considérées que comme des ordres de grandeurs destinés à une classification sommaire, et elles ne représentent que l'activité initiale d'une charge d'absorbant : celle-ci diminue à mesure que l'absorbant se sature d'impuretés.

- BIBLIOGRAPHIE -

- [1] HEITLER W., LONDON F.
Z. Physik. 1927, 44, 457.
- [2] HARTECK P., SCHMIDT H.W.
Z. physik. Chem. 1953, B21, 447.
- [3] BONHOEFFER K.F., HARTECK P.
Proc. Roy. Soc., 1931, A88, 61.
- [3] GEIBS, HARTECK P.
Z. physik. Chem. 1933, B22, 344.
- [4] GIAUQUE, JONHSTON.
Z. physik. Chem. 1930, B6, 79.
- [5] KEESOM, BIJL, Van der HORST.
Proc. Kowink. Akad. Wet. Amsterdam, 1931, 34, 1223.
- [6] WAHL.
Proc. Roy. Soc., 1931, A88, 61.
- [7] KEESOM, BIJL, Van der HORST.
Nature, 1930, 126, 757.
Proc. Kowink. Akad. Wet. Amsterdam, 1930, 33, 814.
- [8] ELBE G., SIMON F.
Z. physik. Chem. 1930, B6, 79.
- [9] FARKAS A.
Z. physik. Chem. 1933, B22, 344.
- [10] WEITZEL D.H., WHITE L.E.
Rev. Sci. Inst. 1955, 26, (3), 290.
- [11] FARKAS L., SACHSSE
Z. physik. Chem. 1933, B23, 1, 19.
- [12] FARKAS L., SACHSSE
Sitzber. Preuss. Akad. Wiss., 1933, 268.

- [13] FARKAS A.
"Ortho, para and heavy hydrogen", Cambridge University Press., 1935, 82.
- [14] BONHOEFFER K.F., HARTCEK P.
Naturwiss., 1929, 17, 182.
- [15] CREMER E., POLANYI M.
Z. physik. Chem. 1933, B21, 459.
- [16] FARKAS A.
"Ortho, para and heavy hydrogen", Cambridge University Press., 1935, 78.
- [17] LONDON F.
Sommerfeld Festschrift, Hirtzel, 1928, 104.
- [18] EYRING, POLANYI
Naturwiss., 1930, 18, 914.
- [19] EYRING
Z. physik. Chem. 1931, B12, 279.
- [20] POLANYI
E. Atomic Reactions, Williams and Norgate Ltd London, 1932.
- [21] SIUGARA
Z. Physik. 1927, 45, 484.
- [22] FARKAS A.
"Ortho, para and heavy hydrogen", Cambridge University Press., 1935,
65-68-71.
- [23] TAYLOR
J. Am. Chem. Soc., 1931, 53, 578.
- [24] RUMMEL K.W.
Z. physik. Chem. 1933, A167, 221.
- [25] TAYLOR, DIAMOND
J. Am. Chem. Soc., 1933, 55, 2613.
1935, 57, 1251.
- [26] RIDEAL, TRAPNELL
J. Chem. Phys. 1950, 47, 126-138.

- [27] BURSTEIN R., KASHTONOV P.
Nature, 1934, 133, 571.
- [27'] BURSTEIN R.
Acta Physicochim. U.R.S.S., 1940, 12, 201-8.
- [28] BONHOEFFER K.F., FARKAS A., RUMMEL K.W.
Z. physik. Chem. 1933, B21, 225.
- [28'] TAYLOR
"Applications of isotopes in catalytic reactions at surfaces", tiré de :
Advances in nuclear chemistry and theoretical organic chemistry. Edit. :
BURK R.E. et GRUMMITT O. (Interscience Publishers Inc., N-Y.) 1945, III,
20-22.
- [29] SANDLER
J. Phys. Chem. 1954, janvier 1952, 54, 54-61.
- [30] SCHWAB, FISHER, VOITLANDER.
Naturwiss., 1954, 41, 228.
- [31] SCHWAB, VOITLANDER
Naturwiss., 1953, 40, 439.
- [32] SCHWAB G.M., SCHWAB E., AGALLIDIS
Naturwiss., 1940, 28, 412-13.
- [33] SCHWAB G.M., SCHWAB E., AGALLIDIS, AGLIARDI N.
Ber., 1940, 73B, 279-85.
- [34] HARRISON, Mac DOWEL
Proceed. Roy. Soc., 1955, A228, 67-81.
- [34'] TURKEWICH, SELWOOD
J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 1077.
- [35] BONHOEFFER K.F., FARKAS
Z. physik. Chem. 1931, B21, 231.
- [36] BONHOEFFER K.F.
Trans. Faraday Soc. 1932, 28, 242, 561.
- [37] FARKAS A.
Z. physik. Chem. 1931, B14, 371.

