

CEA 2315 - LEMARECHAL A.

DIFFUSION THERMIQUE (1963)

Sommaire. - Ce rapport rassemble les principes essentiels de la diffusion thermique en phase liquide et en phase gazeuse. Les aspects macroscopique et moléculaire de la constante de diffusion thermique sont passés en revue ainsi que ses différentes méthodes de mesure ; mais les développements les plus importants concernent le fonctionnement de la colonne thermogravitationnelle de CLUSIUS et DICKEL et ses applications.

CEA 2315 - LEMARECHAL A.

THERMAL DIFFUSION (1963)

Summary. - This report brings together the essential principles of thermal diffusion in the liquid and gaseous phases. The macroscopic and molecular aspects of the thermal diffusion constant are reviewed, as well as the various measurement methods ; the most important developments however concern the operation of the CLUSIUS and DICKEL thermogravitational column and its applications.

**PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE**

DIFFUSION THERMIQUE

par

A. LEMARECHAL

Rapport C.E.A. n° 2315

1963

**CENTRE D'ETUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY**

- Rapport C.E.A. n° 2315 -

Service des Isotopes Stables

DIFFUSION THERMIQUE

par

A. LEMARECHAL

- 1963 -

DIFFUSION THERMIQUE

PLAN

- I. - DEFINITION
- II. - THEORIE DE LA DIFFUSION THERMIQUE EN PHASE GAZEUSE :
ASPECT MACROSCOPIQUE
- III. - THEORIE DE LA DIFFUSION THERMIQUE EN PHASE GAZEUSE :
ASPECT MOLECULAIRE
- IV. - THEORIE DE LA DIFFUSION THERMIQUE EN PHASE LIQUIDE

LA COLONNE DE CLUSIUS ET DICKEL

- I. - DESCRIPTION
- II. - EQUATION DE TRANSPORT
- III. - FONCTIONNEMENT DISCONTINU
 - a) Facteur de séparation à l'équilibre
 - b) Pression optimale
 - c) Etude de la montée à l'équilibre
 - a) Colonne munie d'un réservoir à l'extrémité négative et fermée à l'autre extrémité.
 - b) Colonne munie d'un réservoir "infini" à l'extrémité négative et d'un réservoir fini à l'extrémité positive.
 - c) Colonne fermée aux deux extrémités.
- IV. - FONCTIONNEMENT CONTINU
- V. - CASCADES
 - a) Equation de transport
 - b) Optimisation du nombre total de colonnes
 - c) Structure de la cascade
 - d) Temps de montée à l'équilibre
- VI. - SYSTEMES GAZEUX A PLUSIEURS CONSTITUANTS ET UTILISATION D'UN GAZ AUXILIAIRE
- VII. - SYSTEMES LIQUIDES

MESURES DE LA CONSTANTE DE DIFFUSION THERMIQUE

I. - METHODES DE MESURE EN PHASE GAZEUSE

- a) **Méthode des deux réservoirs**
- b) **Méthode du séparateur oscillant**
- c) **Méthode du rapport des facteurs de séparation d'une colonne**
- d) **Méthode du facteur de séparation initial d'une colonne**

II. - METHODES DE MESURE EN PHASE LIQUIDE

- a) **Méthode de l'effet SORET pur**
- b) **Méthodes thermogravitationnelles**

APPLICATIONS

LISTE DES SYMBOLES

D_{12}, D	= coefficient de diffusion ordinaire
D_T	= coefficient de diffusion thermique
D'	= constante de diffusion thermique en phase liquide
g	= accélération de la pesanteur
h	= facteur de forme de la colonne
H	= coefficient de transport (voir équations 3 et 4)
k_c, k_d	= facteurs de forme de la colonne
K_c, K_d	= coefficients de transport (voir équations 3 et 4)
K_p	= coefficient de transport parasite $K_p \approx 0,3 K_c$
$k_T = \frac{D_T}{D_{12}}$	= rapport de diffusion thermique
$i = z/\lambda$	= longueur réduite de la colonne
L	= longueur de la colonne
L_1	= longueur d'une colonne dans la cascade
m	= nombre d'étages dans la cascade
m_1, m_2	= masses moléculaires des constituants 1 et 2
$M = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}$	= masse réduite
n	= nombre de moles de gaz par unité de longueur de la colonne
n_1, n_2	= nombre de molécules des constituants 1 et 2 par unité de volume
$n(z)$	= nombre de colonnes en parallèle au niveau z
N	= nombre total de colonnes dans la cascade
N_r	= contenu du réservoir à l'extrémité négative de la colonne (en moles)
N_s	= contenu du réservoir à l'extrémité positive de la colonne (en moles)
q	= facteur de séparation
q_e	= facteur de séparation à l'équilibre
q_{eF}	= facteur de séparation à l'équilibre de la cascade toute entière
r_1	= rayon du tube extérieur
r_2	= rayon du tube intérieur
S_L	= x_f/x_o
S_o	= x_i/x_o

t	= temps
t_R	= temps de montée à l'équilibre
U	= nombre de moles du constituant à enrichir dans la cascade en régime permanent.
U_0	= nombre initial de moles du constituant à enrichir
\bar{v}_1, \bar{v}_2	= vitesses moyennes des molécules 1 et 2
\bar{V}_1, \bar{V}_2	= volumes molaires partiels des constituants 1 et 2
\bar{V}	= volume molaire du mélange
x	= fraction molaire du constituant à enrichir dans la colonne
x_a	= fraction molaire à l'extrémité négative de la colonne d'appauvrissement
x_f	= fraction molaire à l'extrémité positive de la colonne d'enrichissement
x_i	= fraction molaire à l'extrémité négative de la colonne d'enrichissement
x_0	= fraction molaire initiale du constituant à enrichir
x_1, x_2	= fractions molaires des constituants 1 et 2 dans la région de température T
x'_1, x'_2	= fractions molaires des constituants 1 et 2 dans la région de température T'
x_{10}	= fraction molaire initiale du constituant 1 (voir paragraphe 2132 b)
x_{1R}	= fraction molaire à l'équilibre du constituant 1 dans le réservoir supérieur (voir paragraphe 2132 b)
X	= $\frac{n K}{H^2}$
Y	= $\frac{HL}{K}$
α_{jk}	= constante de diffusion thermique entre les constituants j et k
$\beta = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}$	= coefficient de dilatation thermique
$\Delta T = T' - T - T_2 - T_1$	= différence de température entre les deux tubes
Δx	= gradient de concentration
τ_l	= viscosité du mélange
λ	= longueur caractéristique de la colonne (voir équation 6)
v	= $\frac{\sigma}{H}$
ρ	= densité (en moles/cm ³)
σ	= coefficient de SORLET (voir paragraphe 2114)
σ	= vitesse de soutirage à l'extrémité positive de la colonne d'enrichissement (en moles/sec)
σ_a	= vitesse de soutirage à l'extrémité négative de la colonne d'appauvrissement (en moles/sec)
τ_1, τ_2	= flux ascendants en constituants 1 et 2
ω_r	= $\frac{n L}{N_r}$
ω_s	= $\frac{n L}{N_s}$

DIFFUSION THERMIQUE

I. - DEFINITION

Un gradient de température dans un mélange solide, liquide ou gazeux produit une séparation partielle de ses constituants : c'est le phénomène de diffusion thermique encore appelé effet SORÉT en phase liquide. L'effet SORÉT fut observé en 1856 par C. LUDWIG dans une solution de $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ et étudié en 1879 par SORÉT dans les solutions de CLK et de NO_3K . En phase gazeuse, par contre, il est remarquable que le phénomène de diffusion thermique fut prédit par les théoriciens avant d'être observé ; en effet, ce sont indépendamment ENSKOG en 1911 et CHAPMAN en 1917 qui en prédirent l'existence avant que CHAPMAN et DOOTSON ne l'observent pour la première fois en 1917 dans le mélange $\text{CO}_2 - \text{H}_2$.

La séparation des constituants produite par le gradient de température ne peut être que partielle car la diffusion ordinaire tend à détruire le gradient de concentration qui s'établit. La séparation atteint son maximum quand les deux effets se compensent.

II. - THEORIE DE LA DIFFUSION THERMIQUE EN PHASE GAZEUSE : ASPECT MACROSCOPIQUE

Considérons un mélange binaire de 2 gaz 1 et 2. Soient n_1 et n_2 les nombres de molécules de chaque espèce par unité de volume ; les fractions molaires correspondantes sont :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (x_1 + x_2 = 1)$$

Soient d'autre part \vec{v}_1 et \vec{v}_2 les vitesses moyennes des molécules 1 et 2. Dans un système hors d'équilibre, ces 6 quantités dépendent en toute généralité du point de l'espace considéré et du temps. Dans ce sens, les vitesses \vec{v}_1 et \vec{v}_2 peuvent être considérées comme des vitesses locales définies comme des moyennes prises sur un petit élément de volume entourant le point considéré. Lorsque sont seuls présents un gradient de température ∇T et un gradient de concentration ∇x , la différence $(\vec{v}_1 - \vec{v}_2)$ est donnée par l'équation :

$$x_1 x_2 (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) = - D_{12} \nabla x_1 + \frac{D_T}{T} \nabla T \quad (1)$$

où D_{12} est le coefficient de diffusion ordinaire et D_T le coefficient de diffusion thermique. Il est commode d'introduire le rapport de diffusion thermique $k_T = \frac{D_T}{D_{12}}$ et surtout la constante de diffusion thermique α définie par :

$$D_T = \alpha x_1 x_2 D_{12}$$

L'intérêt de cette dernière est qu'elle varie beaucoup moins que k_T avec les fractions molaires x_1 et x_2 et reste finie lorsque ces dernières deviennent très petites.

Avec cette définition, l'équation de transport (1) s'écrit encore :

$$x_1 x_2 (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) = D_{12} \left[-\nabla x_1 + \alpha x_1 x_2 \frac{\nabla T}{T} \right]$$

Un état stationnaire est atteint lorsque s'est formé un gradient de concentration tel que :

$$\nabla x_1 = \alpha x_1 x_2 \nabla (\ln T)$$

ou puisque $x_1 + x_2 = 1$

$$\nabla \left(\ln \frac{x_1}{x_2} \right) = \alpha \nabla (\ln T) \quad (2)$$

Désignons par x'_1 et x'_2 et x_1 , x_2 les fractions molaires des constituants 1 et 2 dans les régions de température T' et T . Si on peut supposer α indépendant de la composition et de la température dans les intervalles de variation correspondants, on peut encore écrire l'équation (2) sous forme intégrée, ce qui donne :

$$\ln \frac{(x'_1/x'_2)}{(x_1/x_2)} = \alpha \ln \frac{T'}{T}$$

Le rapport $\frac{x'_1/x'_2}{x_1/x_2}$ est appelé facteur de séparation et est représenté par q , et par suite :

$$\ln q = \alpha \ln \frac{T'}{T}$$

Toutes les équations précédentes sont valables pour un mélange binaire. Si le mélange contient r constituants, il est commode d'utiliser l'un d'entre eux comme constituant de référence, par exemple le constituant r . On pourra le considérer comme le solvant. L'équation de transport s'écrit alors ;

$$x_i (\vec{v}_i - \vec{v}) = - \sum_{k=1}^{r-1} D_{ik} \nabla x_k - \frac{D_{Ti}}{T} \nabla T$$

où les D_{ik} sont des coefficients de diffusion ordinaire. A partir du coefficient de diffusion thermique D_{Ti} , on définit les rapports de diffusion thermique k_{Tk} par les relations :

$$D_{Ti} = \sum_{k=1}^{r-1} D_{ik} k_{Tk}$$

ce qui permet d'écrire encore l'équation de transport sous la forme :

$$x_i (\vec{v}_i - \vec{v}_r) = \sum_{k=1}^{r-1} D_{ik} \left[\nabla x_k - \frac{k_{Tk}}{T} \nabla T \right]$$

Tandis que les $(r-1)$ coefficients k_{Ti} sont indépendants, à cause des relations réciproques d'ONSAGER seul $\frac{1}{2} (r-1)(r-2)$ des $(r-1)^2$ coefficients D_{ik} le sont.

