

85. Equilibre et vitesse de réaction dans le système $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ vap., en présence ou non d'adjuvants

par E. Briner et N. Gagnaux.

(7 II 48)

Par action, à des températures suffisamment élevées, de la vapeur d'eau sur le chlorure de calcium, on peut extraire de ce sel le chlore sous forme d'acide chlorhydrique; cette action est facilitée lorsqu'on ajoute au chlorure de calcium des composés, tels que la silice, susceptibles de se combiner avec la chaux libérée.

Nous avons été amenés à entreprendre l'étude de cette question à la suite de recherches pratiques¹⁾ et théoriques²⁾ faites sur la décomposition thermique du sulfate de calcium. Ce processus étant fortement accéléré lorsqu'on remplace un courant d'air, circulant sur le sulfate, par un courant de vapeur d'eau, il y avait lieu de supposer que c'était bien le pouvoir hydrolysant de la vapeur d'eau qui se manifestait ainsi.

En raison de son double intérêt, scientifique et technique — le CaCl_2 est un produit résiduel de l'industrie de la soude *Solvay* —, l'hydrolyse du chlorure de calcium par la vapeur d'eau a fait l'objet de diverses recherches expérimentales; nous nous bornerons à citer deux de ces études qui sont relativement modernes³⁾. *Robinson, Smith et Briscoe*⁴⁾ font, en 1928, la première étude quantitative de l'hydrolyse du chlorure de calcium. Leurs mesures montrent qu'en une heure, la décomposition est de 1,4% à 425° et de 42% à 970°. Un peu plus tard, *Neumann* et ses collaborateurs⁵⁾ reprennent le sujet; les résultats qu'ils ont obtenus sur le chlorure de calcium sont peu reproductibles, et ne concordent pas avec ceux qui viennent d'être cités, ni avec les nôtres.

Dans ce type de problème, on vise à déterminer des valeurs expérimentales, qui seront ici les proportions d'acide chlorhydrique extraites par la vapeur d'eau. Ces valeurs résultent de la plus ou moins grande vitesse de réaction; mais les conditions d'équilibre du système vont aussi intervenir, dans ce sens que la vitesse de réaction dépendra de l'éloignement dans lequel se trouve le système traité de ces conditions. Il conviendra donc, dans une étude approfondie de la question, d'être au clair aussi sur la valeur de l'énergie libre de la réaction, la connaissance de celle-ci conduisant à la constante caractéristique de l'équilibre.

¹⁾ E. Briner et Ch. Knodel, Helv. **27**, 1407 (1924).

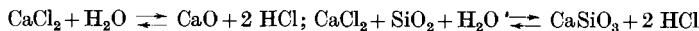
²⁾ E. Briner, Helv. **28**, 21 (1945).

³⁾ On trouvera une bibliographie plus complète dans la thèse de Mlle N. Gagnaux, Genève 1947.

⁴⁾ Robinson, P. L., Smith H. C. et Briscoe H. V., Soc. **129**, 836 (1926).

⁵⁾ Neumann, B., Kröger, C et Juttner, H., Z. El. Ch. **41**, 725 (1936).

Les deux équilibres que nous avons étudiés sont, en faisant figurer dans le second, SiO_2 comme substance additionnelle:



La constante de ces équilibres est:

$$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Elle est unie aux trois autres grandeurs fondamentales de l'équilibre: l'énergie libre ΔF , l'enthalpie¹⁾ ΔH et l'entropie ΔS par:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S; \quad \Delta F = -RT \ln K_p$$

Comme on le verra plus loin, on a pu retrouver par le calcul des énergies libres des constatations semblables à celles faites dans un précédent travail relatif à la dissociation de CaSO_4 ; selon ces constatations, dans certaines limites de température, la variation de l'énergie libre, procurée par l'addition d'un adjuvant — le calcul a été fait pour SiO_2 —, est assez exactement donnée par la variation de l'enthalpie. Ce résultat est dû à ce que l'entropie ΔS de la réaction, qui est la différence $\Sigma S_2 - \Sigma S_1$ des entropies des corps formés et des corps disparus, ne varie sensiblement pas, que l'on ajoute ou non un corps solide participant à la réaction. En effet, si ΔS est constant, les variations de ΔF à la température constante T dépendront uniquement de celles de ΔH .

En fait, c'est là une conséquence de la règle, énoncée déjà anciennement par *Kopp* et *Neumann*, selon laquelle la chaleur moléculaire d'une combinaison à l'état solide est une propriété additive des chaleurs atomiques des éléments qui la composent. Dans les réactions dont il est question ici, les atomes du composé ajouté à l'état solide, par exemple SiO_2 , se retrouvent dans la combinaison, également solide, CaSiO_3 , qui a pris naissance.

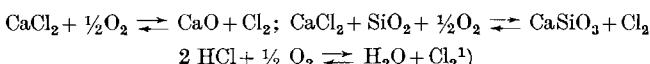
A ce sujet, il y a lieu de relever, comme étant d'un intérêt pratique, qu'en semblable cas, l'effet favorable produit sur la réaction par l'addition de corps qui y participent, peut être prévu et évalué avec une exactitude suffisante en se fondant uniquement sur l'accroissement de la chaleur de réaction, dû à cette addition; car cet accroissement, qu'il est facile de calculer d'après les données thermochimiques fournies par les Tables, s'égale à peu de chose près au gain réalisé sur l'énergie libre. En d'autres termes, dans ces conditions, le changement éprouvé par l'affinité de la réaction, du fait de l'addition d'adjuvants, est mesuré par le changement correspondant de la chaleur de réaction. On se trouve donc dans l'un des cas, où se justifie,

¹⁾ Si l'on conserve à la chaleur de réaction Q_p , la définition selon laquelle elle représente la chaleur dégagée par la réaction s'accomplissant à pression constante, on aura $\Delta H = -Q_p$.

pratiquement tout au moins, le calcul de l'affinité selon d'anciennes conceptions (*Berthelot, Thomsen*) qui sont cependant inexactes du point de vue thermodynamique général.

