

181. Recherches sur l'hydrolyse par la vapeur d'eau de chlorures alcalins seuls ou additionnés de divers adjuvants

par E. Briner et P. Roth.

(21 VI 48)

Faisant suite à des recherches antérieures¹⁾ consacrées à l'hydrolyse du chlorure de calcium par la vapeur d'eau, nous avons soumis à une étude semblable l'hydrolyse des chlorures de lithium, sodium, potassium et rubidium.

Au sujet de la bibliographie de cette question, nous nous en tiendrons à quelques données récentes en renvoyant pour plus de détails à une autre publication²⁾. Nous croyons devoir citer notamment une étude purement expérimentale, celle de Guthrie et Nance³⁾ et un travail effectué il y a quelques années par Iler et Tauch⁴⁾. Ces derniers auteurs ont fait des recherches, au double point de vue expérimental et théorique, sur la formation équilibrée, à des températures supérieures à 1000°, du silicate de sodium et de l'acide chlorhydrique, à partir de sable siliceux, de chlorure de sodium et de vapeur d'eau; mais ce sont là des conditions un peu exceptionnelles, puisque le chlorure de sodium y est considéré comme participant à l'état de vapeur à la réaction.

Les résultats concernant les réactions d'hydrolyse des chlorures alcalins étant relativement peu nombreux, il nous a paru intéressant de soumettre le sujet à une étude systématique en nous basant en particulier sur les données à disposition pour les calculs thermodynamiques.

Comme il l'a été rappelé dans le travail précédent auquel il a été fait allusion¹⁾, les conditions de l'équilibre thermodynamique déterminent aussi les effets produits sur la vitesse de l'hydrolyse (et par conséquent sur les rendements) par plusieurs des facteurs agissant sur le phénomène, notamment la température et les additions de divers adjuvants, tels par exemple la silice.

Les relations à considérer pour les deux équilibres d'hydrolyse, l'un en l'absence, et l'autre en présence d'un adjuvant, comme la silice, sont les suivantes; M, y représentant le métal alcalin:



La constante d'équilibre:

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

¹⁾ E. Briner et N. Gagnaux, *Helv.* **31**, 556 (1948); Mlle N. Gagnaux, thèse, Genève (1947).

²⁾ Thèse de P. Roth, Genève (1948).

³⁾ *Trans. Faraday Soc.* **27**, 228 (1931).

⁴⁾ *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.* **37**, 853 (1941).

est unie à l'énergie libre ΔG^1) par $\Delta G = -RT \ln K_p$; ΔG étant relié à l'enthalpie ΔH et à l'entropie ΔS de la réaction par l'équation fondamentale de la thermodynamique chimique:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Au sujet de l'enthalpie ΔH , il y a lieu de préciser que 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 $\Delta H = -Q_p$.

Dans le mémoire précédemment cité, nous avons exposé les différentes méthodes suivies pour parvenir à la connaissance de l'énergie libre ΔG et de là à la constante d'équilibre K_p :

Méthode basée sur l'application, aux différentes températures, de l'équation fondamentale de la thermodynamique déjà citée plus haut.

Méthode de *Lewis* et *Randall*, fondée sur une relation de la forme:

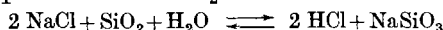
$$\Delta G = H_0 - \alpha T \ln T - \frac{1}{2} \beta T^2 - \frac{1}{6} \gamma T^3 + \dots + IT$$

déduite de l'équation fondamentale; α , β , γ sont les coefficients des termes de l'équation donnant la valeur de la somme algébrique des chaleurs moléculaires en fonction de T ; I est une constante d'intégration que l'on calcule en donnant à T la valeur standard 298° K.

Méthode d'*Ulich*, exposée et appliquée déjà dans un mémoire antérieur²).

De la constante d'équilibre K_p obtenue, on déduit, pour une pression donnée de la vapeur d'eau, la pression d'équilibre p_{HCl} (en atm.) de HCl, dont dépend le rendement de production de l'acide chlorhydrique.