III. - THEORIE DE LA DIFFUSION THERMIQUE EN PHASE GAZEUSE : ASPECT MOLECULAIRE

La constante de diffusion thermique d'un mélange gazeux de molécules 1 et 2 de masses m_1 et m_2 peut être calculée par la théorie de CHAPMAN - ENSKOG. Rappelons que celle-ci, développée dans le cadre de la mécanique classique, implique que les champs de forces moléculaires soient de symétrie sphérique et que, seules les collisions binaires soient de fréquence appréciable. Ces conditions sont remplies pour un grand nombre de gaz aux pressions de l'ordre d'une atmosphère. Notons toutefois que la condition concernant le champ de forces moléculaires exclut les molécules fortement polaires et que certaines corrections quantiques peuvent être nécessaires à des températures encore assez élevées pour des gaz aussi légers que les isotopes de l'hydrogène.

La théorie de CHAPMAN - ENSKOG conduit à exprimer la constante de diffusion thermique en fonction de déterminants d'ordre infini. Lorsque l'on remplace ces déterminants d'ordre infini par des déterminants d'ordre fini, on dit que l'on a calculé α dans l'approximation m (l'ordre du déterminant étant $2m + 1$). Les diverses expressions approchées de α sont des fonctions compliquées de la température, des concentrations et des lois de forces intermoléculaires. Il est un cas où elles se simplifient considérablement. C'est celui où la masse réduite :

$M = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}$ est petite ; l'exemple typique est celui d'un mélange isotopique : dans ce cas, il est naturel d'effectuer un développement limité de α suivant les puissances de M . Ainsi la première approximation de $(\alpha)_1$ où on ne garde que les termes du premier ordre en M prend la forme :

$$(\alpha)_1 = (\alpha_0)_1 M$$

où $(\alpha_0)_1$ est une constante dont la valeur dépend de la loi d'interaction et de la température, mais ne dépend pas de la concentration.

Si les molécules sont assimilées à des sphères rigides élastiques, on trouve :

$$(\alpha_0)_1 = \frac{105}{118}$$

Dans le cas d'un potentiel purement attractif :

$$\phi(r) = -\frac{1}{r^p}$$

on trouve :

$$(\alpha_0)_1 = \frac{105}{118} \frac{p-5}{p-1} f(p)$$

où $f(p)$ est une fonction dont les valeurs sont comprises entre 0,8 et 1 lorsque p varie de 3 à l'infini. Il est remarquable que la constante de diffusion thermique s'annule pour $p = 5$, ce qui correspond au cas du gaz Maxwellien.

Dans le cas plus réaliste et plus courant du potentiel intermoléculaire 12 - 6 de LENNARD JONES :

$$\phi(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right]$$

et du potentiel de BUCKINGHAM :

$$\phi(r) = \frac{\epsilon}{(1 - \frac{\epsilon}{a})} \left[\frac{\epsilon}{a} \exp \left[a \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] - \frac{r_m}{r} \right]^6$$

les valeurs de $(a_0)_1$ ont été calculées par HIRSCHFELDER CURTISS et BIRD [1] en fonction du paramètre kT/ϵ ; k est la constante de BOLTZMANN, ϵ l'énergie potentielle minimale d'interaction de deux molécules, r_m la valeur de r correspondant à ce minimum et à une constante liée à la partie répulsive du potentiel. Ces auteurs ont poussé l'approximation jusqu'au deuxième ordre et ont montré que l'amélioration apportée par un calcul poussé au troisième ordre était négligeable. Par contre, l'erreur introduite en ne gardant que l'approximation du premier ordre peut s'élever jusqu'à quelque 4 pour 100. Les calculs prévoient une dépendance marquée de la température avec un maximum à une température telle que kT/ϵ soit environ égal à 10. Au delà de cette température a décroît très légèrement ; en dessous de cette température, a décroît très rapidement jusqu'à même s'annuler et devenir négatif. Le fait que a soit négatif correspond à une inversion du gradient de concentration.

Une comparaison approfondie des résultats de la théorie et de l'expérience sortirait du cadre de cet article. Le tableau I donne une idée de l'ordre de grandeur de la constante de diffusion thermique en phase gazeuse et en phase liquide pour des mélanges isotopiques ou non. Le tableau II illustre la variation de la constante de diffusion thermique avec la température.

En général, les molécules légères se concentrent dans la région des températures les plus élevées. L'hypothèse des forces intermoléculaires centrales a pour conséquence que la constante de diffusion thermique de molécules de même masse devrait être nulle. Or, l'expérience montre qu'il peut en être différemment. Pour le cas des molécules isotopiques de l'hydrogène de moments d'inertie θ_1 et θ_2 , WALDMANN a proposé la formule suivante :

$$a = C_m \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} + C_\theta \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1 + \theta_2}$$

où C_m et C_θ sont des constantes que pour l'instant seule l'expérience peut fixer.

Aux très basses températures, les valeurs calculées ne sont plus du tout vérifiées par l'expérience : cette divergence n'a rien d'étonnant puisque la théorie précédente est purement classique. Il faut substituer à celle-ci une théorie quantique de la constante de diffusion thermique. L'exposé d'une telle théorie sort aussi du cadre de cet article. Nous renvoyons le lecteur à l'article de WALDMANN. [3]

Rappelons enfin qu'en général la constante de diffusion thermique dépend de la concentration. Le tableau III illustre cette dépendance pour le système $H_2 - D_2$. On remarquera que dans ce cas, la masse réduite est loin d'être petite.

IV. - THEORIE DE LA DIFFUSION THERMIQUE EN PHASE LIQUIDE

Bien que les équations macroscopiques pour un mélange binaire gazeux restent valables en phase liquide, on écrit généralement l'équation de transport sous la forme :

$$\vec{J}_1 = - D \rho \nabla x_1 - D' \rho x_1 x_2 \nabla T$$

où J_1 est le flux en constituant 1, ρ la densité, D le coefficient de diffusion ordinaire et D' la constante de diffusion thermique en phase liquide.

On définit alors le coefficient de SORET par :

$$\sigma = \frac{D'}{D}$$

lequel a la dimension de l'inverse d'une température. Lorsque l'état stationnaire est atteint, on a encore :

$$\sigma = - \frac{1}{x_1 x_2} \frac{dx_1}{dT}$$

et dans l'hypothèse où σ varie peu avec la composition et la température, le facteur de séparation a pour expression :

$$\ln q_e = - \sigma (T' - T)$$

La théorie moléculaire du coefficient de SORET n'est pas aussi avancée que la théorie de la constante de diffusion thermique en phase gazeuse. La thermodynamique des processus irréversibles relie le coefficient de SORET aux chaleurs de transport Q^* en diffusion ordinaire, c'est-à-dire aux quantités de chaleur par unité de masse d'un constituant, lorsque celui-ci est transporté par diffusion isotherme. Le problème de calculer σ se ramène donc à celui de calculer Q^* . Une théorie a été proposée par BEARMAN, KIRWOOD et FIXMAN [4]. Elle relie Q^* aux volumes molaires partiels, aux enthalpies molaires partielles de vaporisation et aux coefficients de self-diffusion des constituants.

LA COLONNE DE CLUSIUS ET DICKEL

I. - DESCRIPTION

La colonne inventée par CLUSIUS et DICKEL en 1938 consiste en un long tube vertical dans l'axe duquel est tendu un fil chauffé électriquement. Ce tube, qui peut être en connexion à sa base et à son sommet avec des réservoirs, contient le mélange que l'on veut séparer. Le fil chaud peut être remplacé par un cylindre chauffant et un courant d'eau assure le refroidissement de la paroi extérieure du tube.

Lorsque l'on chauffe le fil central il s'établit un gradient de température radial. Celui-ci a pour effet de provoquer une diffusion des molécules légères (en général) vers le fil chaud et d'établir ainsi un gradient de concentration radial. Ces molécules se trouvent entraînées dans le courant ascendant existant le long du fil chaud, tandis que les molécules lourdes gagnent le bas de la colonne le long de la paroi froide. Il s'établit ainsi un gradient de concentration longitudinal. La présence de ces deux courants de convection rend donc cumulatif l'effet de diffusion thermique tout le long de la colonne et c'est là que réside justement la découverte de CLUSIUS et DICKEL. Mais deux effets viennent détruire ce gradient de concentration longitudinal : d'une part, le remélange provoqué par les courants de convection et d'autre part la diffusion longitudinale ordinaire. La séparation maximale est donc atteinte lorsque ces différents effets se compensent. L'intérêt de la colonne est que cette séparation est beaucoup plus importante que celle obtenue par l'effet

élémentaire : CLUSIUS a réussi de cette manière à préparer des isotopes à un état de pureté dépassant 99,99 p.100. Dans la plupart des cas, c'est le constituant léger qui s'accumule en haut de la colonne.

II. - EQUATION DE TRANSPORT

Dans les paragraphes 2122 à 2126, nous supposons toujours que la colonne sépare un mélange gazeux binaire. Les problèmes spéciaux à un mélange liquide seront examinés dans le paragraphe 2127.

Il serait trop long d'établir l'équation de transport de la colonne ; nous renvoyons pour cela à la monographie classique de JONES et FURRY [5].

La colonne est supposée fermée à ses deux extrémités. Désignons par τ_1 et τ_2 les flux respectifs ascendant et descendant des molécules légères et lourdes. Suivant JONES, FURRY et ONSAGER, ils obéissent aux équations :

$$\tau_1 = H x_1 x_2 - (K_c + K_d) \frac{\partial x_1}{\partial z} \quad (3)$$

$$\tau_2 = H x_1 x_2 - (K_c + K_d) \frac{\partial x_2}{\partial z} \quad (4)$$

où l'axe des z est l'axe de la colonne compté positivement vers le haut. Les coefficients H , K_c et K_d sont des constantes sur la nature desquelles nous reviendrons sous peu.

Dans le cas général, les flux τ_1 et τ_2 ainsi que les fractions molaires ou concentrations x_1 et x_2 dépendent de z et du temps. Les différents effets entrant dans le fonctionnement de la colonne sont traduits directement dans les équations de transport (3) et (4). Le premier terme $H x_1 x_2$ représente le flux dû à la diffusion thermique. Les deux autres termes $K_c \frac{\partial x}{\partial z}$ et $K_d \frac{\partial x}{\partial z}$ correspondent respectivement aux mélanges dus aux courants de convection et à la diffusion longitudinale ordinaire.

