

50376
1961
69

50376
1961
69

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

MEMOIRE

pour l'Obtention du
DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES
de Sciences Physiques

DECOMPOSITION ISOTHERME DU NITRATE DE CALCIUM
ESSAI D'INTERPRETATION DE LA REACTION

par Jacques BODART



JURY : Mademoiselle M.L. DELVAULLE, Président

Messieurs J.E. GERMAIN

J. HEUBEL

Examineurs

Lille, le 25 Février 1961.

Ce travail a été réalisé sous la direction de
Monsieur HEUBEL, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

Je tiens à exprimer à Monsieur HEUBEL toute ma
gratitude pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé à son
laboratoire, pour les nombreux encouragements et les conseils
qu'il m'a prodigués tout au long de mon travail.

Je remercie Messieurs MARION et TRIDOT, Pro-
fesseurs à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, de
m'avoir permis d'effectuer les clichés de Rayons X dans leur
laboratoire.

Je remercie, enfin, tous mes camarades pour
l'aide précieuse qu'ils m'ont souvent apportée.

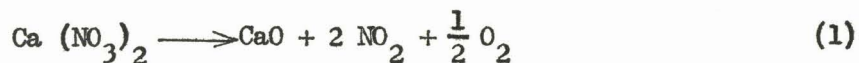
Chapitre I

PYROLYSE DU NITRATE DE CALCIUM

SOUS LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

I. GENERALITES ET DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

Bien que le nitrate de calcium soit un sel très courant, il semble que sa décomposition thermique n'ait pas donné lieu à de nombreux travaux. Si OSWALD, dans ses remarquables recherches sur les nitrites, en 1914 (1), indique que la température de décomposition est voisine de 500° et signale, à propos du nitrate de Ba, que la vitesse de décomposition subit une discontinuité à la fusion, il faut attendre 1924 pour voir un petit paragraphe consacré au nitrate de calcium par J.R. PARTINGTON et F.A. WILLIAMS (2), dans leur étude sur la réaction entre la chaux et le bioxyde d'azote. Ils admettent une décomposition en nitrite et oxygène comme OSWALD, mais surtout, à température élevée, la formation de CaO - NO₂ et oxygène suivant :



L'intérêt de ces mémoires - comme de celui, plus ancien, de RAY et GANGULI (3) - est de montrer la facilité de passage de CaO au nitrite et au nitrate et aussi du nitrite au nitrate en présence de NO_2 . Toutes ces réactions sont donc intimement liées.

Plus récemment, S.P.SHARGORODSKII, O.I.SHOR (4), déterminent la stabilité thermique des nitrates alcalino-terreux et les classent suivant cette propriété. Ils trouvent ainsi, par thermogravimétrie, que la décomposition du nitrate de calcium commence entre 480 et 500°.

En 1955, GORDON et CAMPBELL (5) étudient, par analyse thermique différentielle, toutes les transformations des nitrates et perchlorates alcalins ou alcalino-terreux, en fonction de la température - entre 20 et 800°C - avec une vitesse de chauffe de 15°/min. Ils obtiennent des courbes reproductibles et repèrent, pour $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en particulier, trois températures : 550°, fusion du nitrate ; 581°, formation intense des bulles gazeuses ; 612°, évolution importante de "fumées nitreuses".

Se reliant au problème du nitrate, on trouve un certain nombre de travaux relatifs à la thermolyse du nitrite, tels que les études de T.M.OZA et V.T.OZA (6, 7, 8), qui semblent s'être spécialisés dans la thermolyse des nitrates, nitrites et hyponitrites, et aussi à la réaction du bioxyde d'azote sur les oxydes métalliques (9) et sur les hyponitrites, nitrites et oxydes (10).

Cependant, il ne semble pas exister, à l'heure actuelle, de travail consacré à la pyrolyse isotherme du nitrate de calcium. L'objet de la présente étude est de contribuer à combler cette lacune.

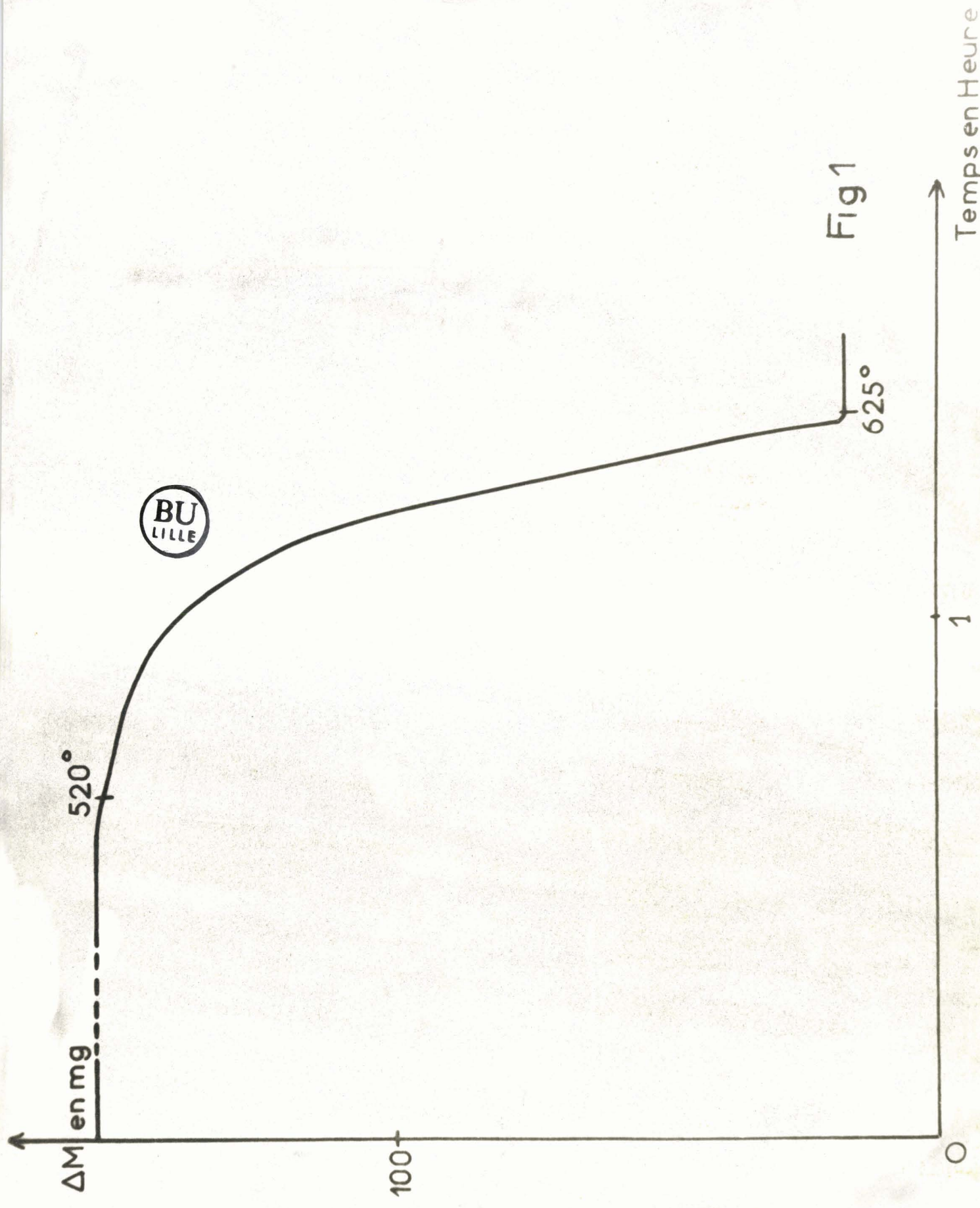
II. ESSAIS PRELIMINAIRES ET TECHNIQUES DE MESURES

L'essentiel de ce travail a été réalisé à l'aide d'une thermobalance Adamel à enregistrement graphique, avec une vitesse de chauffe de 150°/heure (2,5°/min) et sous courant d'azote, sauf mention contraire ; le débit du gaz de balayage est de 200 cm³/min. Elle a été contrôlée par l'analyse des phases solides après expérience, le dosage portant sur l'oxyde, le nitrite et le nitrate dont la somme doit donner la masse totale de l'échantillon (nous n'avons pas fait d'analyse de gaz, la technique étant trop longue à montrer pour un travail restreint comme celui-ci). Le nitrate de calcium anhydre est préparé par déshydratation de Ca (NO₃)₂ · 4 H₂O "pour usages scientifiques", sous pression réduite vers 100° en présence de P₂O₅ pendant une quinzaine de jours, puis contrôlé analytiquement et à la thermobalance.