Malheureusement, faute de données numériques nécessaires, le calcul n'a pu être effectué que pour l'une des réactions d'hydrolyse, celle de NaCl en présence de SiO_2 soit:



A cette réaction, nous avons appliqué les méthodes de *Lewis* et *Randall* et d'*Ulich*. Voici les résultats obtenus; les valeurs de p_{HCl} se rapportent à $P_{H_2O} = 1$ atm., d'où $P_{HCl} = \sqrt{K_p}$.

Tableau 1.

T	ΔG cal.	K_p <i>Lewis et</i> <i>Randall</i>	P_{HCl}	K_p <i>Ulich</i>
298	40800	$1,26 \cdot 10^{-30}$	$1,12 \cdot 10^{-15}$	$1,26 \cdot 10^{-30}$
673	30300	$1,26 \cdot 10^{-10}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$1,32 \cdot 10^{-10}$
1073	19860	$9,22 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-2}$	$4,75 \cdot 10^{-5}$

¹) Selon des conventions internationales récemment adoptées pour les symboles physico-chimiques, ΔG remplace ΔF , très fréquemment utilisé auparavant.

²) *E. Briner*, *Helv.* **28**, 21 (1935).

La concordance entre les deux méthodes est assez satisfaisante sauf pour la température la plus élevée; mais il faut remarquer que le degré d'approximation atteint dans la méthode d'*Ulich* dépend de l'exactitude réalisée dans le calcul des valeurs moyennes appropriées des chaleurs moléculaires.

De toute façon, on voit que l'élévation de la température est très favorable à l'équilibre dans le sens de la formation de l'acide chlorhydrique et par conséquent à la production de ce corps par l'hydrolyse.

Dans nos recherches, nous voulions aussi étudier plus spécialement l'effet produit par l'addition de substances, à l'état solide, capables de se combiner avec l'oxyde (ou l'hydroxyde) libéré par la réaction d'hydrolyse. D'après les résultats des précédentes recherches, on a pu voir combien cette addition améliorait le rendement de l'hydrolyse de CaCl_2 . Le calcul avait été possible pour cet équilibre, car on disposait des données nécessaires soit pour l'hydrolyse sans SiO_2 , qui donne le produit solide CaO , soit pour l'hydrolyse avec SiO_2 , qui conduit au produit solide CaSiO_3 .

Or, dans le cas de l'hydrolyse des chlorures alcalins, les données nécessaires à des calculs semblables font défaut; toutefois, une règle trouvée dans les études précédentes¹⁾ permet, par son application, de suppléer à cette insuffisance.

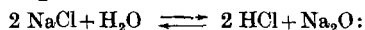
Il a été en effet montré que l'addition à un sel solide d'un adjuvant solide, dont les constituants se retrouvent dans le produit solide de la réaction, donne lieu à une variation de l'énergie libre de la réaction assez exactement égale à la variation de l'enthalpie de la réaction. Ce résultat est dû à ce que l'entropie ΔS de la réaction, qui est la différence $\Sigma \Delta S_2 - \Sigma \Delta S_1$ 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 fait, comme on l'a rappelé, c'est là une conséquence de la règle, énoncée déjà anciennement par *Kopp* et *Neumann* et selon laquelle la chaleur moléculaire d'une combinaison à l'état solide est une propriété additive des chaleurs atomiques des éléments qui la composent. Or, précisément, dans notre étude nous nous en sommes tenus plus particulièrement au domaine de température dans lequel cette condition est respectée (absence de corps fondus).

En ce qui concerne l'hydrolyse de NaCl , nous avons pu notamment procéder au calcul de l'effet produit par l'adjuvant SiO_2 , en nous servant d'une valeur de l'énergie libre de Na_2O , déduite par *Kelley*²⁾ des énergies libres de formation de SiO_2 et de Na_2SiO_3 , et en admettant, comme la justification en a été rappelée plus haut, l'additivité des entropies.

¹⁾ *E. Briner*, loc. cit.; thèse de *N. Gagnaux*; *E. Briner* et *N. Gagnaux*, loc. cit.

²⁾ *Kelley*, J. Am. Soc. **61**, 471 (1939).