L'établissement des équations (3) et (4) repose sur les hypothèses suivantes :

1) La distribution des températures dans la colonne est réglée par la conduction seule. C'est une hypothèse pratiquement vérifiée sauf peut être aux deux extrémités de la colonne.

2) Les courants de convection sont laminaires. Comme le nombre de REYNOLDS de la colonne a, dans les conditions ordinaires, une valeur bien inférieure à celle à laquelle une turbulence apparaît, c'est encore une hypothèse raisonnable.

3) Les coefficients de transport (viscosité, conductivité thermique, coefficient de diffusion) ainsi que la densité, sont indépendants de la composition. C'est une approximation justifiée dans le cas de mélanges isotopiques et en particulier, si l'un des constituants est à l'état de traces. D'ailleurs, la composition du mélange ne varie souvent pas beaucoup le long de la colonne.

4) Les flux τ_1 ou τ_2 , en tout point du tube, ne dépendent pas appréciablement des dérivées par rapport au temps de x_1 et $\frac{\partial x_1}{\partial z}$ (ou même de manière encore plus restrictive : les concentrations x_1 et x_2 ne dépendent pratiquement pas du temps en un point donné de la colonne).

Rigoureusement, ceci n'est vrai que lorsque l'état stationnaire est atteint. C'est pourquoi admettre cette hypothèse revient à supposer un état quasi-stationnaire. De toutes façons, ne pas l'admettre, n'introduit dans l'équation de transport qu'un terme supplémentaire de la forme

$$K_d \frac{\partial^2 x_1}{\partial z^2} \text{ , négligeable à moins d'un pour cent près. [6]}$$

Les coefficients H , K_c et K_d ont pour expression :

$$H = \left(\frac{2 \pi}{6!} \right) \left(\frac{\alpha \rho^2 g}{\eta} \right)_1 r_1^4 h \left(\frac{T_2}{T_1} ; \frac{r_1}{r_2} \right)$$

$$K_c = \left(\frac{2 \pi}{9!} \right) \left(\frac{\rho^3 g^2}{\eta^2 D} \right)_1 r_1^2 k_c \left(\frac{T_2}{T_1} ; \frac{r_1}{r_2} \right)$$

$$K_d = 2 \pi (\rho D)_1 r_1^2 k_d \left(\frac{T_2}{T_1} ; \frac{r_1}{r_2} \right)$$

où α est la constante de diffusion thermique, ρ la densité (exprimée en moles par cm^3), η la viscosité, D_{12} le coefficient de diffusion ordinaire entre les deux constituants, g l'accélération de la pesanteur et r_1 le rayon du tube extérieur. L'indice T_1 signifie que les quantités α , ρ , η et D_{12} sont évaluées à la température T_1 de la paroi extérieure. h , k_c et k_d sont des nombres appelés facteurs de forme. Leur valeur dépend des potentiels intermoléculaires représentant les interactions entre les différentes molécules du mélange. JONES et FURRY les ont calculés dans le cas d'un potentiel maxwellien et SRIVASTAVA dans le cas de sphères rigides sans forces attractives. Mc INTEER et REISFELD [7] les ont calculés dans le cas plus réaliste du potentiel 12-6 de LENNARD-JONES. Ce sont alors des fonctions de $\frac{k T_1}{\epsilon}$, $\frac{T_2}{T_1}$ et $\frac{r_1}{r_2}$ où ϵ est la profondeur du puits de potentiel. Les tables de valeurs sont trop longues pour être reproduites ici et on pourra les retrouver par la référence. [7]

Les équations de transport (3) et (4) ne tiennent pas compte des courants de convection parasites résultant d'asymétries locales de la colonne, de la géométrie des extrémités et de variations longitudinales de la température des parois. C'est pourquoi, il est nécessaire d'ajouter un terme de la forme $K_p \frac{\partial x}{\partial z}$ où la constante K_p est déterminée par l'expérience. (En général, elle se trouve être de l'ordre de $0,3 K_c$).

Pour simplifier l'exposé ultérieur, nous désignerons par x la concentration du constituant que l'on désire enrichir et la direction dans laquelle x augmentera sera la direction positive. L'extrémité correspondante de la colonne sera appelée l'extrémité positive, l'autre sera l'extrémité négative. La direction positive sera également la direction positive de l'axe des z . En posant :

$$K = K_c + K_d + K_p$$

les équations de transport (3) et (4) peuvent s'écrire sous la forme condensée :

$$T = H x (1 - x) - K \frac{\partial x}{\partial z} \quad (5)$$

où τ est le flux compté dans la direction positive du constituant que l'on veut enrichir.

III. - FONCTIONNEMENT DISCONTINU

Une première façon d'utiliser une colonne de diffusion thermique consiste à y enfermer le mélange à séparer et attendre que la concentration à l'extrémité positive ait atteint une valeur fixée ; à ce moment, on soutire la fraction enrichie. Un tel mode de fonctionnement est dit discontinu, on le répètera autant de fois qu'il sera nécessaire pour obtenir la quantité voulue de mélange enrichi. Les extrémités de la colonne peuvent être ou non en connexion avec des réservoirs. Mathématiquement, le fonctionnement discontinu est caractérisé par le fait que le flux total de gaz dans la colonne $\tau_1 - \tau_2$ est nul. Cette condition est déjà inscrite dans l'équation (5), laquelle caractérise donc un fonctionnement discontinu.

a) Facteur de séparation à l'équilibre.

Lorsque le régime stationnaire est atteint, τ est nul en tous points de la colonne et l'on a :

$$H x (1 - x) = K \frac{dx}{dz}$$

Cette équation différentielle a pour solution :

$$x(z) = \frac{1}{2} \left(1 - \operatorname{th} \frac{H}{2K} (z - z_0) \right)$$

où z_0 est déterminé par la condition que la quantité de constituant à enrichir est conservée.

Le facteur de séparation à l'équilibre de la colonne a pour expression :

$$q_e = \frac{\left(\frac{x}{1-x} \right)_{z=L}}{\left(\frac{x}{1-x} \right)_{z=0}} = e^{\frac{H}{K} L} = e^{\frac{L}{\lambda}} \quad (6)$$

où λ est la longueur caractéristique : c'est la longueur pour laquelle le facteur de séparation augmente d'un facteur e.

La relation (6) permet de calculer la hauteur de colonne nécessaire pour un facteur de séparation q_e si H et K sont fixés. Ceci signifie que la pression, les rayons de la colonne et le gradient de température ont été choisis.

b) Pression optimale

Puisque ρ est proportionnel à p et D_{12} proportionnel à $\frac{1}{p}$, $H_c K_c$ et K_d sont proportionnels à p^2 , p^4 et p^0 . Comme la constante K_p caractérise un phénomène de convection et par conséquent est aussi proportionnelle à p^4 , on peut donc écrire :

$$\ln q_e = \frac{HL}{K_c + K_d + K_p} = \frac{a p^2 L}{p^4 + b}$$

où :

$$a = \left(\frac{H}{K_c + K_p} \right) p^2 \quad \text{et} \quad b = \left(\frac{K_d}{K_c + K_p} \right) p^4$$

sont des grandeurs variant très peu avec la pression et que l'on peut traiter comme des constantes.

Le facteur de séparation à l'équilibre atteint son maximum pour $p = b^{1/4}$. C'est la pression optimale lorsque a et b sont fixés. La variation de q_e avec la pression constitue le test le

plus décisif de la théorie de la colonne. L'expérience la confirme amplement (voir la figure 1 représentant les mesures effectuées sur les isotopes de l'hydrogène).

Pour un rapport de température et un mélange donnés, la pression optimale dépend encore du rapport $\frac{r_1}{r_2}$. Il est donc possible de choisir ce dernier de façon à abaisser la pression optimale ce qui peut être intéressant lorsque la colonne est en verre.

c) Etude de la montée à l'équilibre.

L'étude de la montée à l'équilibre a été faite par BARDEEN [8] et par ABELSON, ROSEN et HOOVER [9]. Pour calculer le temps de montée à l'équilibre, la méthode usuelle consiste à combiner à l'équation de transport (5), l'équation de continuité :

$$n \frac{\partial x}{\partial t} = - \frac{\partial \tau}{\partial z}$$

où n est le nombre de moles de gaz par unité de longueur de la colonne. Ceci donne :

$$n \frac{\partial x}{\partial t} = - H \frac{\partial}{\partial z} (x(1-x)) + K \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} \quad (7)$$

Dans toute l'étude de la montée à l'équilibre, nous nous restreindrons au cas où la fraction molaire du constituant à enrichir est petite ($x \ll 1$). Le facteur de séparation s'écrit donc :

$$q = \frac{x(L,t)}{x(0,t)} = \frac{x_f}{x_i}$$

Il est commode d'introduire en plus les facteurs :

$$S_L = \frac{x_f}{x_0} \quad \text{et} \quad S_0 = \frac{x_i}{x_0}$$

où x_0 est la fraction molaire initiale de l'isotope à enrichir lorsqu'il est introduit dans la colonne.

a) Colonne munie d'un réservoir à l'extrémité négative et fermée à l'autre extrémité.

Lorsque la colonne est fermée aux deux extrémités, la fraction molaire d'un constituant ne peut s'élever à l'une d'elles qu'en diminuant à l'autre. On n'obtiendra donc, en régime stationnaire, qu'une fraction molaire $x_f = q_e x_i < q_e x_0$; cependant, si on branche l'extrémité négative de la colonne à un réservoir assez grand pour que la fraction molaire du constituant à enrichir y reste égale à x_0 , on obtient la fraction molaire maximale $q_e x_0$.

Dans la pratique, le réservoir a toujours un volume fini. Cependant, nous supposons d'abord qu'il est assez grand pour que l'on puisse le considérer comme un réservoir "infini". Les conditions aux limites qu'il faut alors associer à l'équation différentielle (7) sont :

$$x(0,t) = x_0 \quad \text{et} \quad \tau(L,t) = 0$$

En posant

$$Y = \frac{H}{K} z \quad \text{et} \quad X = \frac{nK}{H^2} t$$

la solution générale s'écrit (9) :

$$x = x_0 e^{\frac{H}{K} z} - 4 x_0 \exp\left(-\frac{H}{2K} z\right) (L-z) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \theta_n \sin 2 \theta_n}{2 \theta_n - \sin 2 \theta_n} \sin \frac{\theta_n z}{L} e^{-\frac{k_n t}{X}}$$

où θ_n est la n^{ième} racine - $\theta = 0$ étant exclu de l'équation :

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{2 \theta}{Y}$$

et où :

$$k_n = \frac{1}{4 \cos^2 \theta_n}$$

Pour les petites valeurs de $\frac{t}{X}$, le facteur de séparation a pour développement limité :

$$q = S_L = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{t}{X}} + \frac{1}{2} \frac{t}{X} + \frac{1}{6 \sqrt{\pi}} \left(\frac{t}{X}\right)^{3/2} + \dots \quad (8)$$

On voit donc qu'au départ, le facteur de séparation croît rapidement comme \sqrt{t} et est indépendant de L. En fait, l'expression de la fraction molaire en fonction de z montre que, pour les très petites valeurs de t, x ne diffère sensiblement de x_0 que dans le voisinage de l'extrémité positive.