- [38] RIDEAL, TRAPNELL
Discussions Faraday Soc. 1950, 8, 114-118.
- [39] ELEY, RIDEAL
Proc. Roy. Soc. 1941, A178, 429-51.
- [40] ELEY D.D.
Trans. Faraday Soc. 1948, 44, 216-26.
- [41] ELEY D.D., RIDEAL E.K.
Nature, 1940, 146, 401-2.
- [42] FARKAS A.
"Ortho, para and heavy hydrogen", Cambridge University Press., 1935, 95.
- [43] BURSTEIN
Acta Physicochim. U.R.S.S. 1938, 8, 6, 853.
- [44] BURSTEIN
Acta Physicochim. U.R.S.S. 1940, 12, 201-8.
- [45] FARKAS A.
"Ortho, para and heavy hydrogen", Cambridge University Press., 1935, 99.
- [46] FARKAS A.
Z. physik. Chem. 1930, B10, 419.
- [47] RIDEAL, TRAPNELL
J. Chem. Phys. 1950, 47, 126-138.
- [48] COUPER, ELEY
Proc. Roy. Soc., 1952, 536-543.
. 544-563.
- [49] GRILLY
A highly effective catalyst for the ortho to para conversion., Nov. 1952,
A.E.C.U., 2245.

- TABLEAU I -

Adsorbant		N° essai	Dégazage			$k(s^{-1}) \times 10^3$	$t_{1/2}$ (s)	Erreur maximum (± pour cent)
Désignation	Fournisseur		Durée	t°	Vide			
Catalyseur $Cr_2O_3 + Al_2O_3$	C.E.A.	0A	1 h	100°	prim.	290	0,45	5
		0B	1 h	100°	second.	310	0,42	5
Gammagel Electro Qualité U 6	Sté d'Electro- Chimie d'Ugine	1	15 mn 45 mn	20° 150°	second. "	140	0,95	5
Actigel-St-Cobain microporeux indicateur	Sigelac	2	3 h	20°	prim.	33	3	5
			1 h	140°	"			
Sova-bed	(Provenance U.S.A.)	3A	3 h	150°	prim. Entrée d'air acciden- telle	20	6,4	5
		3B	2 h 2 h	20° 70°	second. "	31	4,1	5
Acticarbone NC 8/16	C.E.C.A.	4	1 h	70°	prim. Entrée d'air acciden- telle	4,6	28	30
Gammagel Electro Qualité U 1	Sté d'Electro- Chimie d'Ugine	5	1 h	140°	prim.	4,4	29,5	5
Tamis moléculaire Linde - Type 5 A	M.I.O.	6A	45 mn	140°	second.	3,3	39,5	8
		6B	1 h	170°	second.	4,6	28	8
Tamis moléculaire Linde - Type 4 A	M.I.O.	7	1 h	130-180°	prim.	3,4	38,5	8
			1 h	" "	second.			
Carbagel 3/6	C.E.C.A.	8	1 h	180°	second.	2,8	46	8
Acticarbone AC 40	C.E.C.A.	9	1 h	70°	prim.	2,6	50	5
Cecagel 14/16 - 242	C.E.C.A.	10	1 h	150°	prim.	1,6	80	8
Charbon végétal activé	Prolabo	11A	3 h	100°	prim.	1,6	80	5
		11B	après absorption d'oxygène			≥ 45	≤ 3	5
Actualum Electro Qualité S 1	Sté d'Electro- Chimie d'Ugine	12	1 h	150°	second.	1,2	105	8