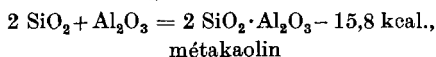
Le calcul, fait pour la température standard $T = 298^{\circ} \text{K}$, a donné les résultats suivants pour la réaction:



$$\Delta H = 110,9 \text{ kcal.}, \Delta G = 101,5 \text{ kcal.}, K_p = 5,0 \cdot 10^{-75}, p_{\text{HCl}} = 7,1 \cdot 10^{-37}.$$

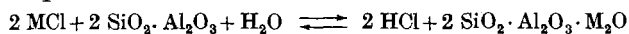
En comparant avec les valeurs du tableau 1 relatives à l'hydrolyse de NaCl en présence de SiO_2 , on voit que le gain réalisé sur l'énergie libre, et par conséquent sur la pression d'équilibre de HCl, est considérable. Il serait à peu près le même pour des températures plus élevées, en raison des règles d'additivité mentionnées plus haut¹⁾. Ces résultats, qui n'ont qu'une valeur comparative, mettent cependant bien en évidence l'influence marquée qu'exerce l'adjuvant SiO_2 .

Mais il est un autre adjuvant qui a retenu tout particulièrement notre attention par l'intensité de son action. Il s'agit du kaolin déshydraté, désigné souvent du nom de métakaolin, dont l'effet, qui dépasse de beaucoup celui de la silice, trouve aussi son interprétation dans les considérations qui viennent d'être exposées. En effet, d'après les recherches calorimétriques effectuées sur ce corps par *Klever* et *Kordes*²⁾, sa formation, à partir de la silice et de l'alumine, s'exprime par l'équation thermochimique:



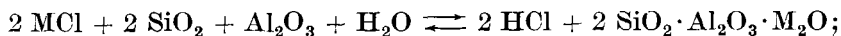
elle est donc assez fortement endothermique.

L'équilibre d'hydrolyse avec addition de métakaolin sera représenté par l'équation:



si le solide formé répond bien à la formule $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}_2\text{O}$, ce qu'attestent les résultats d'analyse signalés dans la partie expérimentale.

La chaleur de formation du silico-aluminate de sodium n'est pas connue, mais sa connaissance n'est pas nécessaire pour le calcul du gain de chaleur de réaction réalisé sur la réaction d'hydrolyse avec addition du mélange $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, soit:



car ce gain est précisément égal à 15,8 kcal., comme le montre l'application aux deux réactions d'hydrolyse, qui viennent d'être mentionnées, de la règle de *Hess*. Or, selon le raisonnement basé sur l'égalité des entropies des deux réactions, l'énergie libre subira aussi une variation de 15,8 kcal.; ce qui, selon le sens dans lequel ce gain se produira, conduira à un notable accroissement de la constante d'équilibre d'hydrolyse, et par suite à une forte amélioration des rendements de production de l'acide chlorhydrique. On verra, par

¹⁾ Voir le tableau page 543 du mémoire *E. Briner* et *N. Gagnaux*, loc. cit.

²⁾ Verh. Kaiser-Wilh.-Inst. Silikatforsch. **3**, 17 (1930).

les tableaux et les courbes relatifs à l'hydrolyse de NaCl et KCl en présence de kaolin, que ce dernier corps est de beaucoup le plus actif des adjuvants utilisés, silice ou mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$.

Enfin, les observations faites sur le chlorure de lithium seul ou additionné de silice — qui ont montré que les rendements caractérisant le chlorure de lithium sont plus élevés que ceux relatifs aux autres chlorures alcalins — ont pu être interprétées par l'application de l'équation approchée de *Nernst*.

Bien que l'exactitude de cette équation laisse beaucoup à désirer, cette méthode de calcul peut néanmoins fournir des indications utiles s'il s'agit de comparaisons — ce qui est le cas ici — portant sur des corps analogues, étudiés dans des conditions semblables.

Les calculs ainsi effectués¹⁾ montrent que les constantes d'équilibre de l'hydrolyse du chlorure de lithium seul ou en présence de silice sont nettement plus élevées que les constantes d'équilibre correspondantes relatives à l'hydrolyse du chlorure de sodium.

Partie expérimentale.