D'autre part, le calcul montre que l'accroissement de température aura pour effet d'élever fortement la constante d'équilibre, c'est-à-dire d'augmenter notablement les concentrations de HCl.

Enfin, si l'oxygène est présent dans la phase gazeuse, à côté de la vapeur d'eau et de l'acide chlorhydrique, il y aura lieu de tenir compte des autres processus équilibrés, donnés ci-après, qui interviennent simultanément avec le processus d'hydrolyse:



A l'équilibre, les concentrations des constituants gazeux du système devront satisfaire aux équations donnant les constantes des équilibres ci-dessus, soit:

$$K_p = \frac{P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}; \quad K_p = \frac{P_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{ClH}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}$$

Jointes à l'équation fournissant la constante des équilibres d'hydrolyse donnée plus haut:

$$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Il est à remarquer que ces constantes sont reliées entre elles par:

$$\frac{\text{Constante d'oxydation}}{\text{Constante d'hydrolyse}} = \text{constante de Deacon.}$$

La partie expérimentale de ce travail a porté sur la détermination des rendements de production de HCl. Nous avons désigné de ce nom les quantités de HCl obtenues, rapportées à celles qui correspondent à la totalité du chlore contenu dans le CaCl₂ traité. Bien que ces rendements dépendent aussi de facteurs autres que l'équilibre influençant la vitesse de réaction, la connaissance des conditions de l'équilibre peut, comme on l'a relevé plus haut, servir utilement à la discussion des résultats expérimentaux.

C'est ainsi que, selon les prévisions tirées de l'étude des équilibres, la présence de la silice améliore considérablement le rendement de production de l'acide chlorhydrique; par exemple, dans des opérations d'une durée de 3 heures effectuées à la température de 615°, le rendement a passé de 25 %, sans silice, à 70 % avec silice; une transformation presque totale (rendement 95 %) a même pu être enregistrée dans une opération de 3 heures, effectuée à la température de 670°, le chlorure de calcium étant additionné de silice.

¹⁾ C'est l'équilibre dit de *Deacon*, bien connu par son utilisation pour la production du chlore, par réaction de l'oxygène de l'air sur l'acide chlorhydrique.

La forte diminution de rendement observée lorsqu'on remplace la silice par l'alumine (à 600° le rendement a passé de 43 à 15 %), s'explique par la règle énoncée plus haut qui relie l'énergie libre aux données thermochimiques; le gain réalisé sur la chaleur de réaction est en effet beaucoup moins élevé lorsqu'on utilise comme adjuvant Al_2O_3 au lieu de SiO_2 .

Les rendements favorables obtenus en additionnant à CaCl_2 du kaolin déshydraté par le chauffage (métakaolin) s'interprètent aussi par le gain important réalisé sur la chaleur de réaction par la formation d'un silico-aluminate de calcium.

On trouvera dans la partie expérimentale d'autres observations sur l'influence exercée par différentes matières additionnelles et sur l'amélioration de rendement résultant de la présence de vapeur d'eau en grand excès; dans ce cas cependant, la teneur en acide chlorhydrique des solutions aqueuses obtenues est notablement plus faible.

Quant au chlore dont on pouvait prévoir la présence d'après ce qui a été exposé plus haut — en raison des proportions non négligeables d'oxygène contenues dans l'azote industriel servant de gaz entraîneur de la vapeur d'eau — nous en avons constaté la formation, mais toujours en faible proportion, surtout lorsqu'on ajoute la silice au chlorure de calcium; dans ces conditions en effet, la pression partielle de HCl dans le gaz augmente, ce qui a pour résultat de déplacer l'équilibre de *Deacon* en faveur du chlore.

Calculs des équilibres.

On a soumis aux calculs les réactions d'hydrolyse par la vapeur d'eau de CaCl_2 , seul ou additionné de SiO_2 , pour lesquelles on dispose des données numériques nécessaires.

En vue de parvenir à la connaissance des constantes d'équilibre, nous avons suivi plusieurs méthodes qui sont d'une façon générale exposées dans les ouvrages de thermodynamique chimique; c'est pourquoi nous nous bornerons à un rappel des grandes lignes du calcul. Nous préciserons cependant, avec un peu plus de détail, les points sur lesquels nous nous sommes écartés de ces méthodes, afin d'obtenir des valeurs conduisant à des déductions présentant un intérêt pratique.

Nous sommes partis de l'équation fondamentale déjà citée plus haut, en l'appliquant au calcul de l'énergie libre ΔF_θ à la température standard, $T = \theta = 298^\circ \text{ K}$; on a ainsi

$$\Delta F_\theta = \Delta H_\theta - T\Delta S_\theta$$

A cet effet, on a utilisé, pour ΔH_θ et ΔS_θ , les relations bien connues

$$\Delta H = \Sigma_2 H - \Sigma_1 H; \Delta S = \Sigma_2 S - \Sigma_1 S$$

dans lesquelles Σ_1 et Σ_2 désignent respectivement la somme des enthalpies ou des entropies se rapportant aux corps qui disparaissent

(corps du premier membre de l'équation chimique) ou qui apparaissent (corps du deuxième membre de l'équation chimique) lors de la réaction. Nous avons trouvé les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie de chaque corps dans les Tables ou les mémoires.

Pour obtenir à partir de l'équation fondamentale l'énergie libre ΔF_T à T, il faut calculer les valeurs de ΔH_T et ΔS_T respectivement par les relations

$$\Delta H_T = \Delta H_\vartheta + \int_{\vartheta}^T \Sigma v C_p dT; \quad \Delta S_T = \Delta S_\vartheta + \int_{\vartheta}^T \Sigma v \frac{C_p}{T} \cdot dT$$

où $\Sigma v C_p$ représentent la somme des chaleurs moléculaires des corps du deuxième membre, diminuée de la somme des chaleurs moléculaires des corps du premier membre.