- TABLEAU II -

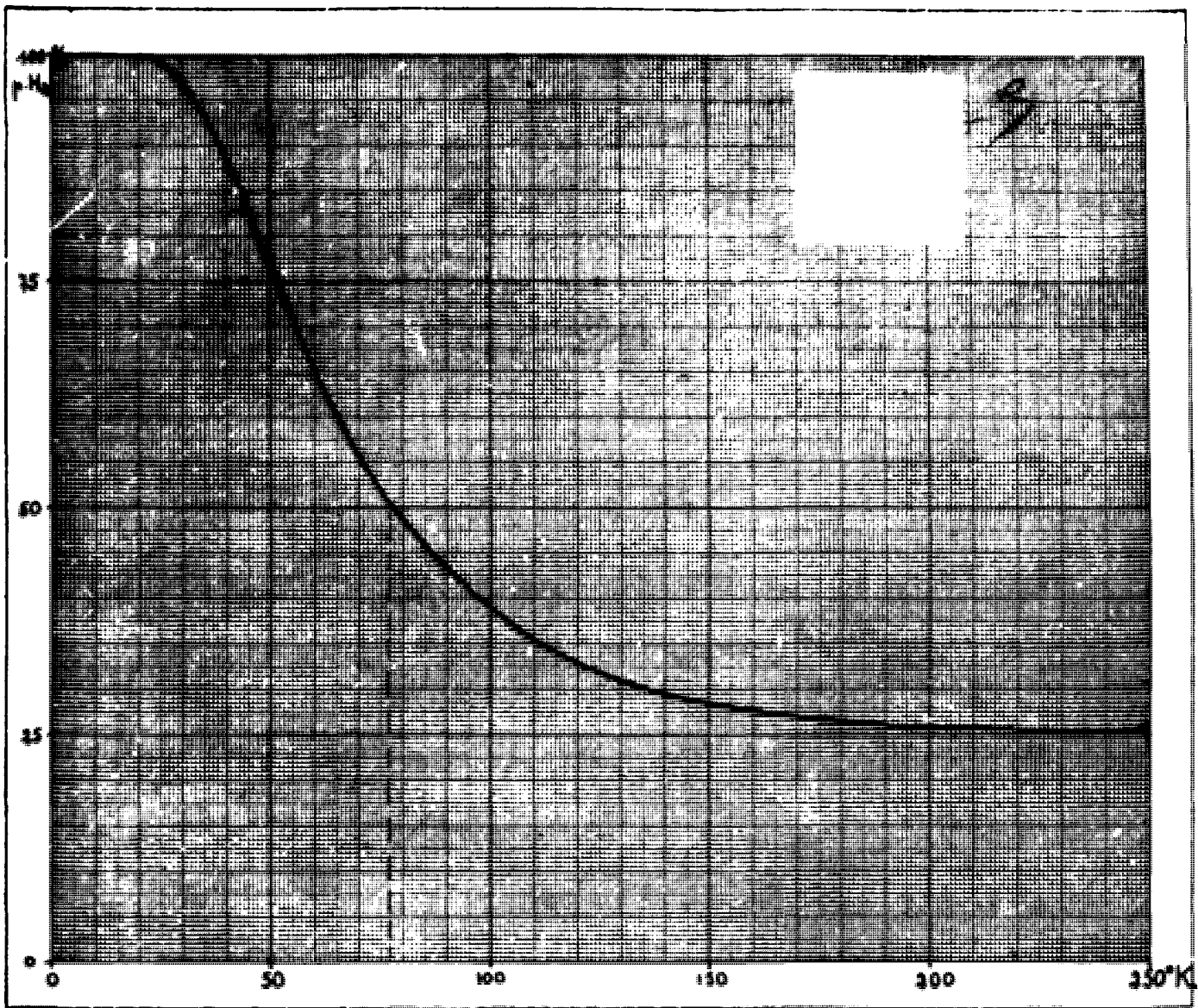
Adsorbant	N°	Al	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	K
Gammagel Electro Qualité U 6	1	F-FF	tr	ff-f	--	--	--	tr	F	ff-f	tr-ff	F	--	--
Actigel St-Gobain Microporeux Indicateur	2	tr	tr	ftr	--	--	ftr	--	f-F	ftr	tr	tr	--	ftr
Sova-bed	3	tr	tr	+	--	--	ftr	--	--	--	tr	tr	--	--
Acticarbone NC 8/16	4	F	tr	ff	tr	--	tr	--	ftr	--	f	f	ftr	f
Gammagel Electro Qualité U 1	5	F	ff	ff	--	tr	ff-f	--	--	tr	ff	f	f-F	f
Tamis moléculaire Linde Type 5 A	6	f	tr	ftr	--	--	ftr	--	--	tr	ff	f	ff	f
Tamis moléculaire Linde Type 4 A	7	F	tr	tr	--	--	ff	--	--	ftr-tr	ff	f	ff	f
Carbagel 3/6	8	f-F	tr	tr	ff	--	FF	--	--	--	tr	ff-f	--	f
Acticarbone AC 40	9	F	tr	ff	--	--	F	--	--	--	ff	f	tr	f
Cecagel C 14/16	10	ff	tr	+	--	--	ff	--	--	--	tr	tr	--	--
Activalum Electro Qualité S 1	12	F	tr	tr	--	--	ff	--	--	--	f	ff-f	f-F	ff