Dans la plupart des essais, nous avons utilisé un appareil semblable à celui décrit et figuré dans le précédent mémoire; on voudra bien s'y reporter, également en ce qui concerne le mode opératoire et les méthodes d'analyse. Rappelons seulement que le dispositif expérimental¹⁾ permet de faire varier à volonté: 1° la température à laquelle est porté le chlorure alcalin additionné ou non d'un adjuvant lors de l'hydrolyse; 2° la quantité de vapeur entraînée par le courant d'azote et passant sur la prise d'essai; 3° la concentration de la vapeur d'eau dans le courant gazeux. Rappelons également que les résultats de l'hydrolyse sont exprimés en «rendements», qui représentent les quantités d'acide chlorhydrique produit rapportées à celles qu'on obtiendrait lors de l'hydrolyse complète des chlorures mis en œuvre; ces rendements donnent par conséquent la proportion du chlorure hydrolysé.

Les résultats consignés dans les tableaux suivants se rapportent à des essais d'une durée de 60 minutes; le débit d'azote de 12 l./h. entraîne 8,4 gr. de vapeur d'eau soit 10,45 litres de vapeur d'eau. Le mélange gazeux passe sur une nacelle de platine contenant des quantités équimoléculaires (1/200 de mol. gr.) des chlorures alcalins mélangés ou non à des quantités équimoléculaires d'adjuvant.

Tableau 2.
Rendements en absence de tout adjuvant.

t	LiCl	NaCl	KCl	RbCl
550° C.	0,51%	0,52%	1,2%	0,5%
600° C.	0,85%	0,82%	1,3%	0,6%
650° C.	7,2%	1,2%	1,5%	1,95%
700° C.	12,4%	1,6%	1,8%	3,6%
750° C.	17,1%	1,9%	2,1%	4,6%
800° C.	23,2%	2,5%	7,8%	6,9%
850° C.	28,1%	15,0%	12,5%	14,1%
900° C.	33,0%	27,6%	14,2%	16,5%

¹⁾ Cf. thèse *P. Roth*, Genève (1948).

On reconnaît l'influence très favorable exercée sur les rendements par l'élévation de température. On remarquera, en outre, le fort accroissement de ces rendements lorsque la température dépasse le point de fusion des chlorures. LiCl, 613°; NaCl, 801°; KCl, 776° et RbCl, 715°. On pouvait s'attendre à cet effet, car les contacts entre gaz et liquides sont meilleurs qu'entre gaz et solides.

Tableau 3.
Rendements en présence de silice.

t	LiCl	NaCl	KCl	RbCl
400° C.	1,5%			
450° C.	3,9%			
500° C.	10,6%			
550° C.	57,4%	0,9%	1,4%	
600° C.	86,6%	2,3%	3,8%	0,6%
650° C.	93,3%	4,4%	7,5%	2,1%
700° C.		7,0%	8,9%	9,4%
750° C.		10,6%	9,9%	12,8%
800° C.		15,2%	10,8%	16,2%
850° C.		32,3%	13,0%	16,4%
900° C.		37,2%	14,1%	16,5%

L'effet dû à la silice se manifeste d'une manière notable à toutes températures; il est particulièrement marqué pour le chlorure de lithium, même aux températures où ce sel est solide, car l'hydrolyse apparaît déjà d'une façon appréciable à la température de 400°; l'explication de cette constatation a été donnée plus haut.

Tableau 4.
Rendements en présence d'alumine.

t	LiCl	NaCl	KCl	RbCl
550° C.	1,6%			
600° C.	3,0%	0,9%	1,3%	0,5%
650° C.	18,9%	1,9%	2,6%	1,1%
700° C.	39,8%	3,2%	6,0%	6,2%
750° C.	44,9%	4,7%	7,7%	10,6%
800° C.		7,0%	9,3%	14,9%
850° C.		32,1%	12,8%	16,3%

L'action de l'alumine est, toutes autres conditions égales, moins favorable que celle de la silice, ce qui doit être attribué au fait que le gain réalisé sur la chaleur de réaction est plus fort dans le cas de la silice.

Comme on le voit, l'amélioration des rendements réalisée par l'addition du méta-kaolin est particulièrement marquée. Pour les températures qui sont plus spécialement intéressantes du point de vue de l'application des considérations théoriques développées plus haut, soit les températures où les sels sont solides, nous noterons par exemple qu'à 700°, pour le chlorure de sodium, le rendement est près de 9 fois plus élevé que celui atteint avec la silice et, pour le chlorure de potassium, 7 fois plus élevé.