Pour les grandes valeurs de t et dans l'hypothèse où X n'est pas très petit, le facteur de séparation approche sa valeur d'équilibre suivant la loi exponentielle simple :

$$(q - 1) = (q_e - 1) \left(1 - e^{-\frac{k_1 t}{X}}\right)$$

D'autre part, on montre que la quantité de constituant à enrichir initialement transportée dans la colonne est égale à :

$$N_i = H x_0 t$$

On peut donc espérer obtenir une valeur approchée du temps de montée à l'équilibre en écrivant que la quantité totale de constituant à enrichir transportée dans la colonne à l'équilibre est égale à N_i . Par suite :

$$V_r = \left[n x_0 \int_0^L e^{\frac{H}{K} z} dz - 1 \right] / H x_0$$

le calcul montre que l'on obtient ainsi l'ordre de grandeur de $\frac{X}{k_1}$.

Supposons maintenant que le réservoir ne soit plus "infini", mais contienne N_r moles de mélange. Posons :

$$\omega_r = \frac{n L}{N_r}$$

le développement limité de S_L reste le même que (8), mais S_0 qui était auparavant égal à l'unité, s'écrit maintenant :

$$S_0 = 1 - \frac{\omega_r}{Y} \frac{t}{X} + \frac{4}{3 \sqrt{\pi}} \frac{\omega_r^2}{Y^2} \left(\frac{t}{X}\right)^{3/2}$$

β) Colonne munie d'un réservoir "infini" à l'extrémité négative et d'un réservoir fini à l'extrémité positive

Dans la pratique, en plus d'un réservoir à l'extrémité négative, la colonne est souvent munie d'un autre réservoir à son extrémité positive, en particulier, si on envisage de la faire fonctionner de façon continue, dès qu'une certaine valeur du facteur de séparation est atteinte. Désignons par N_S le nombre de moles qu'il contient. Les conditions aux limites s'écrivent :

$$x(0, t) = x_0 \quad \text{et} \quad \tau(L, t)$$

La solution générale s'écrit :

$$\frac{x}{x_0} = e^{\frac{H}{K} z} - 4 \exp \frac{H}{2K} (z - L) : \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n \sin \frac{\theta_n z}{L} e^{-\frac{k_n t}{X}}}{(1 + \mu_n^2) \left(\frac{2\theta_n}{\omega_s} \sin \theta_n + \frac{\theta_n}{\sin \theta_n} - \cos \theta_n \right)}$$

où

$$\omega_s = \frac{nL}{N_S} \quad \mu_n = \frac{2\theta_n}{Y} \quad k_n = \frac{1}{4} (\mu_n^2 + 1)$$

θ_n étant la $n^{\text{ième}}$ racine de l'équation :

$$\text{tg } \theta = \frac{\theta}{\frac{Y}{2} + \frac{1}{\omega_s} \left(\theta^2 + \frac{Y^2}{4} \right)}$$

Pour les petites valeurs de $\frac{t}{X}$, le facteur de séparation a pour développement limité :

$$q = 1 + \frac{\omega_s t}{X Y} - \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{\omega_s^2}{Y^2} \left(\frac{t}{X} \right)^{3/2} + \dots \quad (9)$$

On notera que le terme linéaire a pour coefficient : $\frac{H}{N_S}$

La solution du cas général où les deux réservoirs sont finis pourra être trouvée par la référence [9]

γ) Colonne fermée aux deux extrémités

Bien que la colonne soit rarement utilisée sans réservoir, ce cas garde cependant son intérêt parce que le temps de montée à l'équilibre est beaucoup plus court que dans tous les autres cas. Les conditions aux limites sont :

$$\tau(0, t) = \tau(L, t) = 0$$

et la solution générale s'écrit [9] :

$$\frac{x}{x_0} = \frac{Y e^{\frac{H}{K} z}}{e^Y - 1} + 16 \pi Y e^{\frac{H}{2K} z} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^n e^{-Y/2}) (n Y \sin \frac{n \pi z}{L} + 2 n^2 \pi \cos \frac{n \pi z}{L})}{(Y^2 + 4 n^2 \pi^2)^2} \cdot A \cdot e^{-\dots}$$

où :

$$A = - \left(\frac{n^2 \pi^2}{Y^2} + \frac{1}{4} \right) \frac{t}{X}$$

Il lui correspond les développements limités :

$$S_L = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{t}{X} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \left(\frac{t}{X} \right) + \frac{1}{6\sqrt{\pi}} \left(\frac{t}{X} \right)^{3/2} + \dots$$

$$S_0 = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{t}{X} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \left(\frac{t}{X} \right) - \frac{1}{6\sqrt{\pi}} \left(\frac{t}{X} \right)^{3/2} + \dots$$

$$q = 1 + \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{t}{X} \right)^{1/2} + \dots$$

En comparant cette expression de q à celle où la colonne est munie d'un réservoir infini, on voit que le coefficient de $\left(\frac{t}{X}\right)^{1/2}$ a doublé, ce qui correspond bien au fait que la colonne complètement fermée monte plus vite à l'équilibre que la colonne munie de réservoirs.

IV. - FONCTIONNEMENT CONTINU

On peut faire fonctionner une colonne de diffusion thermique de la façon suivante. Tout d'abord, après avoir introduit le mélange dans la colonne, on attend comme précédemment que la concentration à l'extrémité positive ait atteint la valeur souhaitée. A ce moment, on commence d'une part à alimenter la colonne en gaz frais et d'autre part à soutirer les fractions enrichie et appauvrie du mélange : la colonne fonctionne alors de façon continue.

En fonctionnement continu, il est nécessaire d'adjoindre à la colonne d'enrichissement une colonne d'appauvrissement. Le rôle de cette dernière est double. D'une part, elle maintient à l'extrémité négative de la colonne d'enrichissement une fraction molaire du constituant à enrichir égale à x_0 ("point neutre") et d'autre part, pour une production déterminée, elle permet une économie en mélange d'alimentation.

La figure 2 en indique le principe de fonctionnement. Les soutirages de vitesses σ_a et σ (exprimés en moles/sec) sont effectués respectivement aux extrémités négatives de la colonne d'appauvrissement et positive de la colonne d'enrichissement ; les fractions molaires y sont x_a et x_f . Si on désigne par x_0 la fraction molaire en isotope à enrichir du mélange d'alimentation, la conservation de matière exige qu'en régime permanent, l'on ait :

$$(\sigma + \sigma_a) x_0 = \sigma x_f + \sigma_a x_a$$

Cette relation permet, x_f , x_a , x_0 étant donnés, de calculer σ_a pour que la fraction molaire x_i à l'extrémité négative de la colonne d'enrichissement soit égale à x_0 .

L'intérêt de la colonne d'appauvrissement apparaît quand on compare la production σx_f à l'alimentation $(\sigma + \sigma_a) x_0$. Comme l'on a :

$$\frac{\sigma x_f}{(\sigma + \sigma_a) x_0} = \frac{\sigma x_f}{\sigma x_f + \sigma_a x_a}$$

pour une alimentation $(\sigma + \sigma_a) x_0$ et une production σx_f , ce rapport est d'autant plus grand que x_a est plus petit.

En fonctionnement continu, l'équation de transport de la colonne s'écrit :

$$\tau = H x (1 - x) + \sigma x - K \frac{dx}{dz} \quad (10)$$

H et K ont les mêmes définitions qu'en fonctionnement discontinu. (En fait les expressions de H et K contiennent de nouveaux termes dépendant de σ mais ceux-ci sont généralement négligeables). Lorsque le régime stationnaire est atteint, τ devient une constante indépendante de z et du temps et est égal à :

$$\tau = \sigma x_f$$

et l'équation (10) devient :
$$H [x(1-x) - v(x_f - x)] = K \frac{dx}{dz}$$

où :

$$v = \frac{G}{H}$$

avec les conditions aux limites :

$$x(0) = x_1 \quad \text{et} \quad x(L) = x_f$$

En posant

$$\beta = \sqrt{(1+v)^2 - 4v x_f}$$

la solution générale s'écrit :

$$\frac{x}{x_f} = \frac{(\beta + v - 1) \exp \beta \frac{H}{K} (L - z) + \beta - v + 1}{(\beta + v + 1 - 2 x_f) \exp \beta \frac{H}{K} (L - z) + \beta - v - 1 + 2 x_f}$$

et le facteur de séparation a pour expression :

$$q = \frac{(\beta + v + 1) e^{\beta Y} + \beta - v - 1}{(\beta + v - 1) e^{\beta Y} + \beta - v + 1}$$

Si x est $\ll 1$, les formules précédentes se simplifient :

$$\frac{x}{x_f} = \frac{v + e^{\frac{H}{K} (1+v)(z-L)}}{1+v}$$

V. - CASCADES

Considérons maintenant le cas d'une cascade de N colonnes réparties sur une pyramide de m étages, chaque étage comportant n_k colonnes en parallèle ($k = 1, 2, \dots, m$). Si m et n_k sont assez grands, il est possible de calculer avec une bonne approximation les caractéristiques d'une pyramide en l'assimilant à une colonne unique de section variable c'est-à-dire à une pyramide continue. [9]

a) Equation de transport.

Pour simplifier, nous supposons toutes les colonnes de la pyramide identiques. Soient H_1 et K_1 leurs constantes communes. Si $n(z)$ est le nombre de colonnes en parallèle au niveau z , les constantes de la colonne unique équivalente sont :

$$H(z) = n H_1 \quad \text{et} \quad K(z) = n K_1$$

et l'équation de transport de la pyramide s'écrit encore :

$$T = H x (1 - x) + G x - K \frac{\partial x}{\partial z}$$

Cette équation avait été établie dans le cas d'une colonne unique pour laquelle H et K sont des constantes, mais si n est une fonction de z qui varie assez lentement, on peut admettre qu'elle est encore valable.