ftr < tr < ff < f < F < FF
+ indosable

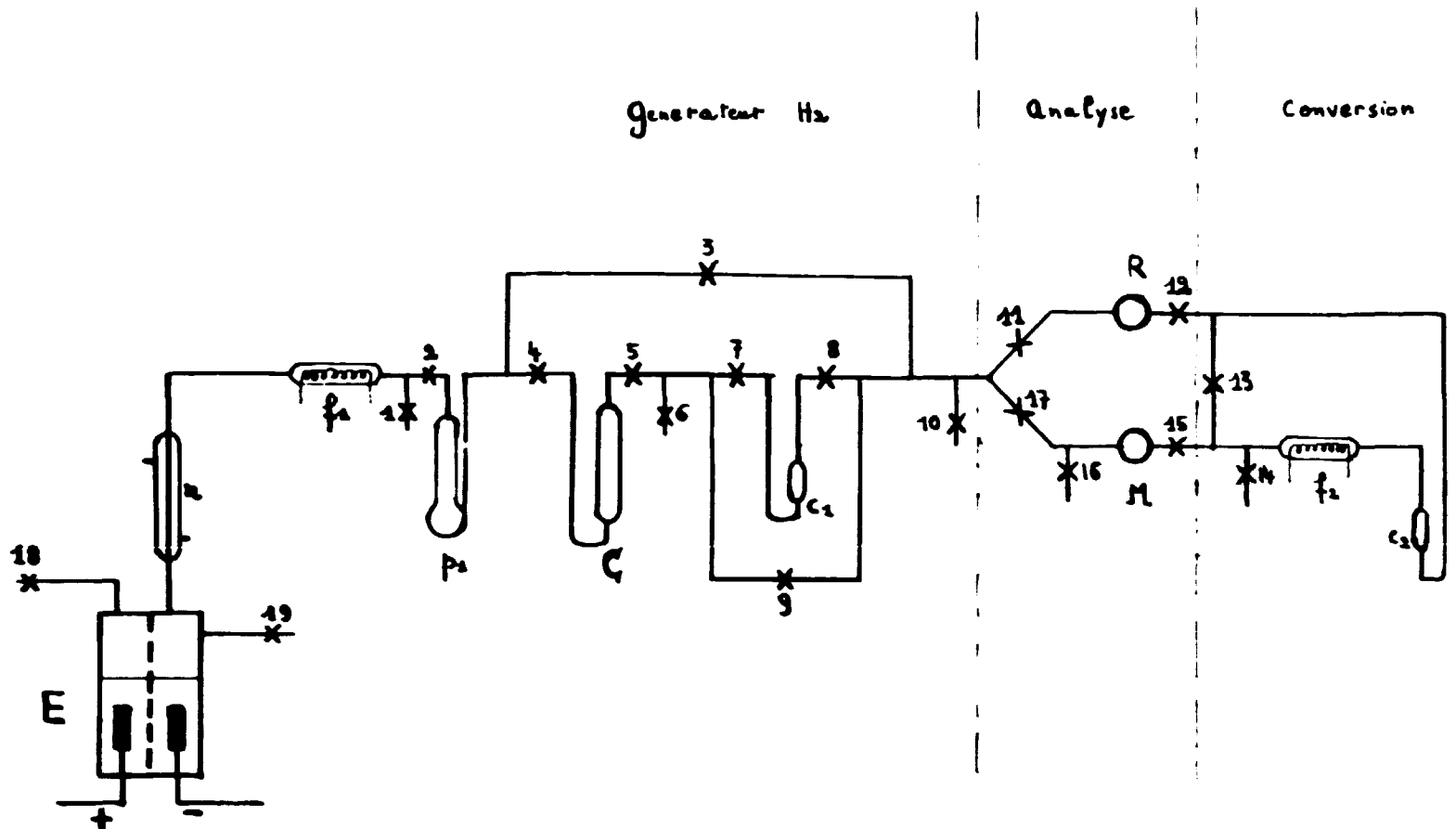
- TABLEAU II -

Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Si	Sn	Ti	V	Zn	N°	Adsorbant
--	ff	ff	--	--	f	F	tr	f	tr	--	f	--	1	Gammagel Electro Qualité U 6
--	tr	ftr	--	tr	ff-f	--	ftr	FF	--	ff-f	--	--	2	Actigel St-Gobain Microporeux Indicateur
--	tr	--	--	ff	--	--	--	FF	--	ff	--	--	3	Sova-Bed
--	F	f	--	ff	--	--	--	f	--	tr-ff	--	--	4	Acticarbone NC 8/16
ff	f	ff	f	F	--	F	ff	f	ff	tr	f	tr	5	Gammagel Electro Qualité U 1
tr	ff	ff	--	F	tr	--	ff	FF	tr	tr	--	--	6	Tamis moléculaire Linde Type 5 A
tr	ff	f	--	f	tr	--	ff	FF	tr	tr-ff	--	--	7	Tamis moléculaire Linde Type 4 A