L'intensité de l'effet dû au métakaolin apparaît d'une manière spécialement marquée dans les deux graphiques (figures 1 et 2), où sont comparées les courbes relatives à l'hydrolyse du chlorure de sodium et du chlorure de potassium seuls (courbe + + +), en présence

d'alumine (courbe — — —), en présence de silice (courbe —) et en présence de kaolin (courbe). La cause de ces fortes améliorations a été justifiée théoriquement dans la première partie.

Tableau 5.
Rendements en présence de kaolin.

t	LiCl	NaCl	KCl	RbCl
400° C.	1,5%			3,4%
450° C.	12,3%	2,2%	4,2%	15,2%
500° C.	39,0%	4,4%	8,7%	27,8%
550° C.	62,5%	8,2%	14,4%	37,6%
600° C.	68,9%	21,2%	24,4%	47,1%
650° C.	72,2%	42,4%	37,9%	55,2%
700° C.	73,4%	61,9%	50,5%	61,9%
750° C.		71,4%	66,2%	64,7%
800° C.		77,6%	77,5%	65,8%

Quant à la composition des silico-aluminates formés par l'hydrolyse en présence de kaolin déshydraté, nous l'avons déterminée en analysant, par les méthodes appropriées¹⁾, les produits obtenus en traitant dans un courant d'azote dans les mêmes conditions que dans

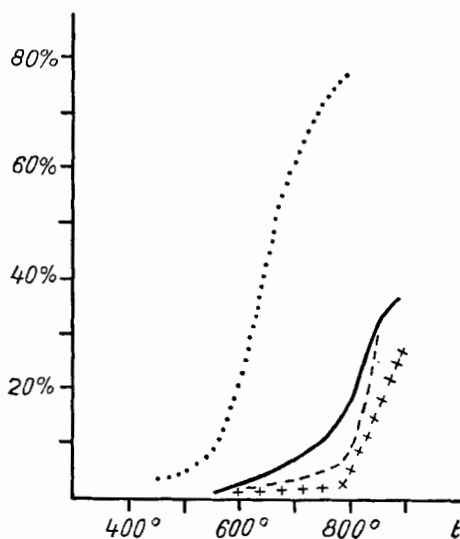


Fig. 1.
Rendements pour le chlorure de sodium.

les premières séries d'expériences, mais pendant six heures consécutives, les chlorures alcalins en très gros excès sur les quantités d'adjuvants additionnés; les températures auxquelles les essais ont été effectués sont celles qui correspondent à des rendements élevés; ainsi la totalité du kaolin a été transformée et le silico-aluminate a pu être séparé par simple lavage du chlorure en excès.

¹⁾ Voir pour plus de détails la thèse de P. Roth, loc. cit.

Les valeurs obtenues dans ces analyses conduisent à très peu de chose près, pour le silico-aluminate, à la composition $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}_2\text{O}$ qui est celle des néphélines. M. le Professeur *E. Brandenberger* (de l'Ecole Polytechnique Fédérale) auquel nous exprimons nos sincères remerciements, a bien voulu faire pour nous une étude cristallographique par les spectres de rayons X de ces produits; mais ces examens n'ont malheureusement pas été concluants en raison du peu de netteté des diagrammes obtenus.

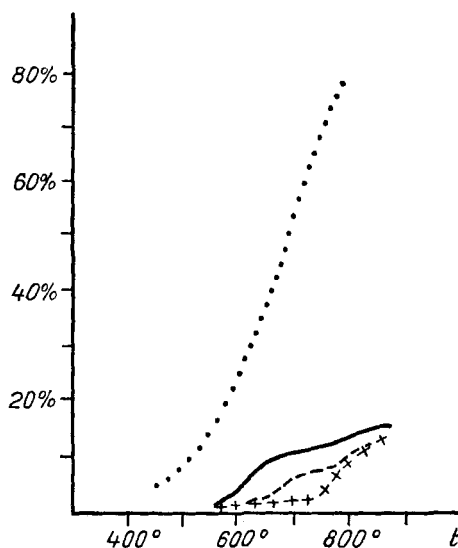


Fig. 2.

Rendements pour le chlorure de potassium.