Les intégrations ont été faites suivant deux méthodes graphiques, dont voici les principes.

Dans la première, pour obtenir $\Sigma v C_p$ on trace sur du papier millimétré, d'après les valeurs des chaleurs moléculaires des Tables, la courbe de $\Sigma v C_p$ en fonction de T, de $298^\circ K$ à T. On découpe sur le papier la surface Z, délimitée par les portions de la courbe et de l'axe des T comprises entre ϑ et T, et on pèse le découpage sur une balance de précision. Déterminant également, sur la même feuille, le poids de l'unité de surface U, on aura

$$\int_{\vartheta}^T \Sigma v C_p dT = \frac{Z}{U}$$

Dans le cas de l'entropie, comme nous voulions obtenir les valeurs individuelles de S_T pour chaque constituant, nous avons procédé séparément aux intégrations de

$$S_T = S_\vartheta + \int_{\vartheta}^T \frac{C_p}{T} \cdot dT$$

en traçant soit la courbe de C_p/T , en fonction de T ou celle de C_p en fonction de $\ln T$.

Dans les deux cas, on pèse Z et U et l'on aura

$$S_T = S_\vartheta + \frac{Z}{U}$$

La deuxième méthode graphique utilisée est fondée sur la construction des courbes intégrales représentant la fonction $\Sigma v C_p dT$ pour le calcul de ΔH_T , et de $C_p/T \cdot dT$, pour le calcul des entropies individuelles¹⁾. On relève alors sur le graphique les valeurs cherchées, qui sont précisément les ordonnées correspondant à T.

¹⁾ A cet effet, nous avons eu recours au procédé indiqué par T. K. Sherwood et C. E. Reed, Applied Mathematics in Chemical Engineering (1939).

Les deux méthodes ont donné des résultats concordants à 1,5 % près.

Signalons encore à titre de contrôle que l'entropie, calculée par la méthode graphique pour CaCl_2 à $T = 900^\circ$, présente ce même degré de concordance avec la valeur indiquée par *G. E. Moore*¹⁾ et obtenue par cet auteur en partant des mesures expérimentales de la chaleur spécifique de ce corps.

En outre, nous avons eu recours à deux méthodes purement algébriques.

La première, très fréquemment appliquée²⁾, est fondée sur la relation

$$\Delta F = H_0 - \alpha T \ln T - \frac{1}{2} \beta T^2 - \frac{1}{6} \gamma T^3 + \dots + IT$$

déduite de l'équation fondamentale, en y remplaçant ΔS par $-(d\Delta F/dT)_P$ et où α , β , γ sont les coefficients des termes de l'équation donnant la valeur de $\Sigma n C_p$ en fonction de T .

I est une constante d'intégration que l'on calcule en donnant à T la valeur standard $\vartheta = 298$. ΔF_ϑ est alors déduit des valeurs de ΔH_ϑ et de ΔS_ϑ comme il l'a été rappelé plus haut.

Nous ne faisons que mentionner ici la deuxième méthode, dont l'auteur est *Ulich*³⁾; car elle a été exposée dans deux mémoires précédents, déjà cités⁴⁾, à propos d'applications à divers équilibres chimiques et plus spécialement à l'équilibre de dissociation de CaSO_4 , seul ou en présence de SiO_2 .

Les résultats obtenus en utilisant ces deux méthodes concordent d'une façon satisfaisante avec ceux des deux procédés graphiques décrits plus haut.

Résultats.

Le tableau 1 renferme les enthalpies de formation et les entropies, à $T = 298^\circ$, des constituants des systèmes étudiés.

Tableau 1.

Substances	H_{298} en cal. k.	S_{298} en cal/degré
CaCl_2	- 190,6	27,2
CaO	- 146,8	9,50
CaSiO_3	- 383,0	19,6
SiO_2	- 208,3	10,1
H_2O	- 57,8	45,14
2 HCl	- 43,8	89,32
O_2	0	49,03
Cl_2	0	53,31
Al_2O_3	- 402,9	12,57

¹⁾ *G. E. Moore*, Am. Soc. **65**, 1700 (1943).

²⁾ Elle est exposée dans l'ouvrage classique de *Lewis et Randall*, Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances, New-York and London (1923).

³⁾ Z. El. Ch. **45**, 521 (1939) et Lehrbuch der physikalischen Chemie (1941).

⁴⁾ *E. Briner*, l. c.

Les chaleurs moléculaires utilisées sont indiquées dans le tableau 2.

Tableau 2.
Chaleurs moléculaires en calories

T	CaCl ₂	CaO	CaSiO ₃	SiO ₂	H ₂ O	2 HCl	Cl ₂	O ₂
300	17,43	10,2	20,3	10,8	8,00	13,92	8,07	7,02
450	18,25	11,6	25,2	13,3	8,26	14,00	8,50	7,31
600	18,84	12,6	27,1	14,6	8,64	14,14	8,66	7,68
900	19,84	14,2	28,9	16,4	9,50	14,82	8,81	8,22
1200	24,96	15,7	29,9	18,0	10,38	15,56	8,87	8,53
1500	23,86	—	30,7	18,4	11,15	16,12	8,91	8,74

Les valeurs individuelles de $S_T - S_{298}$ telles qu'elles ont été établies par les intégrations graphiques, figurent dans le tableau 3.

Dans les tableaux suivants, les valeurs I se rapportent à la réaction d'hydrolyse de CaCl₂ seul, et les valeurs II à la réaction d'hydrolyse de CaCl₂ en présence de SiO₂.

Tableau 3.