TABLEAU I - DOSAGES



	Ca (NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O		Ca (NO ₃) ₂		Ca (NO ₃) ₂		H ₂ O		Formule
	pesé	Dosage azote total		par dosage Ca ⁺⁺		g	moles		
Avant dessiccation	g	g	moles	g	moles	g	moles		
	0,7144	0,492	3 × 10 ⁻³			0,2224	12,35	Ca (NO ₃) ₂ · 4,12 H ₂ O	
	0,7144			0,497	3,03 × 10 ⁻³	0,2174	12,1	Ca (NO ₃) ₂ · 3,99 H ₂ O	
Après dessiccation	Ca (NO ₃) ₂		Ca (NO ₃) ₂		Ca (NO ₃) ₂				Formule
	pesé	Dosage azote total		par dosage Ca ⁺⁺					
	g	g	moles	g	moles				
	0,813	0,802	4,89 · 10 ⁻³					Ca (NO ₃) ₂	
	0,813			0,805	4,90 · 10 ⁻³				



BU
LILLE

Fig 1

520°

625°

ΔM en mg

100

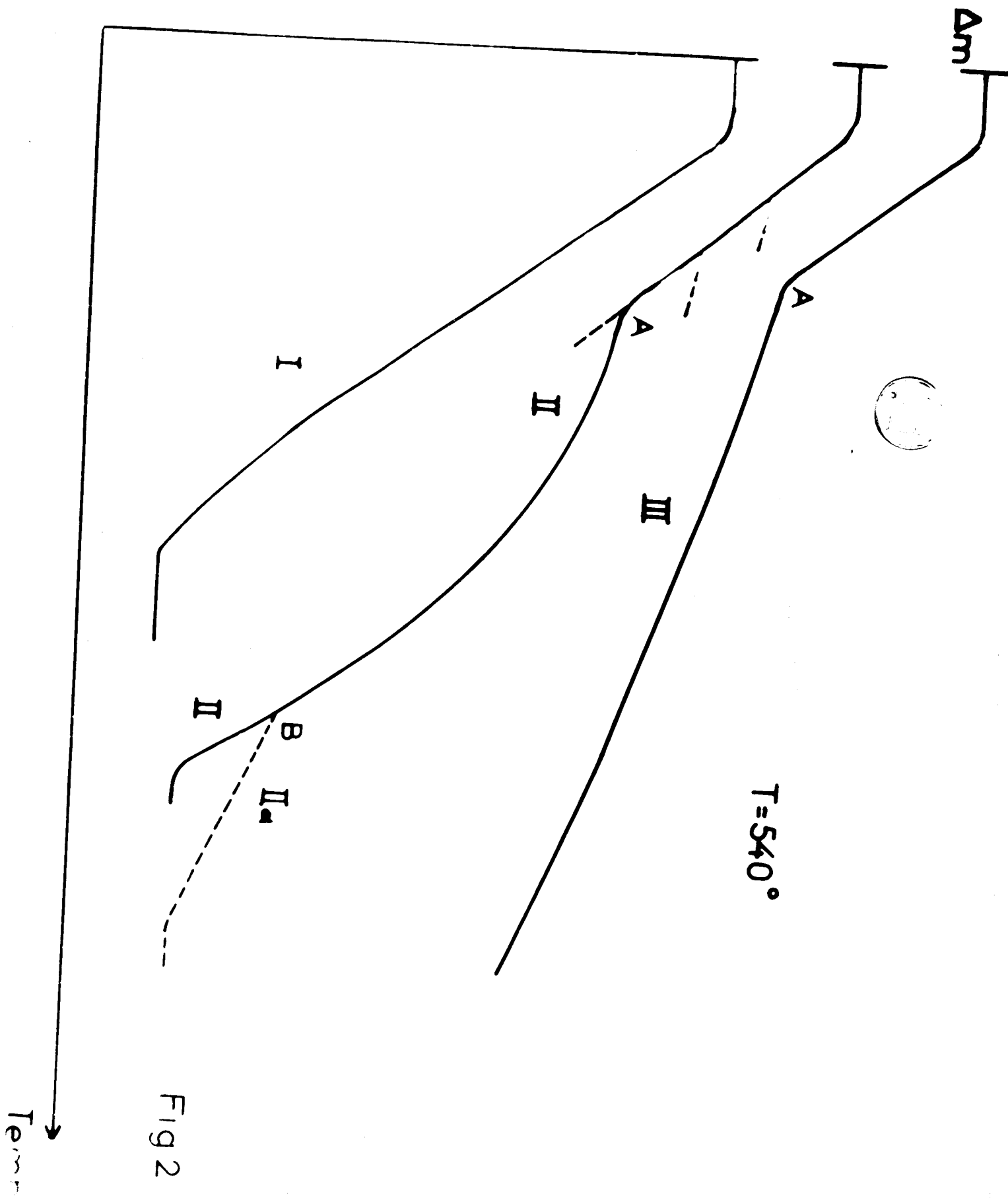
1

Temps en Heure

Les premiers essais ont été faits à température linéairement croissante (150°/heure). Avec cette vitesse de chauffe, la perte de masse devient appréciable à 520°. La décomposition, continue, s'accélère rapidement ; elle est terminée à 630° avec les échantillons de quelques centaines de mg (Fig.1). Le résidu est alors CaO pur. Sur certaines courbes, cependant, il existe un palier intermédiaire entre celui du nitrate et celui de l'oxyde. Il se situe assez près du palier nitrate. Son ordonnée est variable et il ne correspond à aucune espèce chimique connue.

Pour étudier, plus en détail, cette thermolyse, nous avons fait les essais suivants à température constante entre 530 et 550°. Les expériences les plus nombreuses se rapportent à 540°.

L'échantillon - dont la masse est comprise entre 100 et 400 mg - est porté rapidement à une température inférieure d'une cinquantaine de degrés à celle de l'expérience, puis on met en route le programme de chauffe linéaire et on bloque le tambour lorsque la température lue sur le millivoltmètre est inférieure de 10° à celle choisie. Elle continue à monter grâce à l'inertie thermique du four et se stabilise à la valeur choisie. La température est repérée par un thermocouple Pt/Pt - Rh à $\pm 4^\circ$ près. Le courant gazeux de balayage est maintenu constant pendant toute l'expérience, grâce à un débit-mètre.



III. EXPERIENCES EN ATMOSPHERE D'AZOTE

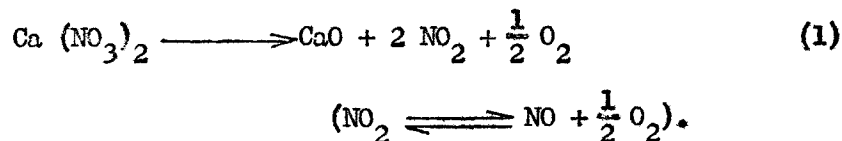
Les courbes obtenues ont des allures très diverses, même si les conditions de travail sont identiques (température, masse, débit gazeux, pression extérieure) et aucun essai n'est rigoureusement reproductible avec certitude. De fait, si le nombre d'expériences est grand, on trouve des lots de courbes approximativement superposables et on peut les classer en différents types, dont les principaux sont représentés par la Fig. 2 (I, II, IIIa, III), étant entendu que la combinaison de ces différents types peut se produire.

L'intervention d'un ou de plusieurs facteurs physiques échappant au contrôle de l'opérateur nous a paru probable après un certain nombre d'essais, et nous nous sommes attaché, par la suite, à les préciser en même temps que les réactions qui interviennent.

A. Courbes de thermolyse sans accident (Fig.2, I)

Le phénomène ne change pas d'allure pendant la décomposition. Ce type de courbe est rare. Nous avons pu l'obtenir 3 ou 4 fois, sur un nombre d'essais de l'ordre de 60. Par contre, on le retrouve partiellement sur tous les enregistrements à quelques exceptions près. Nous y reviendrons par la suite. La pente varie peu, diminuant faiblement lorsqu'on se rapproche du palier de l'oxyde. Un fait est remarquable : à la fin de l'essai, le résidu est pulvérulent, de même, chaque fois que l'on interrompt la pyrolyse sur le tronçon correspondant (Fig.2, Courbe II, avant le point A). Ce

type de courbe correspond donc à une réaction solide-gaz, que nous schématisons par :



Il est logique de trouver rarement ce type de courbe, car les mélanges nitrate - CaO sont fondus à la température d'expérience pour de très faibles teneurs en CaO. Nous avons fait, à ce sujet, quelques essais que nous relaterons plus loin. Mais la formation de la phase liquide nécessite la réaction entre deux solides $\text{Ca (NO}_3)_2$ et CaO et les deux phases peuvent exister en état d'équilibre métastable. Cela dépend du contact entre chaux et nitrate, qui est essentiellement fonction du déroulement local de la réaction. Grosseur des grains et hétérogénéité superficielle interviennent certainement. La durée, dans le temps, de cet état métastable est donc essentiellement variable, quoique de moins en moins probable, lorsque la proportion de chaux augmente.