En régime continu, T est constant et relié à la fraction molaire x_F du constituant à enrichir au sommet de la pyramide par la relation :

$$T = G x_F$$

et l'équation de transport donne :

$$K \frac{dx}{dz} - H [x(1-x) - v(x_F - x)] \quad (11)$$

où :

$$v(z) = \frac{G}{H} = \frac{G}{n H_1}$$

b) Optimisation du nombre total de colonnes

Optimiser une pyramide continue consiste à chercher la fonction $n(z)$ pour laquelle avec une fraction molaire initiale x_0 , une fraction finale x_F est obtenue à la vitesse G avec le plus petit nombre possible de colonnes. Si L_1 est la longueur d'une colonne unique, le nombre total de colonnes N dans la pyramide est :

$$N = \frac{K_1}{L_1} \int_{x_0}^{x_F} \frac{n^2 dx}{H_1 n x (1-x) - G(x_F - x)}$$

La fonction $n(z)$ qui rend N minimal est :

$$n = \frac{2G(x_F - x)}{H_1 x(1-x)}$$

d'où

$$v = \frac{x(1-x)}{2(x_F - x)}$$

Par suite, l'équation (11) s'écrit :

$$\frac{dx}{dz} = \frac{H}{2K} x(1-x)$$

Ce qui donne :

$$q(z) = \left(\frac{x}{1-x} \right) \Big/ \left(\frac{x}{1-x} \right)_0 = e^{\frac{H}{2K} z} \quad (12)$$

En particulier, le facteur de séparation à l'équilibre total de la pyramide a pour expression :

$$q_{eF} = \left(\frac{x}{1-x} \right)_{z=L} \Big/ \left(\frac{x}{1-x} \right)_{z=0} = e^{\frac{H}{2K} L}$$

Or, sans soutirage, le facteur de séparation à l'équilibre serait :

$$q_e = e^{\frac{H}{K} L}$$

On parvient donc à la conclusion suivante : la cascade optimale est celle pour laquelle :

$$q_{eF} = \sqrt{q_e}$$

C'est la règle dite de "2lnq" pour la quantité Y . Elle est valable pour la pyramide entière, comme pour chacun de ses étages. Notons que l'on parvient à la même réponse pour une autre définition de la cascade optimale, à savoir, de la cascade fournissant un matériau de fraction molaire x_F maximal, N et x_0 étant donnés.

c) Structure de la cascade

Revenons à la pyramide réelle contenant m étages ($L = m L_1$). Soient x_k et q_k les valeurs de x et q au $k^{\text{ième}}$ étage, l'équation (12) donne immédiatement :

$$q_k = e^{\frac{H}{K} \frac{k}{2} L_1}$$

et :

$$x_k = \frac{x_0 q_k}{1 + x_0 (q_k - 1)}$$

Au sommet de la pyramide: $\frac{H}{x_0 e^{\frac{H}{2K} L}}$

$$x_F = x_m = \frac{\frac{H}{x_0 e^{\frac{H}{2K} L}}}{1 + x_0 (e^{\frac{H}{2K} L} - 1)}$$

Le nombre total de colonnes a pour expression :

$$N = \frac{4 \sigma}{H_1 Y_1} \left[(1 - x_F) (q_{eF} - 1 - \ln q_{eF}) + x_F \left(\frac{1}{q_{eF}} - 1 + \ln q_{eF} \right) \right]$$

Quant au nombre de colonnes n_k dans le $k^{\text{ième}}$ étage, il a pour expression :

$$n_k = \frac{2 \sigma}{H_1} \left[x_F \left(1 + \frac{2(1 - x_k)}{x_k \frac{H}{K} L_1} \left(e^{\frac{H}{2K} L_1} - 1 \right) \right) - (1 - x_F) \left[1 + \frac{2 x_k}{(1 - x_k) \frac{H}{K} L_1} \left(1 - e^{-\frac{H}{2K} L_1} \right) \right] \right]$$

d) Temps de montée à l'équilibre

Soit U le nombre de moles de constituant à enrichir dans la cascade en régime permanent et U_0 le nombre initial. On peut définir le temps de montée à l'équilibre par :

$$t_r = \frac{U - U_0}{\sigma(x_F - x_0)}$$

c'est-à-dire, par le temps que met la colonne pour amasser l'excédent du constituant à enrichir ($U - U_0$).

Il a pour expression :

$$t_r = \frac{4 n K_1}{H_1^2} \left(\frac{x_F - 2 x_0 x_F + x_0}{x_F - x_0} \ln q_{eF} - 2 \right)$$

VI. - SYSTEME GAZEUX A PLUSIEURS CONSTITUANTS ET UTILISATION D'UN GAZ AUXILIAIRE.

Dans le cas d'un mélange binaire, il s'établit pour chaque constituant un gradient de concentration longitudinal dont le profil a été calculé au paragraphe 2123 c. L'existence d'une zone importante de mélange fait qu'il est impossible, à l'aide d'une seule colonne, de séparer de façon quasi complète les constituants d'un mélange binaire. Un artifice dû à CLUSIUS permet cependant

d'y parvenir. Il repose sur une propriété du fonctionnement de la colonne de diffusion thermique avec un mélange gazeux de plusieurs espèces isotopiques : la séparation relative de deux constituants à l'équilibre est indépendante de tous les autres. C'est le "théorème des séparations indépendantes".

Suivant SCHUMACHER [10], il s'exprime de la façon suivante. En régime stationnaire, les fractions moléculaires des différents constituants obéissent aux équations différentielles simultanées :

$$\frac{dx_j}{dl} = -x_j \sum_{k=1}^{r-1} f_{jk} x_k$$

où l est égal à z/λ , λ étant la longueur caractéristique de la colonne (cf 2123 a). On en tire :

$$\frac{d \frac{x_j}{x_k}}{dl} = \frac{x_j}{x_k} \left[\sum_{m=1}^{r-1} f_{mi} x_i - \sum_{m=1}^{r-1} f_{mj} x_j \right] \quad (13)$$

Nous nous bornerons au cas simple où les constantes de diffusion thermique entre les deux constituants j et k sont de la forme :

$$a_{jk} = A \frac{m_j - m_k}{m_j + m_k} \quad (14)$$

A étant une constante indépendante de j et k . Dans ce cas

$$f_{jk} = m_j - m_k$$

et on déduit de la relation (13)

$$\frac{d \frac{x_j}{x_k}}{dl} = - \frac{x_j}{x_k} f_{jk}$$

d'où :

$$\frac{x_j}{x_k} = \left(\frac{x_j}{x_k} \right)_0 e^{-f_{jk} l} \quad (15)$$

Cette équation est le "théorème des séparations indépendantes".

Pour calculer la répartition des fractions molaires en régime stationnaire, choisissons le constituant r comme constituant de référence : nous supposons que c'est celui qui s'enrichit le plus dans la direction des z croissants.

En posant :

$$f_j = |m_j - m_r|$$

On tire de l'équation (15)

$$x_j = \frac{\left(\frac{x_j}{x_r} \right)_0 e^{-f_j l}}{\sum_{j=1}^r \left(\frac{x_j}{x_r} \right)_0 e^{-f_j l}}$$

Sur la base du "théorème des séparations indépendantes", on peut ajouter à un mélange binaire un gaz auxiliaire 3 de masse intermédiaire. Ce ne sera pas un isotope de façon qu'on puisse le séparer complètement des deux autres par voie chimique, mais il devra se comporter comme tel pour satisfaire à l'équation (14). La présence de ce troisième gaz ne modifiera pas le rapport $\frac{x_1}{x_2}$, mais si 3 est en quantité suffisante, $\frac{x_1}{x_3}$ et $\frac{x_2}{x_3}$ seront petits au centre de la colonne de sorte que les constituants 1 et 2 se trouveront repoussés aux deux extrémités de la colonne et par là-même séparés l'un de l'autre. Les soutirages effectués aux deux extrémités de la colonne donneront donc des mélanges ne contenant pratiquement que des constituants 1 et 3 et 2 et 3 dont on extrait finalement 3 par voie chimique.

La même méthode peut être généralisée à la séparation quasi-complète de mélanges contenant plus de deux isotopes et permet en particulier de séparer l'isotope moyen. Ainsi l'Argon naturel contient 0,337 p. 100 de l'isotope 36, 0,063 p. 100 d'isotope 38 et 99,60 p. 100 d'isotope 40. En utilisant comme gaz auxiliaire un mélange de DCl et HCl, CLUSIUS a pu obtenir ^{36}A à 99,991 p. 100 et ^{38}A à 99

Il existe une autre application importante du gaz auxiliaire. Elle consiste à faire rétrograder la dissociation sur le fil chaud de molécules à enrichir par addition d'un gaz auxiliaire. Ainsi l'addition de 3 p. 100 d' H_2 stabilise assez HBr pour que l'on puisse obtenir à l'aide d'une colonne de 13 m munie d'un fil chaud porté à 1 000°C des isotopes ^{79}Br et ^{81}Br à des puretés respectives de 63,8 p. 100 et 84,5 p. 100.

VII. - SYSTEMES LIQUIDES

La structure des équations décrivant le fonctionnement de la colonne avec un mélange gazeux subsiste dans le cas d'un mélange liquide ; mais les constantes caractéristiques ont des expressions complètement différentes. En effet, la colonne destinée à séparer un mélange liquide diffère par le fait que l'espace annulaire est beaucoup plus petit : la différence des rayons intérieur et extérieur est de l'ordre de quelques 1/10 de mm ; par suite, on peut la traiter comme deux plans parallèles. D'autre part, une hypothèse à la base du traitement en phase gazeuse consiste à supposer que la densité est indépendante de la composition. En phase liquide, les volumes molaires partiels peuvent être assez différents pour que cette hypothèse cesse d'être justifiée.

1) En conséquence, l'équation de transport en fonctionnement continu est toujours :

$$\tau = H x (1 - x) - K \frac{\partial x}{\partial z} + \sigma x$$

mais H et K ont des expressions différentes. On peut les calculer à des degrés d'approximation divers.

Dans une première méthode, on utilise certaines hypothèses simplificatrices. La colonne est assimilée à deux plateaux parallèles de hauteur h (suivant l'axe des Z), de largeur b (suivant l'axe des Y) et distants de a (suivant l'axe des X). En général, entre les deux plateaux, la différence de température n'est pas très grande et la concentration varie très peu. Avec TYRRELL [11] on peut donc faire les hypothèses suivantes :

1) La viscosité η , le coefficient le SORET σ et le coefficient de diffusion D sont indépendants de la température et de la composition.

2) Le coefficient de dilatation thermique $\beta = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$ est constant et la densité est une fonction linéaire de x_1 et x_2 .

Les grandeurs H, K_c et K_d ont alors pour expression :

$$H = - \frac{\sigma (\Delta T) \rho g b a^3}{6! \eta} \frac{d\rho}{d\zeta}$$

$$K_c = \frac{1}{9!} \left(\frac{g}{\eta} \frac{d\rho}{d\zeta} \right)^2 \frac{a^7 b}{D} \rho$$

$$K_d = \rho D a b$$

où $\zeta = \frac{x}{a}$, ΔT est la différence de température entre les deux tubes, g l'accélération de la pesanteur et

$$\frac{d\rho}{d\zeta} = -\beta \rho \Delta T - \sigma \Delta T x (1-x) \frac{\partial \rho}{\partial \zeta}$$

Si on peut négliger le deuxième terme du membre de droite, H et K s'écrivent encore :

$$H = \frac{\sigma (\Delta T)^2 \rho^2 g \beta b a^3}{6! \eta}$$

$$K = \frac{1}{9!} \left(\frac{g \beta \rho}{\eta} \right)^2 \frac{a^7 b}{D} (\Delta T)^2 \rho$$

Une méthode plus raffinée toute récente due à HORNE et BEARMAN [12] traite la colonne comme deux tubes concentriques, tient compte du fait que ρ , β , η , D et σ dépendent de la température comme de la composition.

Les grandeurs H et K ont maintenant pour expression :

$$H = - \left(\frac{4\pi}{6!} \right) (2sr_0)^4 s g \left(\frac{\rho^2}{\eta} \right)_0 \sigma_0 p_1 \left(\frac{\Delta T}{2s} \right) (1 + R_H)$$

$$K = \left(\frac{4\pi}{9!} \right) (2sr_0)^8 s g^2 \left(\frac{\rho^3}{\eta^2 D} \right)_0 p_1^2 (1 + R_K)$$

où

$$2s = \ln \frac{r_2}{r_1} \quad r_0 = \sqrt{r_1 r_2}$$

$$p_1 = -\beta_0 \left(\frac{\Delta T}{2s} \right) [1 + f(1 + R_f)]$$

$$f = \frac{5}{16} \left[\frac{(\bar{V}_2 - \bar{V}_1)}{\beta \bar{V}} \right]_0 (\sigma x_1 x_2)_0$$

L'indice 0 indique qu'il s'agit de valeurs prises au rayon r_0 ; R_H , R_K et R_f sont des termes correctifs généralement négligeables. \bar{V}_1 et \bar{V}_2 sont les volumes molaires partiels des constituants 1 et 2 et \bar{V} le volume molaire du mélange. f représente directement l'effet de la composition sur la densité.