ff	f-F	f	--	tr	--	--	--	ff-f	--	--	--	--	8	Carbagel 3/6
tr	F	f	--	ff	--	F	tr-ff	f	--	--	--	--	9	Acticarbone AC 40
--	f	ftr	--	ftr	--	--	--	FF	--	f	--	--	10	Cacagel C 14/16
tr	ff	tr	tr	f	--	--	ftr	f	--	--	--	tr	12	Actualum Electro Qualité S 1

ftr < tr < ff < f < F < FF
+ indosable

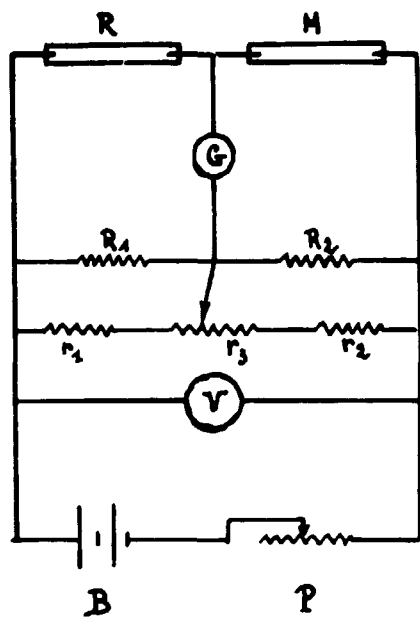


- Fig. 1 -



- Fig. 2 -

Les prises de vide ne sont pas représentées



- Fig. 3 -

$$R = M = 50 \Omega$$

$$R_1 = R_2 = 500 \Omega$$

$$r_1 = r_2 = 25 \text{ K } \Omega$$

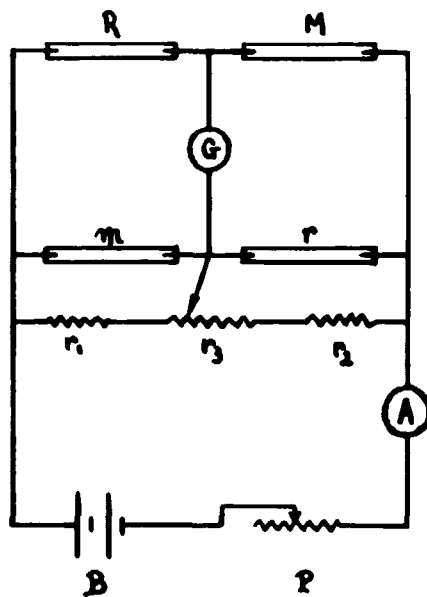
$$r_3 = 500 \Omega$$

G - Potentiomètre

V - Voltmètre (12 V)