La pente de la courbe de décomposition hétérogène solide-gaz est constante si masse de départ et température sont constantes, aux erreurs d'expérience près, et indiquent, en admettant le schéma réactionnel (1), que la moitié environ du nitrate est décomposée en une heure pour une masse de l'ordre de 400 mg. La vitesse de perte de masse diminue faiblement si le taux de décomposition augmente. Elle croît avec la température.

Voici quelques résultats relatifs à ces mesures :

TABLEAU II

Température	Massa nitrate initial en mg	Nitrate initial en moles	(Pente) Perte mg/heure	(Pente) Perte évaluée en moles N_2O_5 /heure
555°	467	$2,85 \times 10^{-3}$	170	$1,575 \times 10^{-3}$
550°	396	$2,42 \times 10^{-3}$	146	$1,35 \times 10^{-3}$
550°	396	$2,42 \times 10^{-3}$	154	$1,42 \times 10^{-3}$
540°	396	$2,42 \times 10^{-3}$	115,4	$1,07 \times 10^{-3}$
540°	396	$2,42 \times 10^{-3}$	115,4	$1,07 \times 10^{-3}$
540°	396	$2,42 \times 10^{-3}$	118,4	$1,1 \times 10^{-3}$
540°	396	$2,42 \times 10^{-3}$	121	$1,12 \times 10^{-3}$
530°	396	$2,42 \times 10^{-3}$	91	$0,84 \times 10^{-3}$
530°	396	$2,42 \times 10^{-3}$	86,2	$0,8 \times 10^{-3}$
540°	200	$1,22 \times 10^{-3}$	72	$0,66 \times 10^{-3}$
540°	100	$0,61 \times 10^{-3}$	36	$0,33 \times 10^{-3}$



L'augmentation de la vitesse de réaction avec la température apparaît nettement d'après ces chiffres. Il eut été intéressant de faire des mesures dans un domaine plus étendu, en raison de l'incertitude relative à la température, pour pouvoir en tirer des renseignements plus quantitatifs, mais on est limité inférieurement par la faible vitesse de la réaction et supérieurement parce que, au moment où l'on atteint des températures plus élevées, la liquéfaction s'est déjà produite.

Autre remarque, si la masse initiale décroît, la pente a tendance à décroître alors que celle-ci varie très peu en fonction du taux de décomposition. Il y a là une incohérence apparente que l'on peut expliquer en admettant que la réaction se propage à l'intérieur de la masse, augmentant ainsi la surface du nitrate solide.

Il est remarquable que, dans le cas de la décomposition hétérogène solide-gaz, le résidu prélevé en cours de pyrolyse ne contient que des traces souvent indosables de nitrite. Il semble donc que la décomposition du nitrate conduise directement à l'oxyde, à la température considérée, sans passer par le stade nitrite, comme le suppose OSWALD et que (1) est la seule réaction qui ait lieu ou au moins la réaction largement prépondérante.

B. Courbes de thermolyse avec fusion (Fig.2, Courbes II et II-a et III)

Ces courbes sont extrêmement fréquentes ; la fusion est caractérisée par un changement de pente très net, qui intervient lorsque l'état métastable, dont il a été question, cesse. Ce point est appelé A et nous le désignerons, pour des raisons de commodité, par cassure, bien que le passage de l'une à l'autre des cinétiques soit progressive. Là encore, on peut observer un type de courbe très fréquent avec augmentation progressive de la vitesse après A (Fig. 2, II et II-a) et à un autre, très rare, où la vitesse au contraire reste sensiblement constante, la décomposition devenant très lente (Fig.2, III), dans l'intervalle de temps de l'expérience.

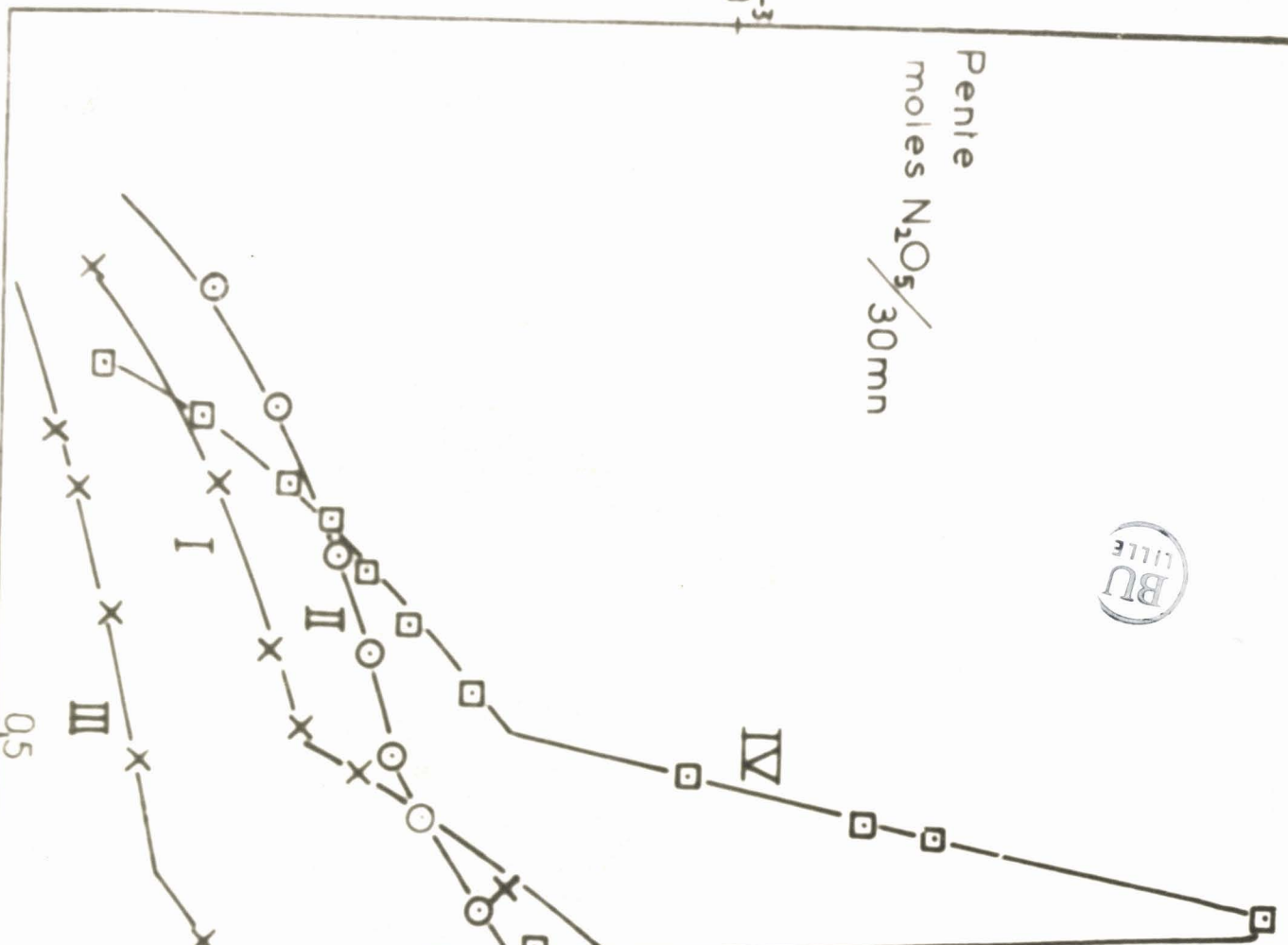
De toute façon, dès après la cassure, la vitesse de décomposition est d'abord très lente, 5 à 10 fois plus faible que dans la réaction solide-gaz initiale. Du fait de l'apparition de la phase liquide, qui est, au moins au début de la décomposition, une solution de CaO dans $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - comme le montre le début de la courbe d'analyse thermique (voir plus loin) - les gaz qui se forment, NO_2 et oxygène, traversent la phase liquide avant