II) Avec ces valeurs de H et K, on peut encore par les équations établies en phase gazeuse

calculer le facteur de séparation et étudier la montée à l'équilibre. On notera que toute autre grandeur étant fixée, dans le cadre de la théorie simplifiée, le facteur de séparation est de la forme

$$q = C_1 a^2 L / C_2 a^6 + C_3$$

Il existe donc une valeur optimale de a égale à $7,52 \left(\frac{D\eta}{\beta \rho g \Delta T} \right)^{1/3}$ suivant

DE GROOT [13]. Notons qu'elle ne dépend pas de σ et peut donc être utilisée lorsque σ est inconnue.

L'effet de la température ou de la pression dépend essentiellement du comportement des différentes grandeurs ρ , σ , D , η , β et peut difficilement être discuté en toute généralité.

MESURE DE LA CONSTANCE DE DIFFUSION THERMIQUE

I. - METHODES DE MESURE EN PHASE GAZEUSE

a) Méthode des deux réservoirs

La façon la plus directe de mesurer la constante de diffusion thermique est d'employer le dispositif élémentaire constitué de deux réservoirs entre lesquels on établit un gradient de température (voir figure 3).

Les deux réservoirs sont placés l'un au dessus de l'autre et le réservoir le plus élevé est celui où la température est aussi la plus élevée, ceci afin d'éviter les courants de convection. Si on garde une des deux températures fixe, par exemple T , on peut construire la courbe qui représente les variations de $\ln q$ lorsque $\ln \frac{T'}{T}$ varie. Suivant la relation (2), la constante α à la température T' est la pente de la tangente à cette courbe au point correspondant (voir figure 4)

$$\alpha = \lim_{T' \rightarrow T} \frac{d \ln q}{d \ln \frac{T'}{T}}$$

b) Méthode du séparateur oscillant

Il est possible d'affiner cette méthode de mesure à l'aide du séparateur oscillant (Trennschaukel) de CLUSIUS et HUBER [15]. Le principe de cet appareil est illustré par la figure 5. Il consiste en plusieurs tubes montés en série et dont les extrémités sont maintenues à deux températures différentes T' et T ($T' > T$). L'extrémité froide d'un tube est reliée à l'extrémité chaude du tube suivant par un capillaire. L'extrémité froide du premier tube et l'extrémité chaude du dernier sont reliées aux deux chambres de compression d'une pompe alternative. Le mouvement de va et vient de cette pompe entraîne un mouvement de va et vient du gaz contenu dans les capillaires, lequel égalise les concentrations entre les extrémités supérieure et inférieure de deux tubes consécutifs. Si l'on pompe assez longtemps pour réaliser une égalité parfaite des concentrations, l'état stationnaire était d'autre part atteint dans chaque tube, on obtient pour l'appareillage un facteur de séparation total qui est exactement le produit des facteurs de séparation de chaque tube, c'est-à-dire que l'on peut écrire, dans le cas où α est indépendant de la température:

$$\left(\frac{x}{1-x} \right)_1 / \left(\frac{x}{1-x} \right)_n = \left(\frac{T'}{T} \right)^{n \alpha}$$

où x_n est la fraction molaire à la partie supérieure du $n^{\text{ième}}$ tube.

L'intérêt du séparateur oscillant est de réaliser une séparation appréciable tout en utilisant une petite différence de température : il est donc approprié au cas où α dépend fortement de la température.

En fait l'égalisation des concentrations n'est jamais strictement atteinte car le temps de pompage est nécessairement fini. De plus si l'on pompe lentement, il se produit une rétrodiffusion dans les capillaires et si l'on pompe trop vite, l'état stationnaire de chaque tube s'en trouve perturbé. Cependant l'erreur commise n'est pas supérieure à quelques p. 100.

c) Méthode du rapport des facteurs de séparation d'une colonne

Nous avons vu au paragraphe 2123 b que le facteur de séparation à l'équilibre atteint son maximum pour :

$$p_{\max} = b^{1/4}$$

Ce maximum a pour valeur :

$$(\ln q_e)_{\max} = \frac{aL}{2\sqrt{b}} = \frac{HL}{2\sqrt{K_c K_d}}$$

Or les expressions de H , K_c et K_d montrent que le rapport $H / \sqrt{K_c K_d}$ est de la forme :

$$\frac{H}{\sqrt{K_c K_d}} = \alpha \phi$$

où ϕ est une fonction des rayons de la colonne, des températures chaude et froide et des potentiels de forces intermoléculaires.

Pour deux mélanges d'un gaz 1 avec des gaz 2 et 3, on peut écrire :

$$\frac{(\ln q_e)_{\max 3-1}}{(\ln q_e)_{\max 2-1}} = \frac{\alpha_{3-1}}{\alpha_{2-1}} \frac{\phi_{3-1}}{\phi_{2-1}} \quad (16)$$

Si les constituants 2 et 3 sont des isotopes dans le constituant 1 et si nous opérons dans des conditions identiques de température, on peut égaler $\frac{\phi_{3-1}}{\phi_{2-1}}$ à l'unité sans introduire d'erreur importante. De cette mesure, on peut déduire l'une des deux constantes de diffusion thermique si on connaît l'autre.

On peut également mesurer le rapport des facteurs de séparation à l'équilibre à une pression quelconque ; on en déduit le rapport des constantes de diffusion thermique à condition de corriger l'expression (16) de manière adéquate. [16]

d) Méthode du facteur de séparation initial d'une colonne

Nous avons vu au paragraphe 2123 c β que le facteur de séparation d'une colonne munie d'un réservoir "infini" à son extrémité négative et d'un réservoir fini à l'autre extrémité (voir équation 9) augmentait initialement suivant la loi :

$$(q-1) = \frac{H}{N_S T} + \dots$$

Or H a pour expression :

$$H = \left(\frac{2\pi}{6!} \right) \frac{\alpha \rho^2 g}{\eta} r_1^4 h$$

La pente de la droite représentative permet donc de mesurer directement H. Si 2 mélanges 1-3 et 2-3 sont tels que ρ et η soient pratiquement identiques (1 et 2 sont par exemple des isotopes à l'état de traces), on a :

$$\frac{(q-1)_{1-3}}{(q-1)_{2-3}} = \frac{\alpha_{13}}{\alpha_{23}}$$

Si on connaît l'une des deux constantes de diffusion thermique, cette méthode permet de mesurer l'autre.

II. - METHODES DE MESURE EN PHASE LIQUIDE

a) Méthode de l'effet SORET pur

Par effet SORET pur, on entend l'effet élémentaire de diffusion thermique en l'absence de tout courant de convection. Le principe de mesure du coefficient de SORET est le même que celui de la constante de diffusion thermique par la méthode des deux réservoirs, mais sa réalisation expérimentale exige des précautions spéciales pour éviter tout effet de remélange.

L'appareil de mesure consiste en deux plateaux horizontaux entre lesquels est enfermé le liquide, le plateau supérieur étant le plus chaud. Pour suivre l'établissement du gradient de concentration, il est nécessaire d'utiliser une méthode qui ne perturbe pas le phénomène. On choisit généralement une méthode optique. Ainsi, on peut suivre la variation de l'indice de réfraction aux différents niveaux de la cellule. Une autre méthode due à Longworth consiste à diviser la cellule précédente en deux parties, l'une contient la solution étudiée et l'autre le solvant pur. La différence des indices de réfraction entre les deux compartiments est suivie à l'aide d'un interféromètre RAYLEIGH. On calcule le coefficient de SORET par la relation :

$$\ln (J_{\zeta, \infty} - J_{\zeta, t}) k = \ln \frac{8 \theta \Delta T x_0 (1 - x_0) \cos \pi \zeta}{r^2} \frac{t}{\theta}$$

où $\zeta = \frac{z}{e}$, e étant la hauteur de la cellule, $J_{\zeta, t}$ est le nombre de franges d'interférences entre les plans ζ et $1 - \zeta$ observés au temps t, k un facteur optique, x_0 la fraction molaire initiale du soluté et θ défini par :

$$\theta = \frac{e^2}{r^2 D}$$

est le temps de montée à l'équilibre. On peut estimer que l'équilibre est atteint lorsque $t = 5 \theta$

b) Méthodes thermogravitationnelles

1) Une première méthode utilise un appareillage consistant en deux plaques métalliques parallèles munies de réservoirs aux extrémités et éventuellement inclinées.

Le principe est alors identique à celui du facteur de séparation initial en phase gazeuse. On mesure la pente initiale de la courbe représentant $(q-1)$ en fonction du temps ; mais cette fois, on peut atteindre directement le coefficient de SORET par la relation :

$$\frac{H}{N_S} = \frac{\sigma \rho N_S \beta \rho g (\Delta T)^2 b a^3}{6 \eta}$$

Il est nécessaire que le temps de montée à l'équilibre soit long, ce qui exige que N_S soit grand et a , b et ΔT petits.

2) Cependant HORNE et BEARMAN [12] préfèrent employer une colonne cylindrique munie de deux réservoirs. L'intérêt est qu'il est plus facile de tourner des cylindres réguliers que de réaliser des surfaces vraiment planes. Dans ce cas, le coefficient de SORET est défini par l'équation :

$$\sigma = \frac{A B \beta}{x_1 x_2} \frac{\Delta x_1}{1 - F}$$

où

$$F = \frac{5}{16} A B \left(\frac{(\bar{v}_2 - \bar{v}_1)}{\bar{v}} \right) \Delta x_1$$

$$\Delta x_1 = x_{1R} - x_{10}$$

$$B = \frac{\rho}{\eta D}$$

$$A = \frac{2g(2sr_0)^4}{21.4 \eta h}$$

h est la hauteur de la colonne ; le constituant 1 est celui qui se concentre à la paroi chaude dans l'effet élémentaire ; x_{10} est sa fraction molaire initiale et x_{1R} sa fraction molaire à l'équilibre dans le réservoir supérieur. La signification des autres symboles se trouve au paragraphe 2127. F représente directement l'effet éventuel de la composition sur la densité. Sa contribution à la valeur de σ peut-être aussi élevée que 25 p. 100 dans un système tel que ($CCl_4 - C_6H_{12}$).

APPLICATIONS

La plus importante des applications de la diffusion thermique en phase gazeuse est la séparation des isotopes. Dans le tableau IV, on trouvera un ensemble de résultats expérimentaux concernant les mélanges isotopiques et aussi non isotopiques. CLUSIUS et ses collaborateurs ont poursuivi avec succès le développement de cette méthode de séparation dans de nombreux cas. La figure (6) montre l'appareillage qui leur a permis d'enrichir le Néon en ^{21}Ne jusqu'à une pureté de 99,6 p. 100 avec 0,2 p. 100 de ^{22}Ne et 0,2 p. 100 de ^{20}Ne .