B - Batterie

P - Rhéostat



- Fig. 4 -

$$R = M = r = m = 6 \Omega$$

$$r_1 = r_2 = 250 \Omega$$

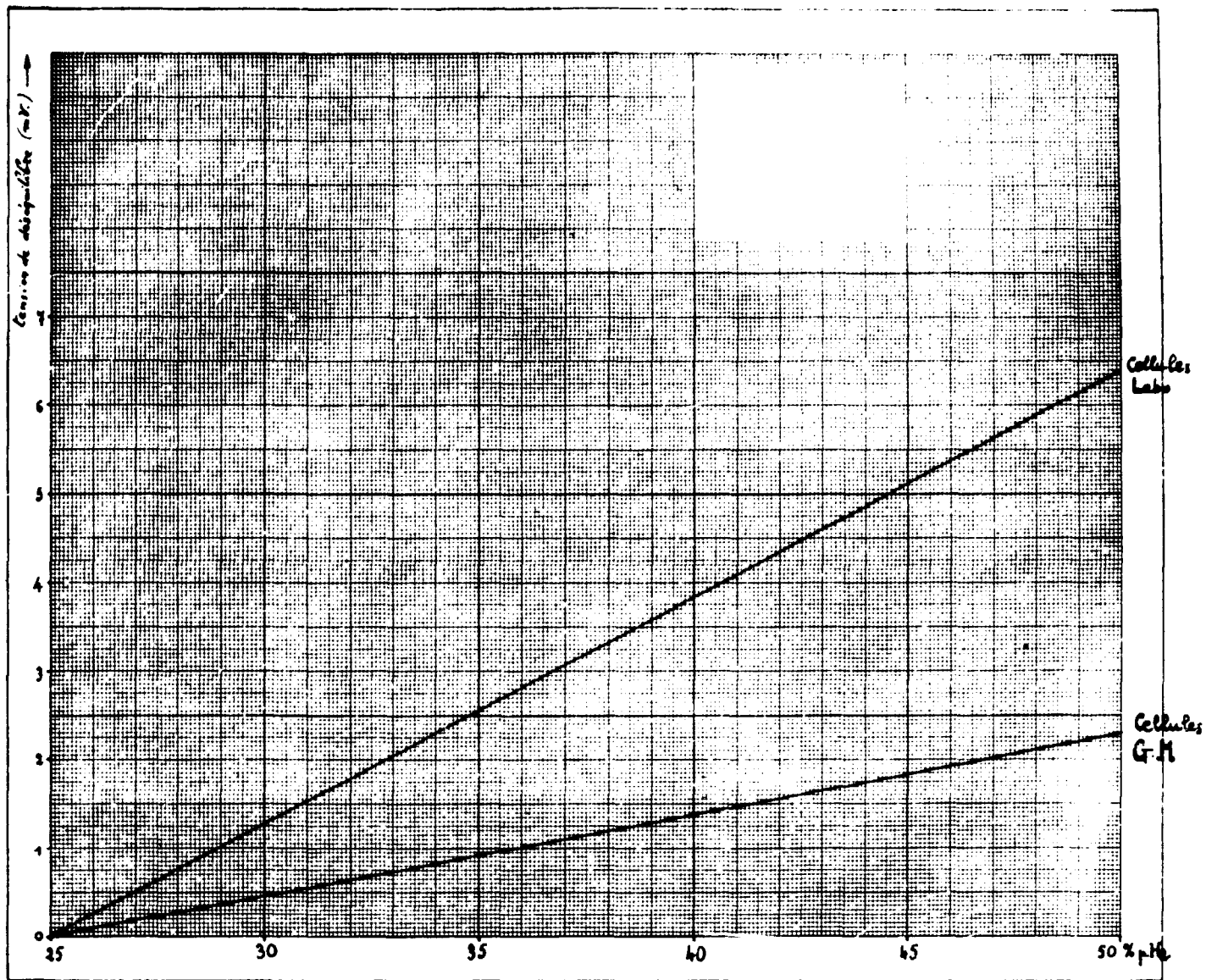
$$r_3 = 200 \Omega$$

G - Potentiomètre

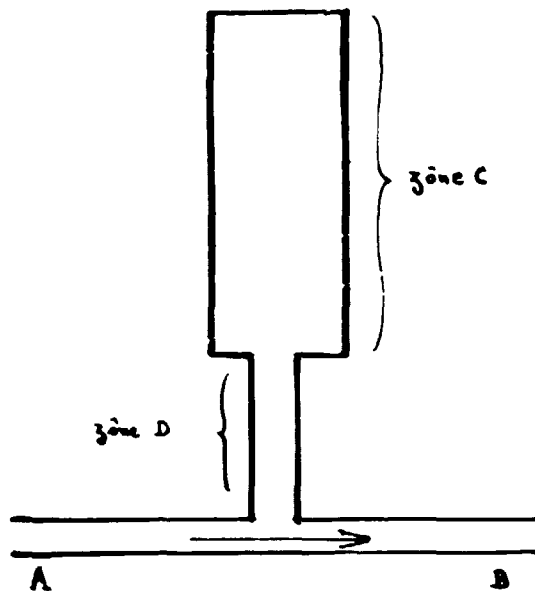
A - Ampèremètre (500 mA)