Pente
moles N_2O_5 / 30mn

10^{-3}

$\frac{CaO}{CaO + Ca(NO_3)_2}$

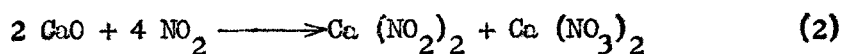


I	$Mn: Ca(NO_3)_2 = 269 \text{ mg}$	$T = 540^\circ$
II	$= 396 \text{ mg}$	$T = 540^\circ$
III	$= 280 \text{ mg}$	$T = 530^\circ$
IV	$= 368 \text{ mg}$	$T = 550^\circ$
	$Mn: CaO = 28 \text{ mg}$	

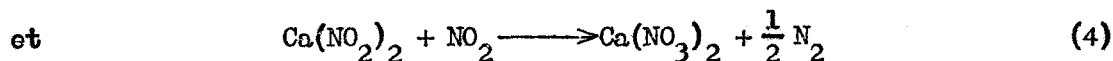
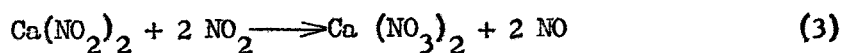
Fig 3

1

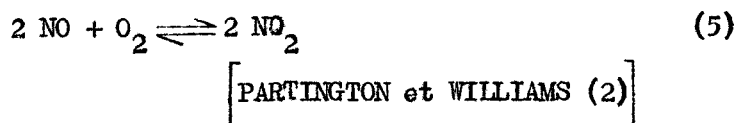
d'être balayés par le courant d'azote. Or, il est connu que NO_2 réagit sur l'oxyde CaO en donnant du nitrite et du nitrate. La proportion de nitrate augmente avec la température. PARTINGTON et WILLIAMS (2) admettent que la réaction première est :



suggérée par OSWALD (1) et admise par OZA (8). Le nitrite s'oxyde en nitrate, suivant :



L'oxygène en présence de NO ou NO_2 peut ainsi jouer le rôle d'oxydant en raison de l'équilibre :



CaO ne réagit pas avec NO , contrairement à Na_2O . Nous l'avons vérifié en chauffant à la thermobalance CaO en atmosphère NO . On obtient pratiquement un palier.

Cette action de NO_2 sur CaO , en présence d'oxygène, conduit donc à une reformation de nitrate.

La décomposition du nitrate suivant (1) se trouve donc concurrencée par la réaction de formation du nitrate, avec réduction de NO_2 , la fraction réagissant suivant (4) étant perdue. La vitesse globale, somme des vitesses de (1), (2), (3), (4) et dépendant de plus de (5), est donc nettement plus faible que dans le cas de la pyrolyse du solide où (3) et (4) n'interviennent que peu en raison de l'évolution libre des gaz.

On peut dire, par conséquent, que la pyrolyse du mélange liquide est un phénomène lent.

Très souvent, la vitesse de perte de masse s'accroît rapidement par la suite. Si l'on porte la pente de la courbe exprimée en moles de nitrate disparues dans un temps donné, en fonction du rapport :

$\frac{\text{moles CaO}}{\text{moles Ca (NO}_3)_2 + \text{CaO}}$ du résidu, on obtient une courbe à deux branches présentant une cassure pour une valeur :

$$\frac{\text{CaO}}{\text{Ca (NO}_3)_2 + \text{CaO}} \neq 0,5 \text{ à } 540^\circ.$$

La vitesse s'accroît très vite et linéairement après cette cassure. Sur la plupart des courbes, on observe d'ailleurs une décroissance brusque de la vitesse pour des tenours élevées en CaO (Fig. 3).

Les courbes I et II sont relatives à la pyrolyse du nitrate pur à 540° ($1,64 \times 10^{-3}$ moles dans le 1er cas ; $2,42 \times 10^{-3}$ dans le 2e). La courbe III concerne la pyrolyse de $1,7 \times 10^{-3}$ moles à 530° et la courbe IV, la décomposition d'un mélange de $2,24 \times 10^{-3}$ moles nitrate + $0,5 \times 10^{-3}$ moles de CaO à 550°.

La position particulière de la cassure à l'abscisse 0,5 nous a fait penser d'abord à la formation d'orthonitrate, mais il serait difficile d'expliquer pourquoi, cette formation étant progressive, la vitesse de réaction augmente brusquement lorsque le rapport 0,5 est atteint. De plus, on ne voit pas comment on peut aboutir à une espèce chimique moins stable.

Les clichés de rayons X obtenus montrent bien un affaiblissement des raies du nitrate et deux raies que nous n'avons pas pu attribuer à un composé connu. Mais ces raies sont faibles et nous ne connaissons pas le diagramme du nitrite anhydre qui ne semble pas publié. Par ailleurs, la phase CaO est toujours nettement apparente.

Nous avons pensé alors devoir attribuer cette cassure à l'apparition de la phase CaO solide dans le liquide ce qui pourrait diminuer l'effet des réactions (3) et (4). La vérification qui s'imposait n'a pas pu être faite car, lors des expériences d'analyse thermique dans cette région, le creuset se vide littéralement car le liquide "grimpe". De plus, la cassure se déplace vers les valeurs croissantes du rapport :

$$\frac{\text{CaO}}{\text{Ca (NO}_3)_2 + \text{CaO}}$$

si la température s'abaisse.

Sur la plupart des courbes, on observe d'ailleurs un ralentissement brutal de la réaction pour des teneurs élevées en CaO (Fig.2, II-a).

Si l'on admet que le premier accident correspond à la traversée d'une ligne de liquidus du diagramme Ca (NO₃)₂, il est logique d'admettre que le deuxième correspond à un phénomène du même ordre.

Dans ce cas, la position de ces points, dans le diagramme température-composition du mélange, ne permet pas l'obtention d'un liquidus du type classique simple. De plus, l'un ou l'autre de ces accidents, surtout le deuxième, peut faire complètement défaut. Nous avons donc affaire à un phénomène qui se produit souvent sans cependant être reproductible de façon certaine.

Nous avons admis alors que ces deux accidents - augmentation puis diminution brusque de vitesse - correspondaient simplement à un phénomène physique en nous basant sur l'observation suivante :

Lorsque la thermolyse du liquide s'accompagne d'une brusque élévation de vitesse, les parois du creuset sont fortement contaminées par les produits de décomposition ; dans le cas contraire, il n'y a que très peu de dépôt latéral et tout le résidu se trouve dans le fond. Ce phénomène est très amplifié lorsque l'on part d'un mélange CaO préparé + nitrate et les courbes de vitesse deviennent, dans ce cas, très abruptes.

Il semble donc probable que l'augmentation de vitesse est due à une variation de tension superficielle du liquide qui grimpe plus ou moins suivant la température et la composition. La partie, se trouvant sur les parois, se décompose rapidement puisque peu épaisse et la chaux formée échappe ensuite à l'action de NO_2 qui se dégage par bulles du liquide restant au fond. Suivant l'état de la paroi et la viscosité du liquide, celui-ci cesse de grimper à un certain moment et la réaction se termine dans la phase liquide, ce qui explique son ralentissement. De fait, lorsque ce ralentissement intervient, l'aspect du résidu montre clairement qu'une partie est restée dans le fond. Il est évident que cette explication mériterait une vérification expérimentale plus poussée, pour savoir en particulier quel facteur détermine la montée du liquide sur les parois. Nous n'avons pas pu, faute de temps, lui accorder plus d'attention, mais les observations faites prouvent avec certitude son intervention.

Sur la partie de courbe située après A (Fig.2, II), le dosage révèle des quantités de nitrite faibles mais non négligeables; une partie du nitrite échappe donc à l'oxydation par NO_2 . Ce n'est plus le cas si la

pyrolyse est faite en atmosphère d'oxygène. Dans ce cas, la teneur en nitrite du résidu est très faible, surtout en fin de pyrolyse, lorsque l'épaisseur du liquide devient faible. Il semble donc que la réaction d'oxydation du nitrite suivant (4) intervienne peu, ce qui serait en accord avec les expériences de PARTINGTON et WILLIAMS, qui trouvent toujours un faible pourcentage d'azote dans les gaz résiduels.

Un autre fait important est à signaler : la décomposition de mélanges nitrate-oxyde (faits avant pyrolyse) commence avant celle du nitrate pur (480-490°). La fusion a lieu, dans ce cas, avant la décomposition. On n'observe pas la cassure A. La courbe est du type II, sans partie rectiligne (Fig.2). Elle ne nécessite pas la dislocation de l'édifice cristallin.