T	$S_T - S_{298}$						$\Sigma \nu C_p (T - 298)$	
	CaCl ₂	CaO	CaSiO ₃	SiO ₂	H ₂ O	2 HCl	I	II
900	20,49	13,4	28,4	15,0	9,6	15,4	-0,48	-0,64
1000	22,64	14,9	31,5	16,8	10,7	17,0	-0,49	-0,88
1100	31,24	16,3	34,3	18,5	11,6	18,4	-0,77	-1,44
1200	33,44	17,6	37,0	20,0	12,5	19,8	-1,23	-2,26
1300	35,40	18,9*	39,4	21,5	13,4	21,1	-1,61	-3,00
1400	37,24	20,1*	41,6	22,8	14,2	22,6	-1,92	-3,77
1500	38,90	21,3*	43,8	24,2	15,0	23,7	-2,15	-4,50

On trouvera dans le tableau 4 les résultats des calculs relatifs aux grandeurs caractéristiques des équilibres aux différentes températures; ces valeurs ont été obtenues à l'aide de celles figurant dans les tableaux 2 et 3.

Tableau 4.

Equi-libre	T	ΔH cal. k.	ΔS cal/degré	$-\Delta TS$ cal. k.	ΔF cal. k.	$K_p = \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2O}}$	$(P_{H_2O} = 1)$ P_{HCl}
I	300	57,8	26,4	-7,9	49,9	$4,5 \cdot 10^{-37}$	$6,7 \cdot 10^{-19}$
	900	57,3	25,3	-22,7	34,6	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
	1000	57,3	25,1	-25,1	32,2	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
	1100	49,1	18,4	-20,2	28,9	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	1200	48,7	18,0	-21,6	27,1	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
II	300	29,9	26,4	-7,9	22,0	$0,9 \cdot 10^{-16}$	$0,99 \cdot 10^{-8}$
	900	29,2	25,2	-22,7	6,5	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
	1000	29,0	24,9	-24,9	4,1	0,12	0,35
	1100	20,6	17,9	-19,9	1,7	0,46	0,67
	1200	19,7	17,4	-20,9	-1,2	1,65	1,28

On relèvera dans ce tableau la constance, à moins de 1 % près, des entropies de réaction relatives à une même température (comprise entre 300 et 1000° K), que CaCl_2 soit hydrolysé seul, ΔS^I , ou en présence de SiO_2 , ΔS^{II} . Comme on l'a rappelé plus haut, c'est là une conséquence de l'additivité des chaleurs atomiques selon la règle formulée par *Kopp-Neumann*¹⁾. Il convient de signaler ici que *Kelley* a constaté que dans le cas des silicates, l'entropie est assez exactement égale à la somme des entropies des oxydes qui constituent la molécule des silicates.

Dans le tableau, on notera aussi que lorsque la température s'élève suffisamment, les valeurs de ΔS^I et de ΔS^{II} s'écartent de plus en plus l'une de l'autre. D'ailleurs, dans la zone de température $T > 780 + 273$ où CaCl_2 est fondu, les différences sont plus grandes, car, comme on le sait, la règle de *Kopp-Neumann* ne s'applique bien qu'aux corps solides.

Comme cela a été relevé dans la première partie de cet exposé, il découle de cette constance de l'entropie de réaction que la variation subie par l'énergie libre de la réaction du fait de l'addition de SiO_2 ($\Delta F_T - \Delta^{II}F_T$) est la même que celle de l'enthalpie ($\Delta H_T - \Delta^{II}H_T$) ou, ce qui revient au même, que celle de la chaleur de réaction ($Q_p^{II} - Q_p^I$). Le tableau 5 fait ressortir cette conséquence.

Tableau 5.

	300°	900°	1000°
$\Delta F_T^I - \Delta F_T^{II} \dots \dots$	27,9 cal. k.	28,1 cal. k.	28,1 cal. k.
$\Delta H_T^I - \Delta H_T^{II} \dots \dots$	27,9 cal. k.	28,1 cal. k.	28,3 cal. k.
$Q_p^{II} - Q_p^I \dots \dots$	27,9 cal. k.	28,1 cal. k.	28,3 cal. k.

En pareil cas, on peut donc se fonder sur la connaissance des seules données thermochimiques pour soumettre le problème au calcul; ce qui présente un certain intérêt pratique lorsque les entropies de l'un ou de plusieurs des constituants du système étudié n'ont pas encore été déterminées. L'efficacité d'un adjuvant sur l'hydrolyse pourra notamment être prévue, d'après ces données, ainsi qu'il l'a été mentionné plus haut à propos de l'addition de l'alumine ou du kaolin.

Les deux dernières colonnes du tableau 4 mettent en évidence l'accroissement de la constante de l'équilibre d'hydrolyse et par conséquent de la pression de HCl lorsqu'on élève la température et surtout lorsqu'on ajoute SiO_2 à CaCl_2 . C'est ainsi que les valeurs de

¹⁾ Il y a lieu cependant de préciser que selon les travaux de *Jaeger et Bottema*, R. 37, 853 (1941), cette règle est loin d'être très rigoureuse.

la constante pour la réaction I restent toujours très faibles, alors qu'en présence de silice le calcul indique que pour la pression $P_{H_2O} = 1 \text{ atm.}$, P_{HCl} atteint $0,35 \text{ atm. à } 1000^\circ \text{ K. et } 1 \text{ atm. à } 1150^\circ \text{ K.}$

Les calculs des équilibres où intervient l'oxygène — ce qui a pour effet de provoquer la formation de chlore — ont été effectués par la méthode algébrique indiquée plus haut¹⁾. Il en découle que l'addition de silice favorise la formation de chlore, dont les proportions dans le système seront cependant toujours faibles, surtout en présence d'un excès de vapeur d'eau, excès qui déplace l'équilibre de Deacon en faveur de l'acide chlorhydrique.

Partie expérimentale.