B - Batterie

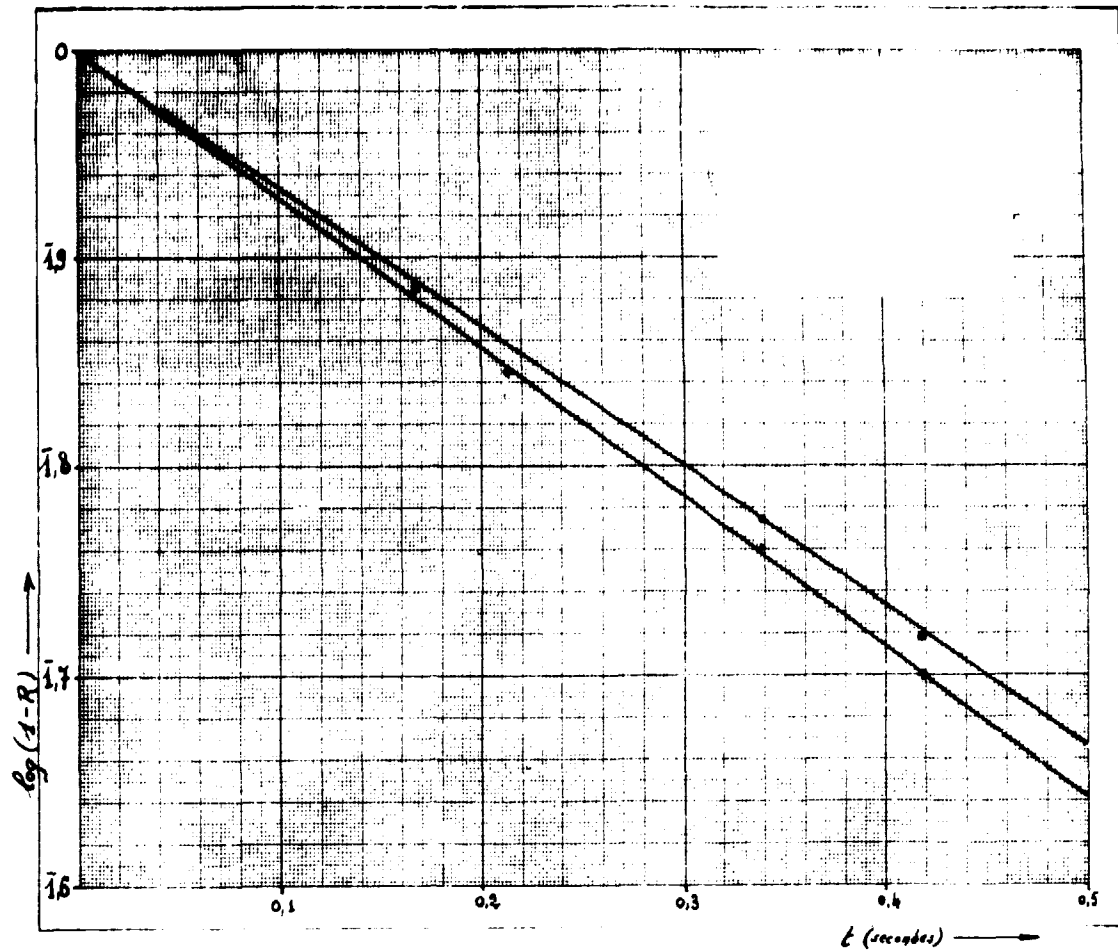
P - Rhéostat



- Fig. 5 -