Cependant, la preuve que le métakaolin est bien entré comme tel en combinaison avec l'oxyde alcalin dérivant du chlorure, pour donner un silico-aluminate, se manifeste par son action qui est autrement plus marquée que celle de la silice; on a vu plus haut que cette action s'explique par les propriétés énergétiques particulières au métakaolin.

Pour souligner cet effet du métakaolin, nous détachons encore de nos résultats le tableau suivant qui montre la gradation des rendements de l'hydrolyse du chlorure de sodium à 700°, quand on fait varier la nature et dans une certaine mesure les proportions des adjuvants:

Tableau 6.

Mélange utilisé	Rendements
$\text{ClNa} + \text{Al}_2\text{O}_3$	3,2%
$\text{ClNa} + \text{SiO}_2$	7,0%
$\text{ClNa} + 2 \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$.	8,8%
$\text{ClNa} + 3 \text{SiO}_2$	9,9%
$\text{ClNa} + 1/3 \text{Si}_2\text{O}_7\text{Al}_2$. .	39,3%
$\text{ClNa} + \text{Si}_2\text{O}_7\text{Al}_2$	62,0%

Nous avons effectué une série d'essais en faisant agir, dans un appareil approprié¹⁾, la vapeur d'eau non mélangée à l'azote mais sous pression réduite. Le dispositif favorisant

¹⁾ Voir pour la description de l'appareil la thèse de *P. Roth*, loc. cit.

le départ du produit gazeux de la réaction d'hydrolyse, le rendement est encore amélioré, même lorsqu'on fait circuler dans le tube une quantité de vapeur d'eau inférieure à celle admise dans les séries d'essais dont les résultats ont été donnés plus haut.

On se rend compte de cet avantage par les valeurs indiquées dans le tableau suivant, qui se rapporte à des essais relatifs à l'hydrolyse du chlorure de sodium et du chlorure de potassium en présence de métakaolin. Dans ces essais, la quantité de vapeur d'eau passant pendant une heure était seulement de 2,65 gr. au lieu de 8,4 gr. dans les essais précédents. Les valeurs entre parenthèses se rapportent aux essais à pression ordinaire signalés plus haut.

Tableau 7.

t	Rendements NaCl + méta- kaolin	Rendement KCl + méta- kaolin
650°	73,7 (42,4)%	61,9 (37,9)%
700°	84,6 (61,9)%	77,6 (50,5)%
750°	88,2 (71,4)%	84,9 (66,2)%

En outre, les concentrations d'acide chlorhydrique obtenues sont, de ce fait, notablement accrues; à 750°, pour le mélange NaCl + métakaolin, 2% au lieu de 0,24%; pour le mélange KCl + métakaolin, 1,5% au lieu de 0,18%.

RÉSUMÉ.

Les auteurs ont déterminé les rendements en acide chlorhydrique produit par l'hydrolyse, au moyen de la vapeur d'eau, de différents chlorures alcalins en présence ou non d'adjuvants (silice, alumine, kaolin). Ces rendements sont fonction de la pression de HCl dans l'équilibre d'hydrolyse des sels.

L'effet plus ou moins favorable dû à la présence d'adjuvants peut être interprété et calculé par la variation de l'énergie libre du système. Or, du fait que l'entropie de la réaction ne varie pour ainsi dire pas lorsqu'on ajoute l'adjuvant — la raison en est dans l'additivité des chaleurs atomiques des corps solides —, le gain énergétique réalisé et par conséquent l'amélioration du rendement en acide chlorhydrique dégagé, est déterminé assez exactement par le gain réalisé sur la chaleur de réaction; la valeur de ce gain peut donc être calculée à partir des seules données thermochimiques.

C'est ainsi que l'amélioration particulièrement marquée, due à l'addition au chlorure de kaolin déshydraté (métakaolin), est attribuable au fait que, selon des mesures thermochimiques, le métakaolin se forme par une réaction assez fortement endothermique à partir de la silice et de l'alumine.

Nous tenons à remercier M. H. Paillard, Dr ès sciences, Chef de travaux, pour le concours qu'il a bien voulu nous prêter en diverses occasions au cours de ce travail.

Laboratoire de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie de l'Université, Genève.