Il comporte dix colonnes à fil chaud dont les huit colonnes principales (T_1 à T_8) ont un rayon r_1 de 6,05 mm et une longueur effective de 2,85 m ; le fil en platine-iridium (80 p. 100 Pt à 20 p. 100 Ir) a un rayon r_2 de 0,2 mm et est chauffé à 400°C. Le transfert du gaz d'une colonne à l'autre peut se faire à l'aide de thermosiphons. Dans ce cas, il est nécessaire de relier les colonnes par des tubes d'un rayon de l'ordre de 2 mm. Une originalité de l'appareillage de CLUSIUS est d'effectuer ce transfert en chauffant et en laissant refroidir alternativement deux réservoirs S_1 et S_2 . Les colonnes sont alors reliées entre elles par des tubes de 1 mm de rayon. L'avantage de cette méthode est double. D'une part, le volume mort des tubes de connexion est beaucoup plus petit et d'autre part, la puissance électrique nécessaire au chauffage des réservoirs

S_1 et S_2 est bien inférieure à celle qu'exige le chauffage des thermosiphons. Le gaz venant des ampoules V_1 , V_2 et V_3 est introduit dans les colonnes T_3 et T_4 ; ainsi les colonnes T_1 , T_2 , T_3 sont des colonnes d'appauvrissement. Avec le même appareillage, CLUSIUS et BUHLER (18) ont enrichi le méthane en $^{13}\text{CH}_4$ jusqu'à une pureté de 99,998 p. 100 en partant d'un mélange de teneur comprise entre 55 et 70 p. 100 en $^{13}\text{CH}_4$. Ils obtiennent une production de quelques litres de $^{13}\text{CH}_4$ au bas de la colonne T_3 . Au sommet de T_1 , on peut récupérer $^{13}\text{CH}_4$ qui a une teneur de 3 p. 100.

Avec un dispositif analogue, on a pu enrichir entre autres ^{15}N , ^{18}O , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{36}Ar , ^{84}Kr , ^{86}Kr , ^{136}Xe , ^3He (voir tableau IV)

Une autre application importante est l'enrichissement en ^{14}C permettant de dater avec précision des vestiges archéologiques jusqu'à des âges de 40.000 ans. L'intérêt de la diffusion thermique est de multiplier par un facteur connu, la teneur initiale en ^{14}C des mélanges naturels pour permettre leur dosage.

Enfin la diffusion thermique en phase liquide a des applications importantes. Ainsi, elle a permis de séparer des mélanges de liquides organiques comme le n-hexadécane et le méthyl-naphthalène [19]. Pour séparer certains sous-produits du pétrole, on utilise parfois la diffusion thermique en phase liquide.

Pendant la dernière guerre, une usine comportant 2142 colonnes fonctionnait à Oak Ridge [9] (U. S. A.). Les colonnes hautes de 15 m environ étaient faites de trois tubes concentriques. Entre un tube interne chaud en nickel et un tube en cuivre distant de 0,025 cm se trouvait l'hexafluorure d'uranium liquide. Un courant d'eau réfrigérant circulait entre le tube de cuivre et un tube externe en fer. La température froide était de 65°C, la température chaude était comprise entre 200 et 300°C. Le facteur de séparation des colonnes pouvait atteindre des valeurs aussi élevées que 2,5. L'uranium enrichi était ensuite introduit dans des séparateurs électromagnétiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS et R. B. BIRD
Molecular theory of gases and liquids
John Wiley and Sons (1954).
- [2] S. C. SAXENA et P. A. PARDESHI - Ind. J. Phys. (1962) 36, 13
- [3] L. WALDMANN Handbuch der Physik Vol XII
Thermodynamik der Gase, 295 - Springer Berlin (1958)
- [4] R. J. BEARMAN, J. G. KIRKWOOD et M. FIXMAN
"Advances in chemical Physics" (1958) Vol 1 p. 1 - Interscience Publishers
Inc. New-York
- [5] R. C. JONES et W. H. FURRY. Rev. Mod. Phys. (1946) 18, 153
- [6] J. BARDEEN Phys. Rev. (1940) 58, 94
S. C. SAXENA et S. RAMAN Rev. Mod. Phys. (1962) 34 2, 252
- [7] B. B. Mc INTEER et M. J. REISFELD J. Chem. Phys. (1960) 33, 570
B. B. Mc INTEER et M. J. REISFELD Los. Alamos Scientific Laboratory
Rept. Lams 2517. February 1961.
- [8] J. BARDEEN Phys. Rev. (1940) 57, 35
- [9] P. H. ABELSON, N. ROSEN et J. I. HOOVER. "Liquid Thermal Diffusion"
National Nuclear Energy Series, Division 9, Vol 1 (1948).
- [10] E. SCHUMACHER . Helvetica Chimica Acta (1953) 36, 949
- [11] H. J. V. TYRRELL. Diffusion and Heat Flows in liquids. London Butter-
worths (1961).
- [12] F. H. HORNE et R. J. BEARMAN. J. Chem. Phys (1962) 37 12, 2842
- [13] S. R. DE GROOT. L'effet SORET. Diffusion thermique dans les phases
condensées.
Nord-Hollandsche uitgevers maatschappij (Amsterdam) (1945).
- [14] K. E. GREW, F. A. JOHNSON et W. E. J. NEAL Proc. Roy. Soc (1954)
A. 224, 513.

- [15] K. CLUSIUS et M. HUBER. Z. Naturforsch (1955) 10a, 230.
- [16] A. LEMARECHAL J. Chimie Physique (1962), 59 808.
- [17] K. CLUSIUS, M. HUBER, H. HURZELER et E. SCHUMACHER,
Z. Naturforsch (1956) 11a, 9, 702
- [18] K. CLUSIUS et H. H. BUHLER Z. Naturforsch (1954) 9a, 775.
- [19] A. L. JONES. Ind. Eng. Chem. (1955) 47, 212
- [20] K. CLUSIUS et G. DICKEL Naturwissenschaften (1939) 27 148
- [21] K. CLUSIUS et G. DICKEL Z. Physik. Chem. (1943) B 52, 348
- [22] K. CLUSIUS, G. DICKEL et E. BECKER Naturwissenschaften (1943)
31, 210
- [23] K. CLUSIUS Angew. Chem. (1950) 62, 366 (A).
- [24] K. CLUSIUS. Helv. Phys. Acta (1949) 22, 473
- [25] K. CLUSIUS, H. H. BUHLER, H. HURZELER et E. SCHUMACHER.
Z. Naturforsch. (1955) 10 a, 809.
- [26] K. CLUSIUS et G. DICKEL Helv. Phys. Acta (1950) 23, 103.
- [27] K. CLUSIUS et H. H. BUHLER. Z. Naturforsch. (1954) 9 a, 775.
- [28] K. CLUSIUS, M. HUBER, H. HURZELER et E. SCHUMACHER.
Z. Naturforsch (1956) 11a, 702
- [29] W. W. WATSON, J. ONSAGER et A. ZUCKER Rev. Sci. Inst. (1949)
20, 924
- [30] K. CLUSIUS, E. SCHUMACHER, H. HURZELER et H. U. HOSTETTLER.
Z. Naturforsch. (1956) 11a, 709
- [31] E. ALMQVIST, K. W. ALLEN et J. H. SANDERS. Rev. Sci. Inst. (1955)
26, 649
- [32] R. W. BOWRING, Atomic Energy Research Establishment, Harwell,
Report GP/R 2058 (1957).
- [33] R. W. BOWRING et R. H. DAVIES, Atomic Energy Research Establishment,
Harwell, Report 2058 (2) (1958).
- [34] ROBINSON, BRIESEMESTER, Mc INTEER et POTTER Los Alamos Scientific
Laboratory. California (1960) "Séparation of tritium from hydrogen by
thermal diffusion".

TABLEAU I

Valeurs expérimentales de α pour différents mélanges

	T_f °K	T_C °K	mélanges	α
gaz	194	273	$^{35}\text{CH} - ^{37}\text{CH}$	$0,009 \pm 0,007$
	195	296	$^{20}\text{Ne} - ^{22}\text{Ne}$	0,0233
	194	287	$\text{H}_2 - 19,1 \text{ p. } 100 \text{ He}$	0,121
		300	$^{133}\text{Xe} - \text{A}$	0,15
	293	728	$^{12}\text{CH}_4 - ^{13}\text{CH}_4$	0,0080
	293	573		0,0074
	194	292	$\text{H}_2 - 20 \text{ p. } 100 \text{ D}_2$	0,146
liquide	273	473		
		593	$\text{H}_2 - 2 \text{ à } 8 \text{ p. } 100 \text{ HD}$	$0,064 - 0,068$
		873		
			$\text{H}_2\text{O} - 30 \text{ p. } 100 \text{ D}_2\text{O}$	0,02
			$\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_6\text{D}_6$	0,2
		$^{235}\text{UF}_6 - \text{UF}_6$	0,007	

TABLEAU II ⁽²⁾

Valeurs expérimentales de α pour un mélange H_2-D_2
(49,7 p. 100 D_2) en fonction de la température

T °K	α
29,3	- 0,0050
46,5	0,063
73,6	0,102
118,7	0,132
185	0,146
293	0,152
465	0,152

TABLEAU III ⁽²⁾

Valeurs expérimentales de α pour le système H_2-D_2 à 316,4°K

p. 100 D_2	α
90	0,161
80	0,166
70	0,170
60	0,173
50	0,173
40	0,173
30	0,173
20	0,176
10	0,187

TABLEAU IV

Gaz	Production	Type et longueur de colonne	Référence
HCl	625 cm ³ HCl, 99, 4 p. 100 ³⁷ Cl 480 cm ³ HCl, 99, 6 p. 100 ³⁵ Cl	Fil chaud 36 m	(20)
Kr	850 cm ³ , 99, 5 p. 100 ⁸⁶ Kr, 0, 5 p. 100 ⁸⁴ Kr 500 cm ³ , 98, 25 p. 100 ⁸⁴ Kr, 1 p. 100 ⁸⁶ Kr, 0, 75 p. 100 ⁸³ Kr	Fil chaud 27 m	(21)
O ₂	250 cm ³ , 99, 5 p. 100 ¹⁸ O, 0, 5 p. 100 ¹⁷ O	Fil chaud 82 m	(22)
N ₂	1500 cm ³ , 98, 95 p. 100 ¹⁴ N ¹⁵ N, 1, 05 p. 100 N ₂	Fil chaud 82 m	(23)
	99, 8 p. 100 ¹⁵ N ₂	Fil chaud 27 m	
Xe	44, 83 p. 100 ¹³⁶ Xe, 33, 61 p. 100 ¹³⁴ Xe,	Fil chaud 27 m	(24)
	17, 5 p. 100 ¹³² Xe 250 cm ³ , 99 p. 100 ¹³⁶ Xe, 1 p. 100 ¹³⁴ Xe	Fil chaud 48 m	(25)
CH ₄	17 p. 100 ¹³ CH ₄ , 0, 9 p. 100 ¹² CH ₃ D,		(26)
	82, 1 p. 100 ¹² CH ₄ , 99, 8 p. 100 ¹³ CH ₄	Fil chaud 24, 3 m	(27)
Ne	99, 6 p. 100 ²¹ Ne, 0, 2 p. 100 ²² Ne,	Fil chaud 25, 8 m	(28)
	0, 2 p. 100 ²⁰ Ne 7000 cm ³ , 93, 4 p. 100 ²² Ne		(29)
A	99, 9 p. 100 ³⁶ A, 99, 6 p. 100 ³⁸ A	Fil chaud 35, 6 m	(30)
H ₂ -HT	150 cm ³ , 20 p. 100 T	Fil chaud 3, 5 m	(31)
³ He	10 p. 100 ³ He	à gaine coaxiale	(32)
		et à fil chaud 13, 5 m	(33)
H ₂ T ₂	0, 278 cm ³ /sec	Fil chaud 6, 10 m	
	alimentation 90 p. 100 T ₂	2, 44 m	(34)
	production 99, 5 p. 100 T ₂	3, 66 m	
Liquide	0, 86 p. 100 ²³⁵ U	2142 colonnes	
U	alimentation 0, 712 p. 100 ²³⁵ U	UF ₆ en phase liquide 15 m	(9)