L'étude expérimentale a consisté à faire circuler un courant de vapeur d'eau sur CaCl_2 seul ou additionné d'adjutants, et à mesurer, dans différentes conditions expérimentales, les rendements de production de HCl , c'est-à-dire les proportions (en %) de chlore, extrait sous forme de HCl par l'hydrolyse de CaCl_2 .

Nous exposons ci-après l'essentiel de cette partie de nos recherches, en renvoyant pour plus de détail à la publication déjà citée²⁾.

Il nous paraît néanmoins utile, pour montrer la nature du travail expérimental accompli, de donner une description de l'appareil que nous avons finalement adopté pour les mesures. Il est représenté dans la fig. 1.

Les substances sont chauffées dans un tube de quartz O placé dans un four M à enroulement de nichrome, permettant d'opérer jusqu'à 800° (tension du réseau: 240 V., 1,7 A.). Des bouchons d'amianta sont placés aux deux ouvertures du four.

La partie antérieure du tube de quartz, qui dépasse le four, est engagée dans un tube de fer L auquel elle est scellée par de l'amianta silicatée. Le manchon métallique qui débute par une large collarette pénètre à l'intérieur du four et permet d'éviter, à cause de sa conductibilité thermique, la condensation de la vapeur d'eau dans cette partie. Le tube de quartz arrive à fleur de la collarette, ce qui évite le contact de la vapeur d'eau et du fer, et permet d'introduire aisément la nacelle.

L'arrivée de la vapeur d'eau se fait par un tube de laiton J, brasé à une collarette de fer identique à la première à laquelle elle s'adapte et se fixe au moyen de 2 vis. L'étanchéité est assurée par un joint d'amianta K.

La température du four est suivie à l'aide d'un couple thermo-électrique platine-platine rhodium N relié à un galvanomètre de précision R; il a été étalonné par le bureau des poids et mesures, à Berne. On s'est assuré préalablement qu'en plaçant le couple sur le tube de quartz, la température lue est identique à celle régnant à l'intérieur du tube laboratoire, même quand il est traversé par le courant de vapeur. La précision de la lecture est de $\pm 5^\circ$.

Nous avons entraîné la vapeur d'eau par un courant d'azote industriel provenant d'un tube A. Cet azote contient de 1 à 2% d'oxygène.

La vitesse de passage est suivie à l'aide d'un anémomètre à acide sulfurique D; des laveurs à ac. sulfurique C placés à l'entrée et à la sortie de l'anémomètre empêchent la dilution de la colonne d'acide. L'azote préalablement chauffé dans E passe par un barboteur à plaque frittée G où il se charge de vapeur d'eau pour arriver finalement au tube de laiton. La liaison au tube de laiton est assurée par un court tuyau de caoutchouc H (3 cm.), donnant la souplesse nécessaire à l'appareil lorsqu'on veut séparer les collarettes, et permettant d'interrompre le courant gazeux par une pince à vis. Une rampe électrique chauffante I empêche toute condensation entre le barboteur et le four. Le serpentin et le barboteur à plaque frittée sont plongés dans un bac d'environ 15 litres d'eau muni d'un agitateur, et chauffé par une résistance F. La surface de l'eau est recouverte d'une couche d'huile

¹⁾ La méthode exposée dans l'ouvrage de Lewis et Randall, l. c. Le développement de ces calculs est exposé dans la thèse de Mlle N. Gagnaux, l. c.

²⁾ Thèse de N. Gagnaux, Genève 1947.

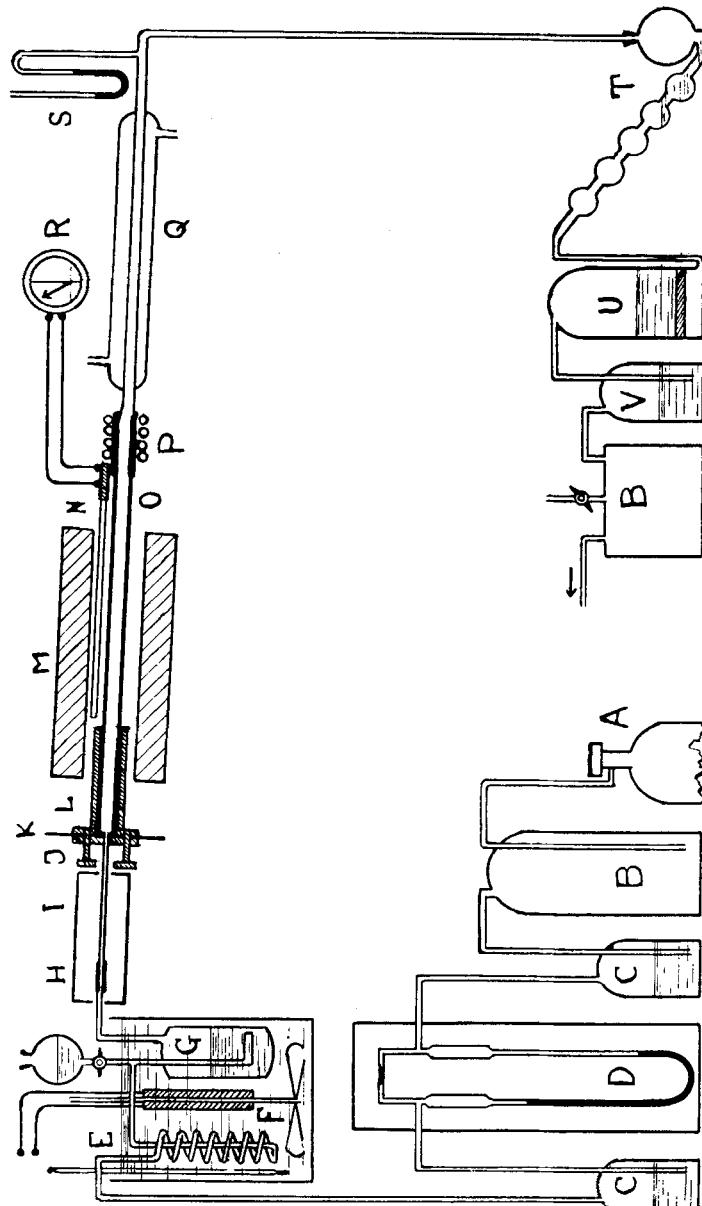


Fig. 1.

de paraffine en vue d'éviter l'évaporation et la quantité d'eau est largement suffisante pour que l'on puisse aisément maintenir la température constante à $0,5^{\circ}$ près. En faisant varier le débit d'azote et la température du thermostat, on règle la production de vapeur d'eau, sa vitesse de passage et sa pression sous des conditions déterminées à l'avance. On peut conduire ainsi dans le four de 1 à 21 gr. de vapeur d'eau par heure avec des variations maxima de 1%.