Nous avons dosé l'oxyde, le nitrite et l'azote total dans le résidu, en arrêtant l'expérience à divers stades de la pyrolyse. Une figuration des résultats en fonction du temps n'est pas très représentative en raison de l'intervention d'au moins deux cinétiques.

Nous avons donc porté en abscisse le degré d'avancement de la réaction, en faisant le rapport $\frac{\text{moles de CaO formées}}{\text{moles de CaO finales}}$. Dans ce mode de représentation, la teneur en CaO varie, bien entendu, linéairement entre les abscisses 0 et 1.

Le nitrate varie presque linéairement alors que le nitrite, toujours très faible, passe par un maximum pour un rapport voisin de 0,5. Il est normal qu'il s'abaisse par la suite, toute une partie de CaO échappant à la réaction de NO_2 . Les points nitrate, relatifs à la décomposition du solide ou ceux obtenus avec une atmosphère d'oxygène, se placent sur

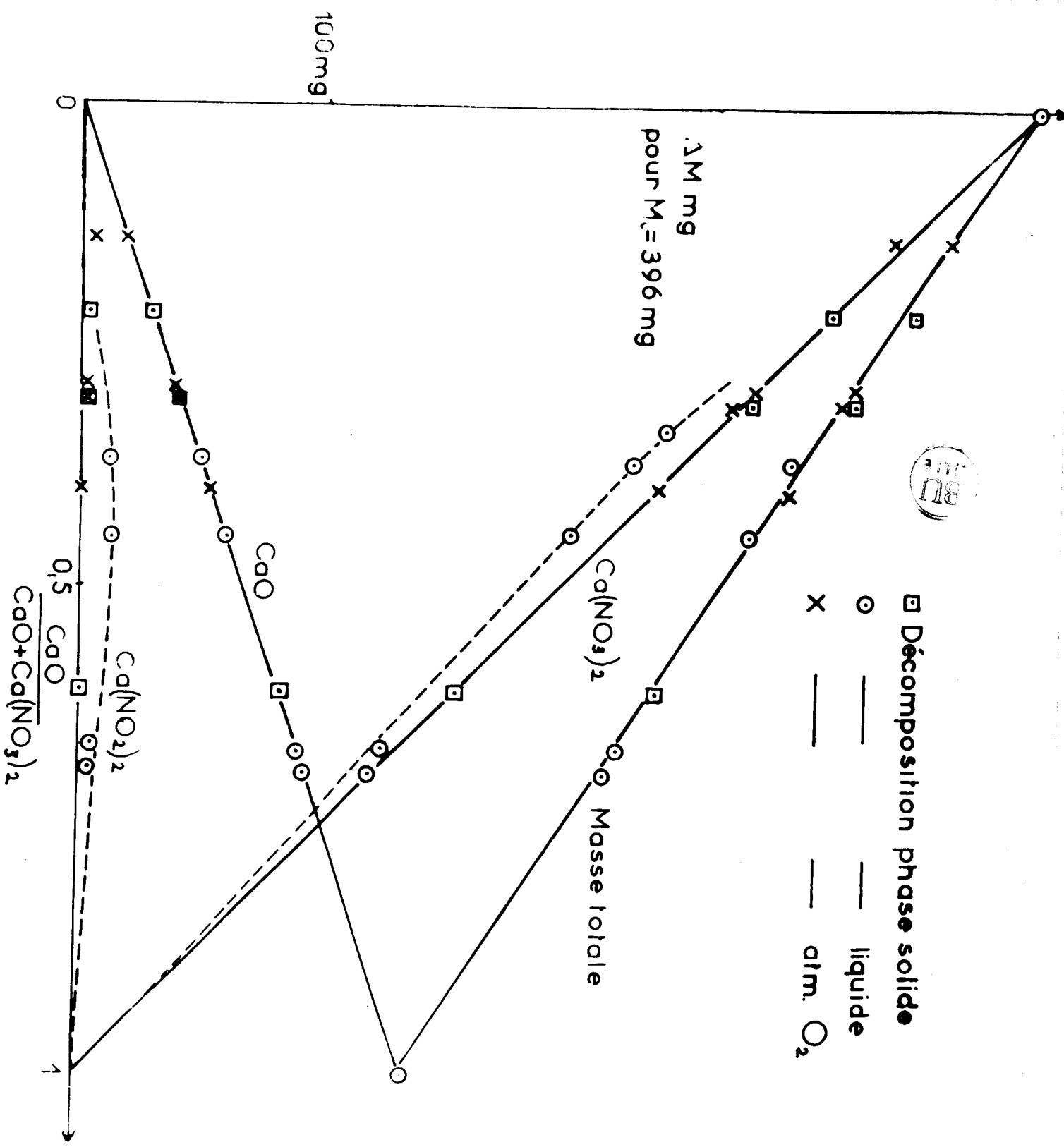


Fig. 9

la droite qui joint la quantité de nitrate initiale à la quantité de nitrate finale égale à zéro. Le nitrite est, la plupart du temps, indosable. Voici quelques résultats et les courbes correspondantes (Fig. 4).

TABLEAU III

Pesé	CaO	Ca(NO ₂) ₂	Ca(NO ₃) ₂	Trouvé	CaO
	mg	mg	mg		CaO total
DECOMPOSITION SOLIDE-GAZ					
316	41		276	317	0,302
339	29	5	310	344	0,214
238,4	82		156,4	238,4	0,605
DECOMPOSITION PHASE LIQUIDE					
269	60	14,3	201,5	275,8	0,443
287	50	11,6	228	289,6	0,368
221,6	90	5,8	125,8	221,6	0,664
213,5	93	4,6	120	217,6	0,685
DECOMPOSITION ATMOSPH. O ₂					
	18,9	6,6	333,1	358,6	0,1395
	39,4	3,44	276,8	319,6	0,29
	54		238,6	292,6	0,398
	41,7	2,2	268,6	314,5	0,307