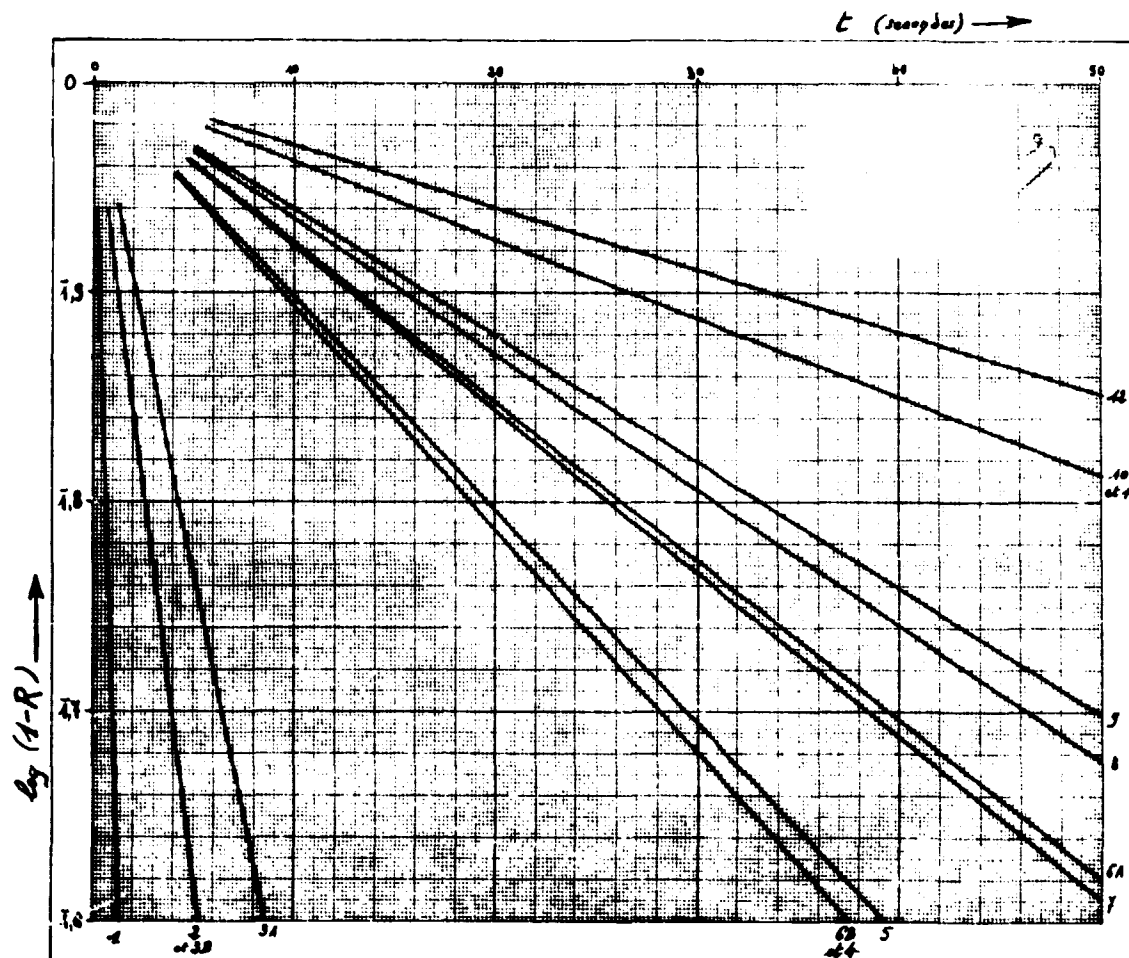


- Fig. 6 -



- Fig. 7 -

● Essai n° 0.A
 + Essai n° 0.B



- Fig. 8 -

FIN