Les gaz sortant du four se condensent en partie dans un réfrigérant droit Q dans lequel s'engage le tube de quartz. L'étanchéité est assurée par un joint de caoutchouc refroidi par un serpentin de plomb P où circule un courant d'eau. Ils vont ensuite dans un absorbeur à boules T contenant de la soude, puis dans un laveur à plaque frittée U plongeant dans un bain contenant le mélange réfrigérant glace-sel. En effet, une partie de l'acide dégagé (0,5 à 1,5%) forme un brouillard qui n'est pas absorbé par la soude, mais qui se condense à 0° dans l'eau distillée de ce laveur. L'absorption est ainsi complète, comme l'atteste l'eau du dernier laveur V qui reste neutre même après plusieurs essais.

Le passage des gaz est facilité par un faible entraînement à la trompe produisant une dépression de 6 à 8 mm. de Hg dans l'appareil. Un manomètre à Hg S est placé entre le réfrigérant et l'absorbeur à boules, et permet de vérifier avant chaque essai l'étanchéité des joints.

On régularise le courant gazeux en plaçant au début et à la fin du circuit 2 flacons de 5 à 10 litres B.

Dans tous les essais — sauf dans des cas spéciaux — les produits ont été placés dans une nacelle de platine de 6 cm. de long sur 1 cm. de large. Au-dessous du point de fusion du chlorure de calcium, il n'y a aucune attaque du platine, et nous avons pu poursuivre tous nos essais sans la moindre détérioration de la nacelle.

Les nacelles de porcelaine dont nous avions fait usage au début des recherches donnent toujours des rendements trop élevés quand elles sont chargées avec du chlorure de calcium seul, car la matière de la nacelle intervient dans la réaction. Cette action est moins marquée dans le cas des mélanges contenant de la silice, mais reste toujours variable, ce qui est cause de discordance dans les résultats.

En ce qui concerne la technique des dosages des produits de départ et des produits formés (HCl , CaO , $CaSiO_3$, Cl_2), nous avons utilisé des méthodes appropriées aux conditions de nos essais. Nous avons dû notamment adopter des procédés spéciaux pour le dosage de la chaux libre et de la chaux liée (ayant réagi avec l'un ou l'autre des adjuvants, silice amorphe ou quartz, Al_2O_3).

Résultats.

Au sujet des résultats, il y a lieu de mentionner qu'en raison de l'hétérogénéité des systèmes étudiés (intervention des phénomènes de surface) on a dû procéder à de nombreux tâtonnements avant de parvenir à une reproductibilité satisfaisante.

De toute façon, pour déterminer l'influence du facteur étudié, on a pris soin de faire varier ce facteur dans un intervalle suffisamment grand, pour que les causes d'erreur ne masquent pas cette influence.

Nous donnerons sous forme de tableau ou de graphique, les résultats de nos essais; ceux-ci ont porté principalement sur l'hydrolyse de $CaCl_2$ seul ou en présence de SiO_2 .

Action de la température. D'une façon générale, nous avons opéré en-dessous de la température de fusion de $CaCl_2$, ce qui est une circonstance favorable du point de vue pratique.

Le chlorure de calcium se décompose déjà de façon mesurable à 450°, le mélange chlorure de calcium-silice à 410°. Dans les deux cas, le rendement augmente régulièrement avec la température. (Tableau 6, figure 2.)

On notera l'influence favorable exercée par l'élévation de température, surtout en présence de SiO_2 . Ce dernier corps intervient en se combinant avec la chaux libérée par l'hydrolyse, ce qui donne un métasilicate. L'analyse montre en effet que 75 à 80% de la chaux formée sont liés; mais cette combinaison n'est possible que si celle-ci se trouve dans un état spécialement «actif»: car ainsi que nous l'avons constaté, il n'y a aucune formation décelable de silicate lorsqu'on maintient un mélange équimoléculaire de silice et de chaux pendant plusieurs heures à 600°. Il y a lieu de penser que cet état actif est celui de la chaux qui vient d'être libérée du chlorure de calcium par l'hydrolyse.

Tableau 6.

Variation du rendement avec la température.

Durée de l'essai: 1 heure; 8,5 gr. de vapeur d'eau/heure, à 0,49 atm.

Température	Rendement en %	
	CaCl ₂	CaCl ₂ —SiO ₂
410	—	1,5
460	1,2	2,6
510	2,0	12,1
560	5,5	23
615	11,5	52
670	21	71
730	26	91

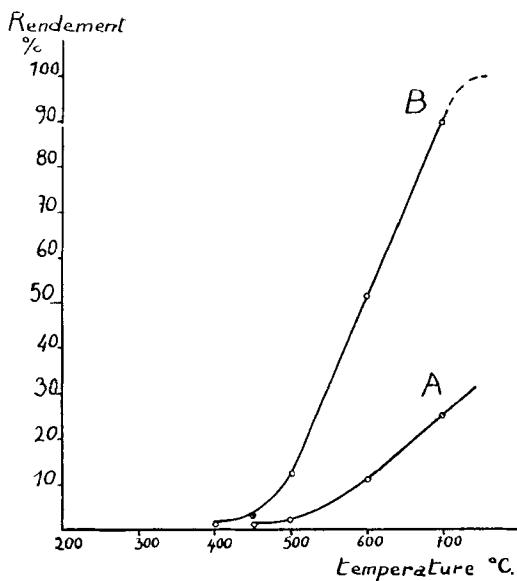


Fig. 2.
A: CaCl₂ seul. B: CaCl₂ + SiO₂

Le graphique de la fig. 3 montre l'allure des courbes des rendements en fonction de la durée de l'essai à différentes températures pour le CaCl₂ seul ou en présence d'adjunto-

juants.