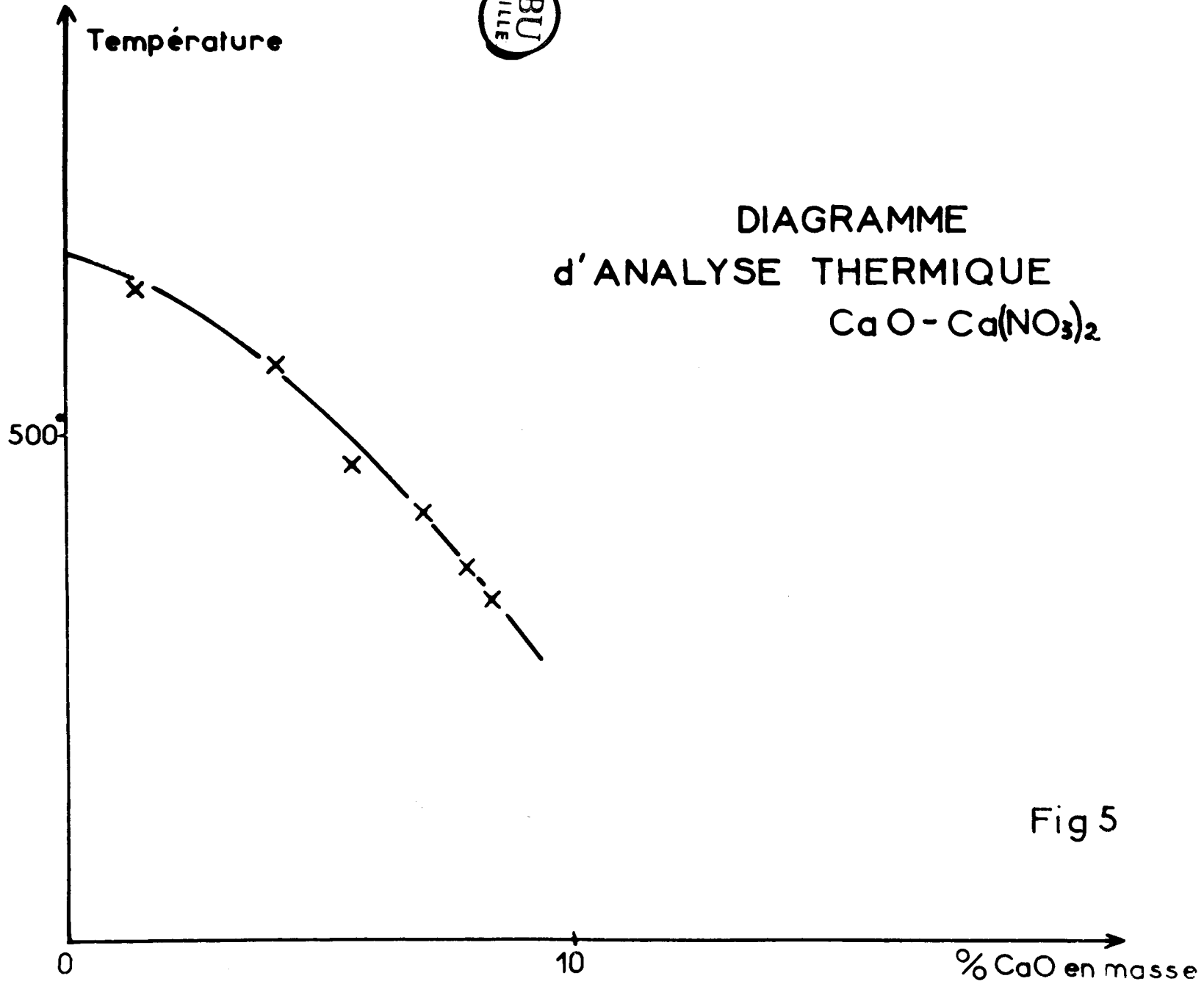


Fig 5

REMARQUE SUR LE POINT DE FUSION DU NITRATE DE CALCIUM

La bibliographie abonde en données sur cette constante et leur abondance n'a d'égale que leur dispersion. On trouve ainsi toutes les températures, comprises entre 561° et 499°. Sans chercher à effectuer de mesures systématiques, nous avons essayé de déterminer ce point de fusion.

Cette détermination n'est pas facile car le palier de fusion n'est pas net. Nous avons trouvé des valeurs situées aux alentours de 550°. Le point de solidification est plus net, mais les surfusions sont fréquentes et, d'autre part, on est obligé de chauffer à des températures où la décomposition a lieu. Pour avoir la valeur la plus exacte possible, nous avons fait des essais successifs avec le même échantillon et porté en abscisse l'intégrale de la courbe température en fonction du temps pour toutes les températures supérieures à 525° qui se situe vers le milieu des valeurs de la bibliographie.

La courbe obtenue est approximativement une droite. Son extrapolation donne comme température de fusion 539°. Il ne fait pas de doute que la température de fusion est supérieure à cette valeur. Cependant, elle nous a permis de tracer, avec quelques points supplémentaires (mélanges CaO + nitrate), le début du liquidus du système $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CaO}$ (Fig.5) et de vérifier qu'à l'équilibre, on se trouve dans le domaine du liquide pour de faibles teneurs en CaO au voisinage du point de fusion, donc que la première partie de nos courbes de décomposition correspond très rapidement à des états métastables.

Chapitre II

ETUDE DE LA REACTION $\text{CaO} + \text{NO}_2$

Cette réaction a été étudiée par plusieurs auteurs, mais il ne semble pas que sa cinétique soit connue. De fait, elle est très rapide et échappe aux mesures classiques, puisque la vitesse observée est, en réalité, celle du transfert de masse et ceci jusqu'à des températures voisines de la décomposition du nitrate. Cette observation est contraire à celles de ADDISON et LEWIS, qui travaillent, il est vrai, avec de la chaux obtenue à 1000° .

Nous avons fait réagir CaO , maintenu à température constante à l'aide du four de thermobalance, avec NO_2 , provenant d'une réserve liquide maintenue au thermostat, pour avoir un débit aussi régulier que possible. La température du thermostat est fixée à 26° . L'échantillon est chauffé sous courant d'azote, puis, quand la température est stabilisée, on fait communiquer la réserve avec l'atmosphère (hotte) de façon à régulariser la pression, puis en tournant la clé d'un robinet à trois voies, on envoie le gaz dans le four. La canalisation est réchauffée

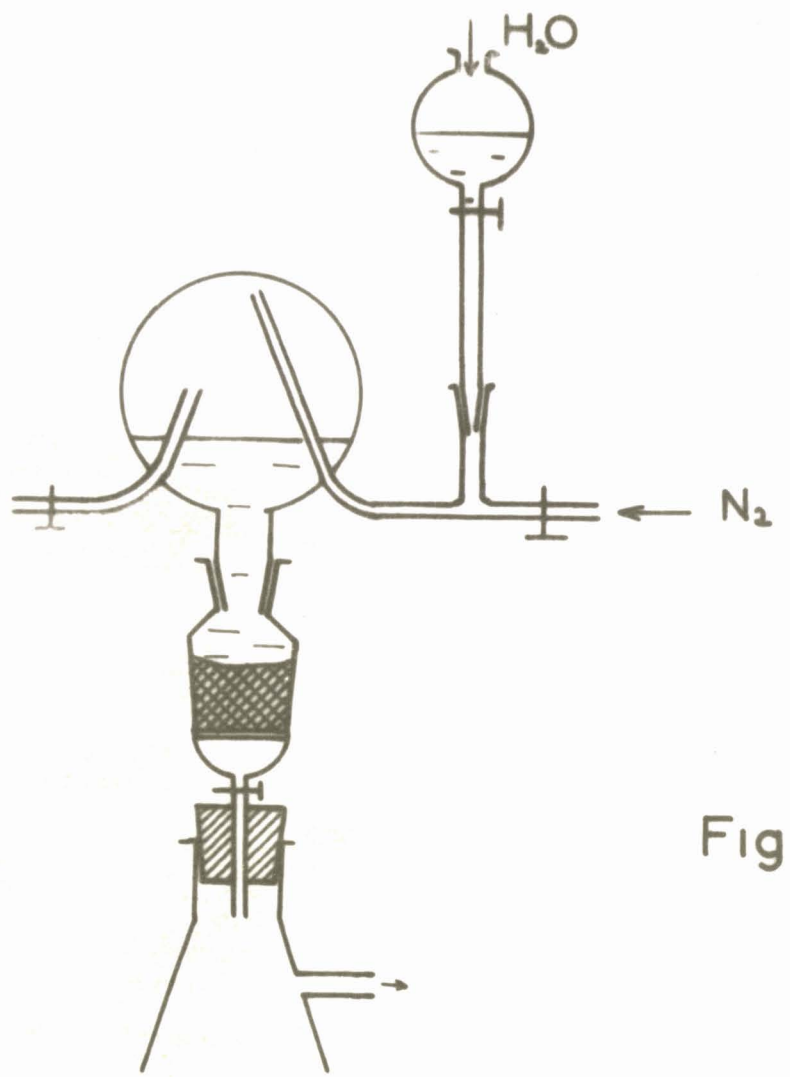


Fig 6

BU
LILLE

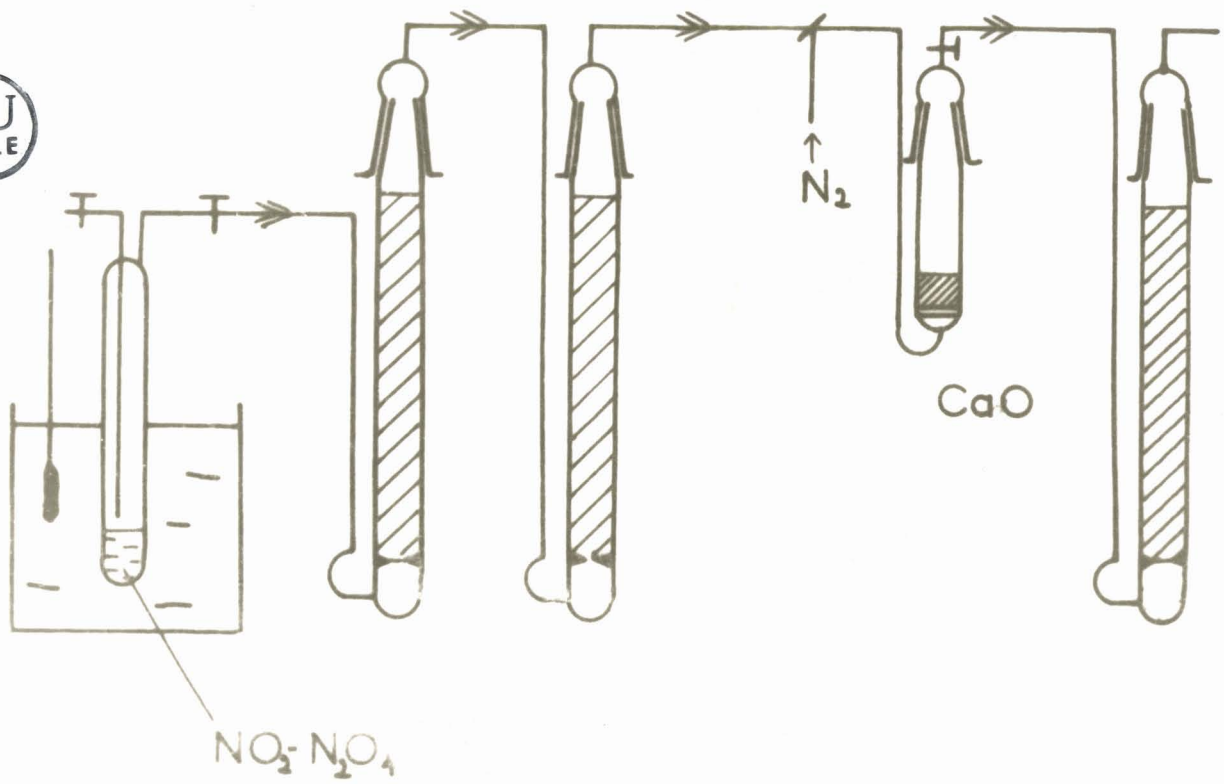


Fig 7

vers 25° par un radiateur soufflant, pour éviter les condensations.