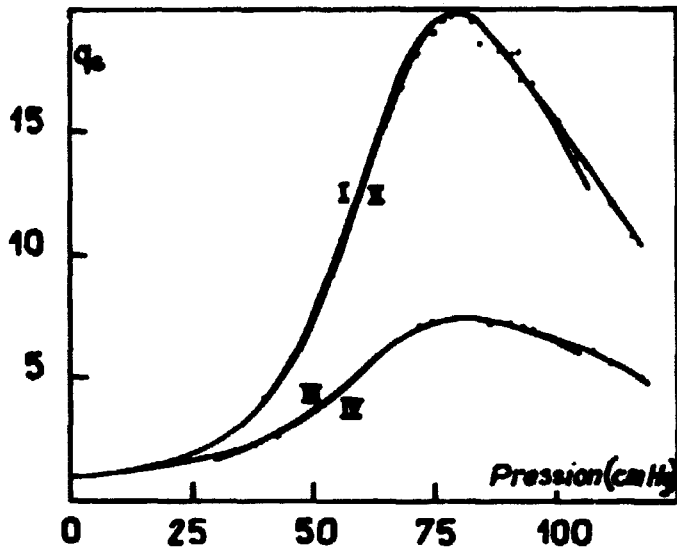


Fig. 1 - I. Courbe théorique $q_e = e \frac{a p^2 L}{p^4 + b}$ (HT - H₂)
 II. Courbe expérimentale (HT - H₂)
 III. Courbe théorique (HD - H₂)
 IV. Courbe expérimentale (HD - H₂)
 P_{\max} (HT - H₂) \simeq 800 mm Hg
 P_{\max} (HD - H₂) \simeq 820 mm Hg

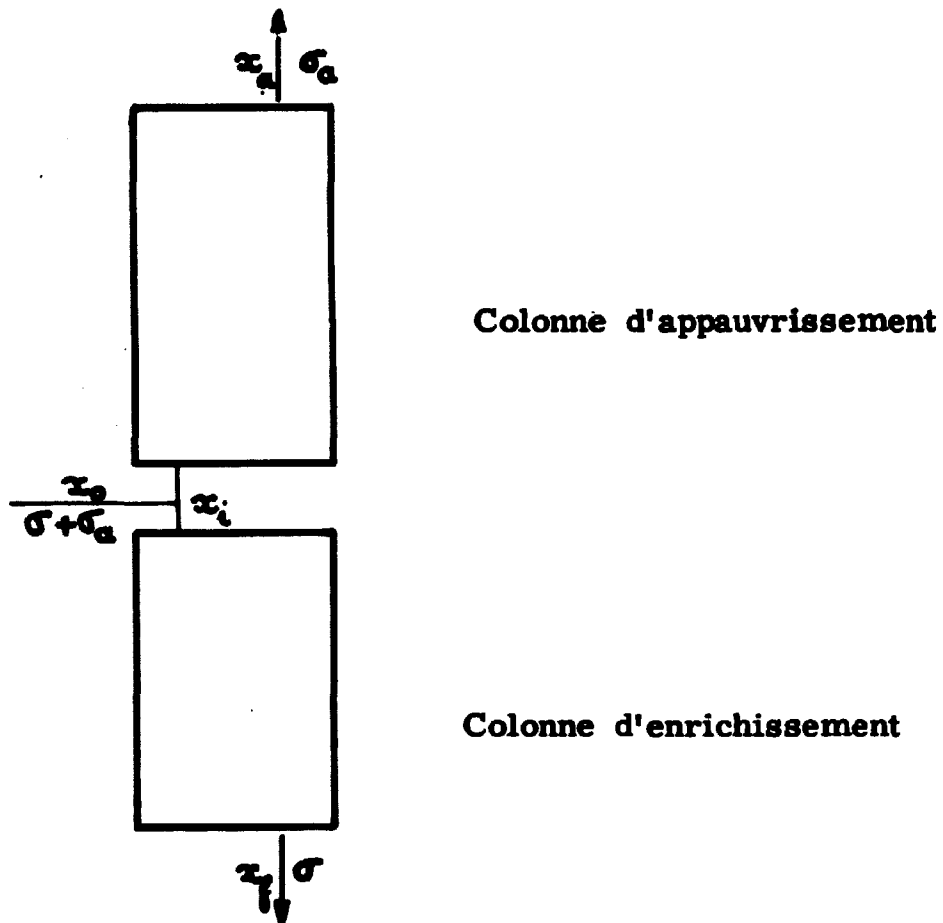


Fig. 2 - SCHEMA DE PRINCIPE DU FONCTIONNEMENT CONTINU

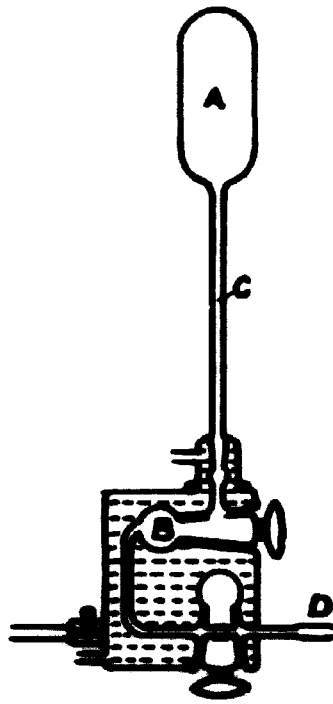


Fig. 3 - DISPOSITIF DE MESURE POUR L'EFFET ELEMENTAIRE

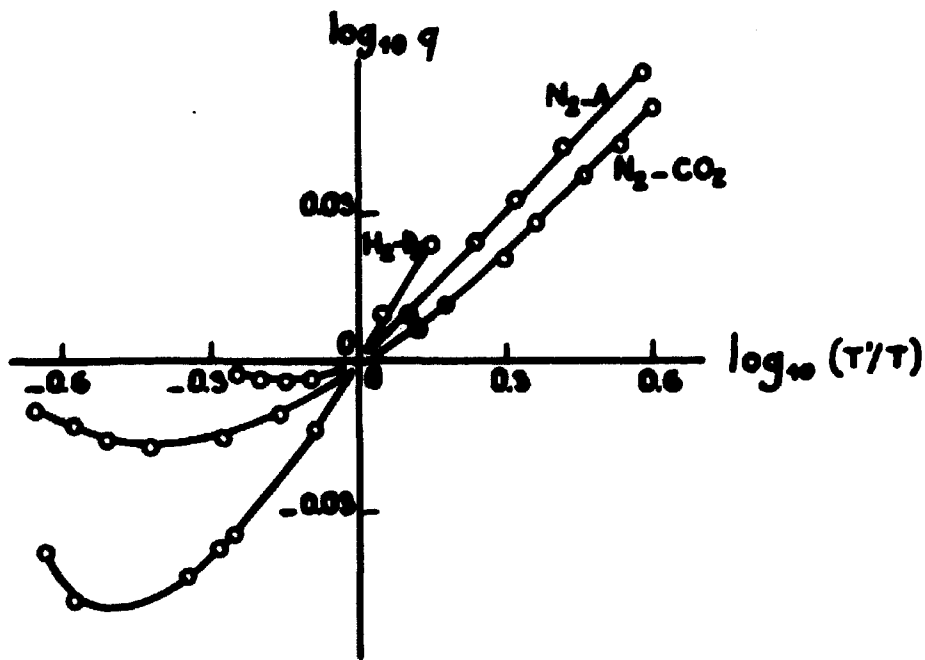
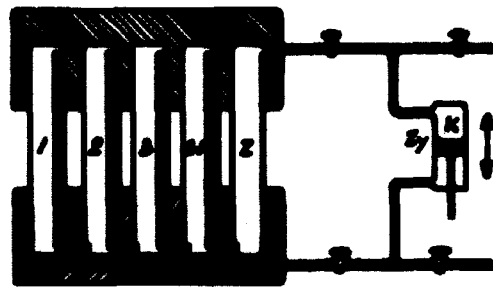
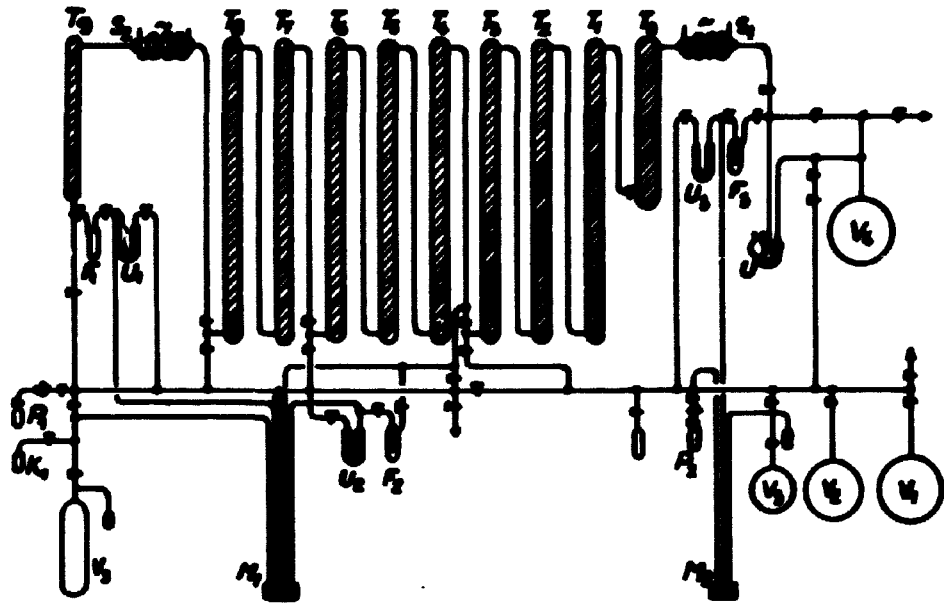


Fig. 4 - VARIATION DE $\log_{10} q$ EN FONCTION DE $\log T'/T$
 POUR H_2-D_2 , LES VALEURS DES COORDONNEES SONT
 EGALES A LA MOITIE DES VALEURS REELLES.

COMPOSITION : H_2-D_2 , 49,7 pour cent D_2 ;
 N_2-A , 51,1 pour cent A ;
 N_2-CO_2 , 49,7 pour cent CO_2 .



**Fig. 5 - SCHEMA DU SEPARATEUR OSCILLANT (TRENNSCHAUKEL)
DE CLUSIUS ET HUBER.**



**Fig. 6 - SCHEMA DE L'APPAREILLAGE DE CLUSIUS et Coll.
POUR LA SEPARATION DES ISOTOPES DU NEON.**

FIN