On voit que pour obtenir une hydrolyse importante, sans prolonger par trop la durée, il faut opérer en présence de SiO₂ et à des températures supérieures à 600°; on relèvera que des rendements dépassant 95% ont été obtenus dans des essais d'une durée de 3 heures. On remarquera aussi que l'addition d'alumine est beaucoup moins favorable que celle de la silice.

Le tableau ci-après met en évidence l'amélioration du rendement réalisée en augmentant les proportions de vapeur d'eau dans le mélange gazeux circulant sur CaCl₂ seul ou additionné de SiO₂.

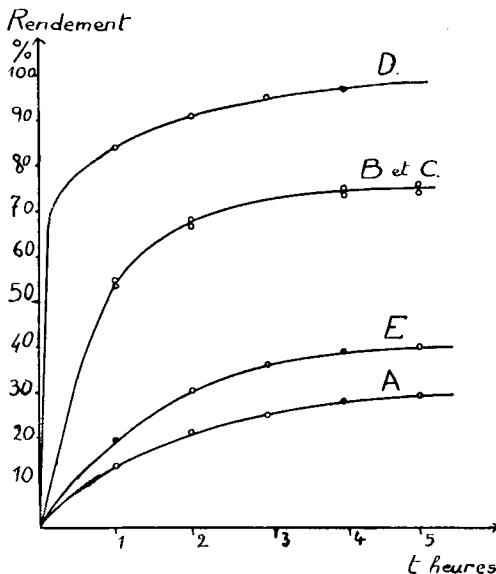


Fig. 3.

A: CaCl_2 seul. B et C: $\text{CaCl}_2 + \text{SiO}_2$ à 615°
 D: $\text{CaCl}_2 + \text{SiO}_2$ à 670° . E: $\text{CaCl}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ à 615°

Nous exprimons l'excès de la vapeur d'eau par un coefficient égal au nombre de fois la quantité de vapeur d'eau nécessaire pour décomposer tout le chlorure de calcium de la prise d'essai. Par exemple, en travaillant avec un débit de 8,5 gr. (0,47 mol. gr.) de vapeur d'eau par heure, ce coefficient est d'environ 100 (0,0045 mol. gr. CaCl_2) et 150 (0,0030 mol. gr. CaCl_2 et SiO_2).

Quand on entraîne par un même courant d'azote des quantités croissantes de vapeur d'eau (de 1 à 21 gr./heure) on obtient une augmentation régulière du rendement (Tab. 7).

Tableau 7.

Durée 1 heure; température 615° ; prise d'essai 0,0045 mol. gr. CaCl_2 ($\pm 0,0002$);
 0,0031 CaCl₂ ($\pm 0,0002$) en mélange.

Gr.eau par h.	Mols eau/h.	Pression de l'eau	CaCl ₂			CaCl ₂ —SiO ₂		
			Excès d'eau	Rend.	% eau utilisé	Excès d'eau	Rend.	% eau utilisé
1	0,05	0,10	10	1,6	0,38	15	31	1,8
4,3	0,21	0,34	45	6,7	0,14	70	42	0,50
8,5	0,47	0,47	100	11,3	0,10	150	52	0,32
21	1,16	0,70	250	20	0,06	400	60	0,15

Comparaison de l'action exercée par les différents adjuvants.

En vue de ces comparaisons, les essais ont tous été faits dans les mêmes conditions: 600° ; pression partielle de la vap. d'eau 0,72 atm.; prise de CaCl_2 0,310 à 0,330 gr.

Les adjuvants sont calcinés avant emploi jusqu'à poids constant.

A) CaCl_2 pur:

Rend. = 8,9%

B) $\text{CaCl}_2 + \text{SiO}_2$:*Silice précipitée.*

$2 \text{CaCl}_2 + 1 \text{SiO}_2$	(21,3% SiO ₂)	Rend. = 34%
$1 \text{CaCl}_2 + 1 \text{SiO}_2$	(34,9% SiO ₂)	Rend. = 43%
$1 \text{CaCl}_2 + 2 \text{SiO}_2$	(51,9% SiO ₂)	Rend. = 43%

On n'a donc pas intérêt à travailler avec des mélanges plus riches en silice que le mélange équimoléculaire.

Silice cristallisée (cristal de roche pulvérisé):

$1 \text{CaCl}_2 + 1 \text{SiO}_2$	Rend. = 42%
------------------------------------	-------------

Silice vitreuse:

$1 \text{CaCl}_2 + 1 \text{SiO}_2$	Rend. = 45%
------------------------------------	-------------

L'action de la silice sous ces différentes formes est sensiblement égale. Les différences observées sont plutôt dues à des variations de contact (pulvérisation inégale) qu'à des états d'énergie différents des formes de silice employées (SiO₂ amorphe = SiO₂ crist. + 2,21 cal. k.).