Pour obtenir une chaux aussi réactive que possible, nous l'avons préparée, non pas à partir de CaCO_3 , qui se décompose bien au-dessus du nitrate, mais à partir de Ca(OH)_2 , précipité de CaCl_2 . Ce précipité est lavé jusqu'à élimination de l'ion chlore, sur verre fritté, sous courant d'azote (Fig. 6). Puis on sèche sous courant d'azote à 150°. Ca(OH)_2 est alors deshydratée en présence de P_2O_5 sous vide à 350°. Cette opération nécessite environ un mois pour les quantités utilisées (une dizaine de grammes). On vérifie que CaO est anhydre en chauffant un échantillon à 1000° à la thermobalance. On aurait pu songer à préparer CaO à partir du nitrate, ce qui garantissait l'identité rigoureuse du produit préparé et de celui caractérisé à la thermobalance. Malheureusement, le nitrate "grimpe" en cours de calcination et déborde de la nacelle, ce qui donne un rendement déplorable en chaux.

Des expériences faites, on peut tirer plusieurs résultats certains :

1. la réaction n'est pas complète ; il reste toujours de la chaux en quantités importantes à la fin de la réaction. En évaluant en nitrite la chaux transformée, ce qui donne le maximum de CaO ayant réagi (puisque la réaction forme du nitrite et du nitrate), le pourcentage de chaux inattaquée est, en moles, de l'ordre de 55 à 65 %. Ceci indique que la réaction est superficielle, la croûte formée s'opposant à la diffusion du gaz. Le volume moléculaire du nitrate est très supérieur à celui de la chaux.

2. la vitesse observée dépend du débit gazeux : en effet, pour deux expériences conduites à des températures voisines : 320 et 330°, la pente de la tangente à la courbe $\Delta M = f(\text{temps})$ est nettement plus forte dans le cas où NO_2 liquide a été maintenu à 26° que lorsque la température était 25°. Le rapport des deux pentes est supérieur à 2.

3. par contre, la limite de la réaction n'en est pas affectée. En effet, en rapportant à la même masse de CaO initiale, on obtient des augmentations de masses voisines : 83 mg à 330° contre 77 mg à 320° (tableau IV). L'approximation est bonne. Il s'agit, en effet, de deux échantillons de chaux différents et la limite de réaction dépend certainement de l'état de surface.

Il semble que l'on puisse déduire une quatrième conclusion de ces essais, sans cependant lui donner un caractère de certitude : si l'augmentation de masse d'un échantillon donné est du même ordre pour les essais faits entre 200 et 330° (environ 80 mg pour 171 mg CaO), il n'en est pas de même à 495° où la variation de masse est nettement plus forte (environ 100 mg pour la même masse).

TABLEAU IV

Température Thermostat	Température Expérience	CaO	ΔM	$\frac{\Delta M}{\Delta t}$
26°	105°	171,3	82 mg	1,4 mg/sec
26°	200°	171,4	78 "	1,11 "
26°	320°	171,3	77 "	1,19 "
25°	330°	171,3	82,7 "	0,43 "
25°	495°	171,3	99 "	0,174 "

Ces résultats contredisent ceux de PARTINGTON et WILLIAMS qui trouvent des augmentations de masse plus fortes aux basses températures. Il est vrai qu'ils opéraient sur des échantillons pastillés et que la température maximum des essais était 407°. Il est très vraisemblable qu'à 495°, avec notre mode opératoire, il y a une fusion locale attestée par l'agglomération des grains.

Notons, enfin, que si les valeurs de $\frac{\Delta M}{\Delta t}$ se rapportent à un transfert de masse en général; la diminution importante de ce rapport vers 500° signifie que, dans ce cas au moins, on doit se rapprocher de la vitesse réelle de la réaction.

Les dosages effectués sur des produits de réaction confirment les données de PARTINGTON et WILLIAMS et de ADDISON et LEWIS, en ce sens que la proportion de nitrite diminue lorsque la température s'élève.

Voici quelques résultats (Tableau V) :

TABLEAU V

Température Expérience	Masse échantillon en mg	CaO		Ca (NO ₂) ₂		Ca (NO ₃) ₂		$\frac{\text{Ca (NO}_2)_2}{\text{Ca (NO}_3)_2}$
		en mg	moles	en mg	moles	en mg	moles	
105°	276	113,3	2,04	39,6	0,30	117,4	0,716	0,42
230°	249	114	2,04	31	0,23	103	0,63	0,36
325°	250	110	1,96	27,5	0,208	103	0,63	0,33
400°	145	28	0,5	9,5	0,072	107	0,65	0,108

Nous avons essayé d'étudier la cinétique de la réaction par un autre procédé.

La chaux est mise dans un tube d'Allihn que l'on peut isoler à l'aide de deux robinets et qui s'adapte au moyen de rodages sur un