C) $\text{CaCl}_2 + \text{alumine}:$

$1 \text{CaCl}_2 + 1 \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 47,7\%$)	Rend. = 15%
----------------------------------------------------------------------------------	-------------

D) $\text{CaCl}_2 + \text{kaolin}$ ($2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$):

$1 \text{CaCl}_2 + 1/3 (2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) (\text{SiO}_2 = 21,5\%; \text{Al}_2\text{O}_3 = 18,5\%; \text{CaCl}_2 = 40\%)$	Rend. = 39%
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------

La proportion de silice dans ce mélange est la même que dans le mélange $2 \text{CaCl}_2 + 1 \text{SiO}_2$. Le rendement est cependant plus élevé.

E) $\text{CaCl}_2 + \text{orthose potassique}$ ($6 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$):

$1 \text{CaCl}_2 + 1/7 \text{orthose.} (\text{SiO}_2 = 26,2\%; \text{Al}_2\text{O}_3 = 8,3\%; \text{CaCl}_2 = 58,2\%)$	Rend. = 32%
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------

F) $\text{CaCl}_2 + \text{argile:}$

$(\text{SiO}_2 = 24,5\%; \text{Al}_2\text{O}_3 = 8,2\%; \text{CaCl}_2 = 40,1\%)$	Rend. = 28%
----------------------------------------------------------------------------------	-------------

G) $\text{CaCl}_2 + \text{natrolithe}$ ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$):

$1 \text{CaCl}_2 + 1/4 \text{natrolithe} (\text{SiO}_2 = 24,6\%; \text{Al}_2\text{O}_3 = 8,8\%; \text{CaCl}_2 = 46,0\%)$	Rend. = 27%
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------

Dans les essais E), F), G), le rendement est fortement diminué par la présence de corps basiques dans l'adjuvant. Il décroît aussi quand la teneur en silice diminue. L'amélioration par rapport au chlorure de calcium seul ou au chlorure de calcium mélangé à l'alumine reste cependant importante.

Obtention d'acide chlorhydrique à des concentrations plus élevées. C'est là un point qui présente un certain intérêt pratique; c'est pourquoi nous avons consacré quelques essais à son étude. Les résultats en sont indiqués ci-après. Ces essais, de plus longue durée, ont été faits avec le même appareillage, mais en remplissant complètement de substance le tube laboratoire dans la partie chauffée.

On entraîne 4,3 gr. d'eau par 2 litres d'azote et condense simplement l'acide à la sortie dans un mélange réfrigérant. On prélève à la fin de chaque heure 1,0 cm³ du condensat et titre pour avoir la concentration.

Tableau 8.

Produit	Temp. 0 C.	Durée (h.)	Conc. de l'ac. à la fin de chaque heure en %	Rend. total en %
CaCl_2	600	3	2 à 3	1,9
$\text{CaCl}_2 + \text{SiO}_2$	600	4	22, 19, 14, 14	23,4
$\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	600	3	20, 20, 19	24
$\text{CaCl}_2 + \text{SiO}_2$	650	3	30, 22, 22	33

On pourrait donc, en élevant un peu la température, obtenir de l'acide concentré et épuiser la masse dans un système continu, où la vapeur d'eau et le mélange $\text{CaCl}_2 + \text{SiO}_2$ circulaient en contre-courant.

Production de chlore. On a vu dans la partie théorique que la présence de l'oxygène dans le gaz circulant sur le chlorure de calcium, devait entraîner la formation de chlore, soit par oxydation de CaCl_2 , soit par la réaction de *Deacon*. Mais les proportions de chlore sont toujours très faibles et ne deviennent appréciables (1 à 2% de HCl dégagé) que dans les cas où CaCl_2 est additionné de SiO_2 . Cependant, si la vapeur d'eau n'est pas en excès, la production de chlore peut atteindre 10 à 12% de celle de HCl.

D'une manière générale, les constatations faites sont, comme on peut s'en rendre compte d'après les résultats expérimentaux, en accord avec les prévisions déduites de la théorie.

RÉSUMÉ.

Dans la partie théorique de ce travail, on a déterminé, à l'aide des formules de la thermodynamique chimique, les énergies libres et les constantes d'équilibre de la réaction d'hydrolyse par la vapeur d'eau de CaCl_2 , seul ou additionné de SiO_2 .

Selon ces calculs, les proportions de HCl dégagé par la réaction, augmentent notablement avec l'accroissement de la température et surtout si l'on ajoute à CaCl_2 de la silice qui se combine avec la chaux libérée.

Comme cela a été constaté dans des recherches précédentes relatives à l'équilibre de dissociation de CaSO_4 , l'addition de SiO_2 ne modifie pas sensiblement l'entropie de la réaction. Ainsi, en pareil cas, l'effet d'un adjuvant peut être évalué en se fondant uniquement sur la variation de la chaleur de réaction, qui peut être déduite des seules données thermochimiques.

La partie expérimentale a consisté à mesurer, en utilisant un appareillage et des méthodes de travail appropriés, le rendement de production de HCl (proportions de Cl extrait sous forme de HCl du CaCl_2 traité) dans différentes conditions expérimentales: notamment en faisant varier la température, la concentration de la vapeur d'eau et la nature des adjuvants ajoutés à CaCl_2 (SiO_2 , Al_2O_3 , kaolin, etc.). Des rendements dépassant 90% ont pu être atteints en opérant sur le mélange $\text{CaCl}_2 - \text{SiO}_2$ à des températures de 670—700°.

Les résultats des mesures ont été d'une façon générale conformes aux prévisions de la théorie.

Du point de vue pratique, la réaction présente un certain intérêt; car, comme on peut le conclure de certains de nos essais, il doit être possible d'obtenir de l'acide chlorhydrique concentré, en épuisant la masse: mélange de CaCl_2 avec SiO_2 ou un autre adjuvant, circulant en contre-courant avec la vapeur d'eau.

Nous tenons à remercier M. Paillard, Dr ès sc., chef de travaux, et M. Kundig, Dr ès sc., ancien assistant, pour le concours qu'ils nous ont prêté dans nos essais.

Laboratoires de chimie technique, théorique
et d'électrochimie. Université de Genève.