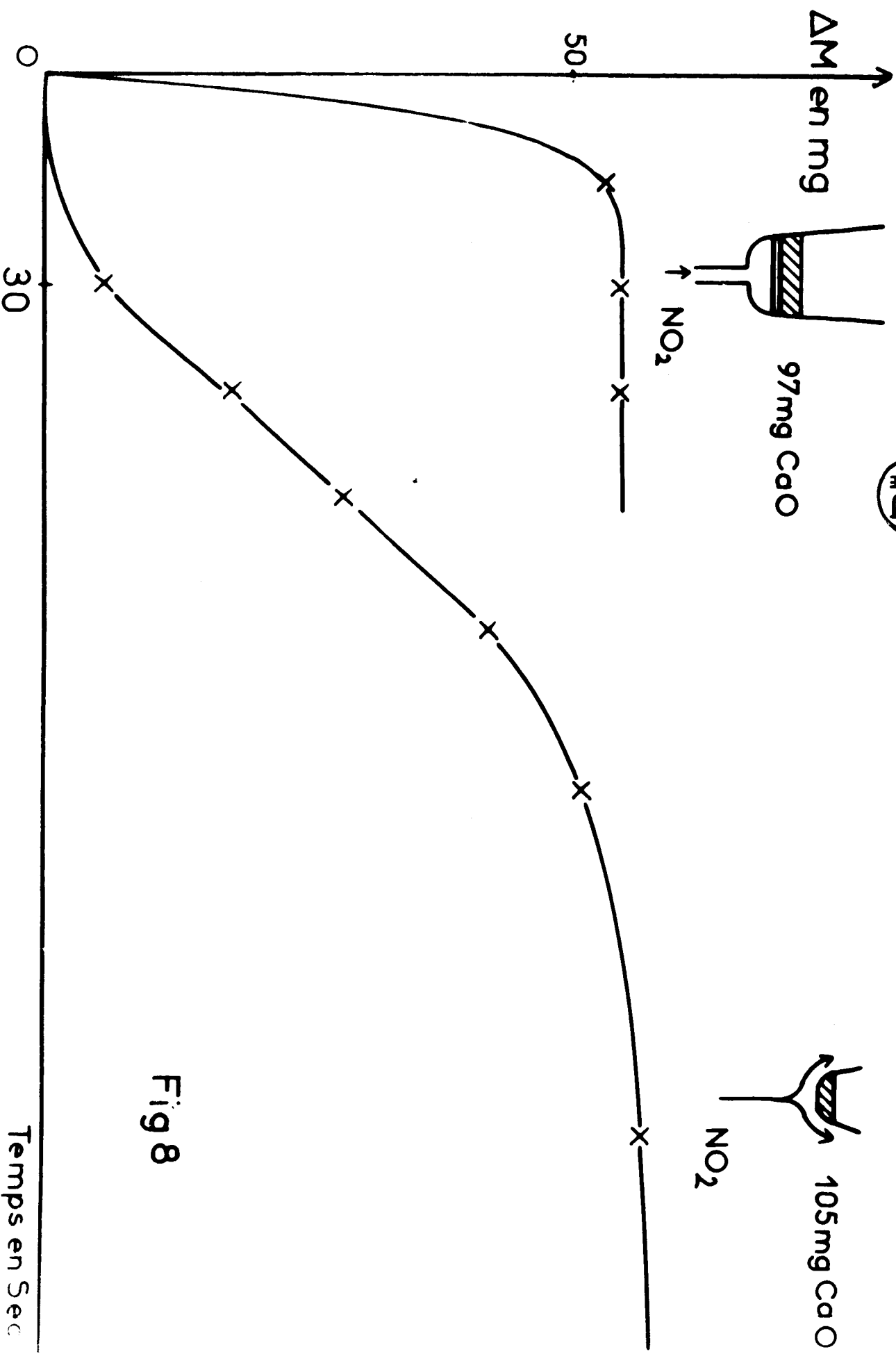


Fig 8

Temps en Sec

générateur de NO_2 , constitué par une réserve liquide thermostatée (Fig.7). Un robinet à trois voies permet de purger l'appareil avec de l'azote. Le réacteur est taré. On fait passer NO_2 pendant 15 secondes, puis on purge avec de l'azote pendant 90 secondes et on pèse. L'opération est recommencée de 15 secondes en 15 secondes, avec purge et pesée. Malgré ce temps très court, on constate que l'augmentation de masse est de l'ordre de 90 % de l'augmentation totale, après 15 secondes et l'absorption pratiquement quantitative. Or, une expérience, faite à la même température, avec un creuset suspendu, nécessite plusieurs minutes pour une augmentation de masse de 90 % (Fig.8).

Donc, la réaction est trop rapide pour être étudiée à la thermobalance et nous avons même dû renoncer au dispositif ci-dessus, plus correct en soi pour une réaction rapide puisque le gaz passe dans la masse de l'échantillon.

Il nous a permis, cependant, de tirer une conclusion importante. La réaction est très exothermique. Même après un passage de gaz de 15 secondes seulement, le tube est très chaud et il y a une agglomération partielle des grains, signe d'une fusion locale. Pour interpréter quantitativement les résultats en fonction de la température, il est nécessaire d'opérer sur une masse de chaux importante et tassée, de repérer la température dans la masse et d'opérer avec un gaz dilué. Ce détail semble avoir échappé aux auteurs cités qui repèrent la température du four.

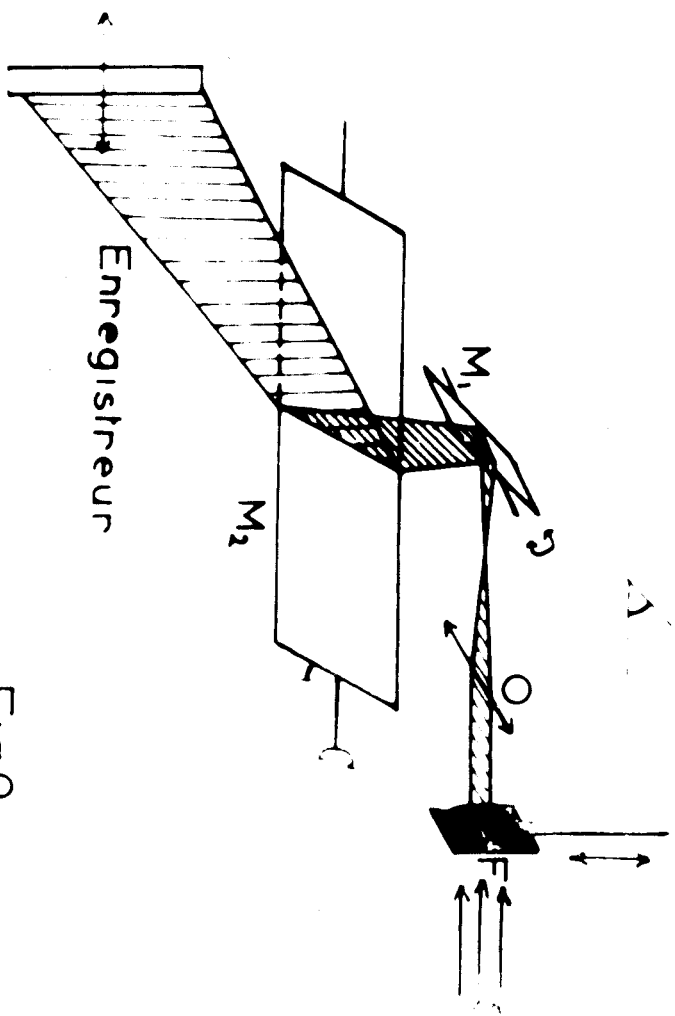
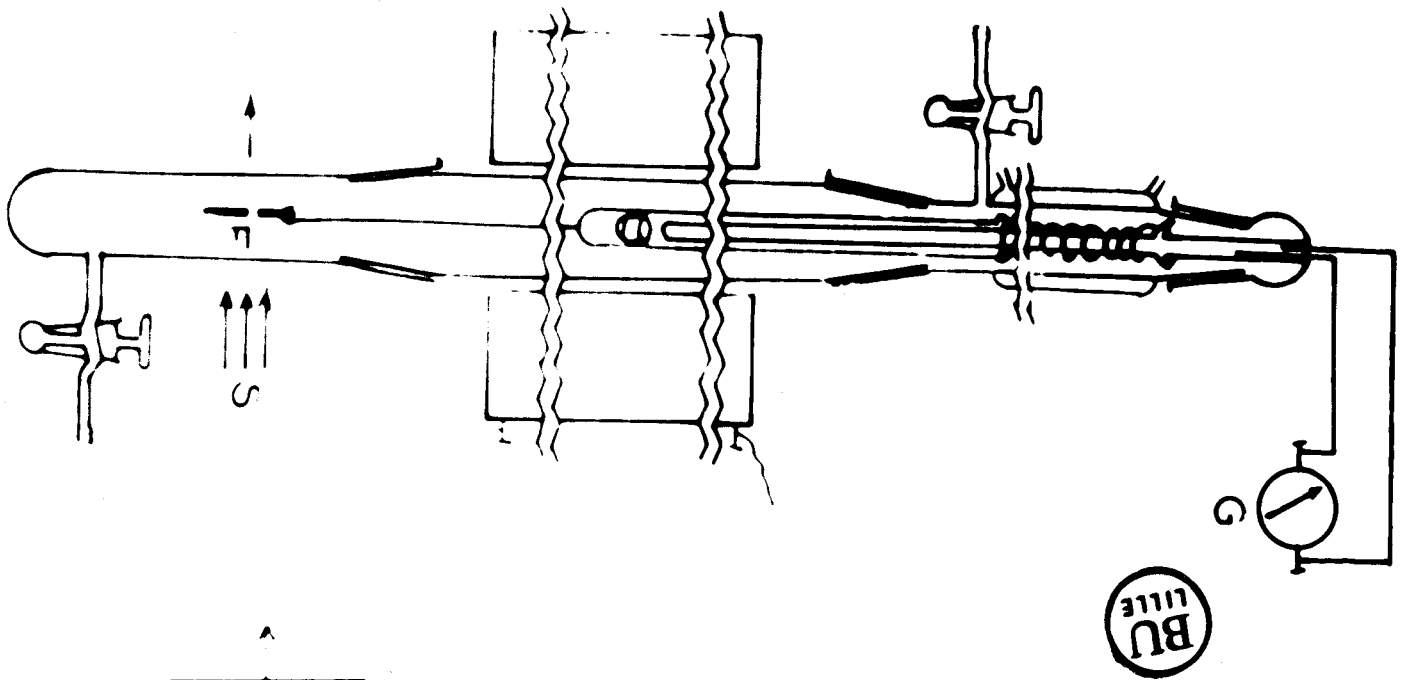


Fig 9

Chapitre III

THERMOLYSE DU NITRATE DE SODIUM

SOUS PRESSION REDUITE

I. THERMOBALANCE

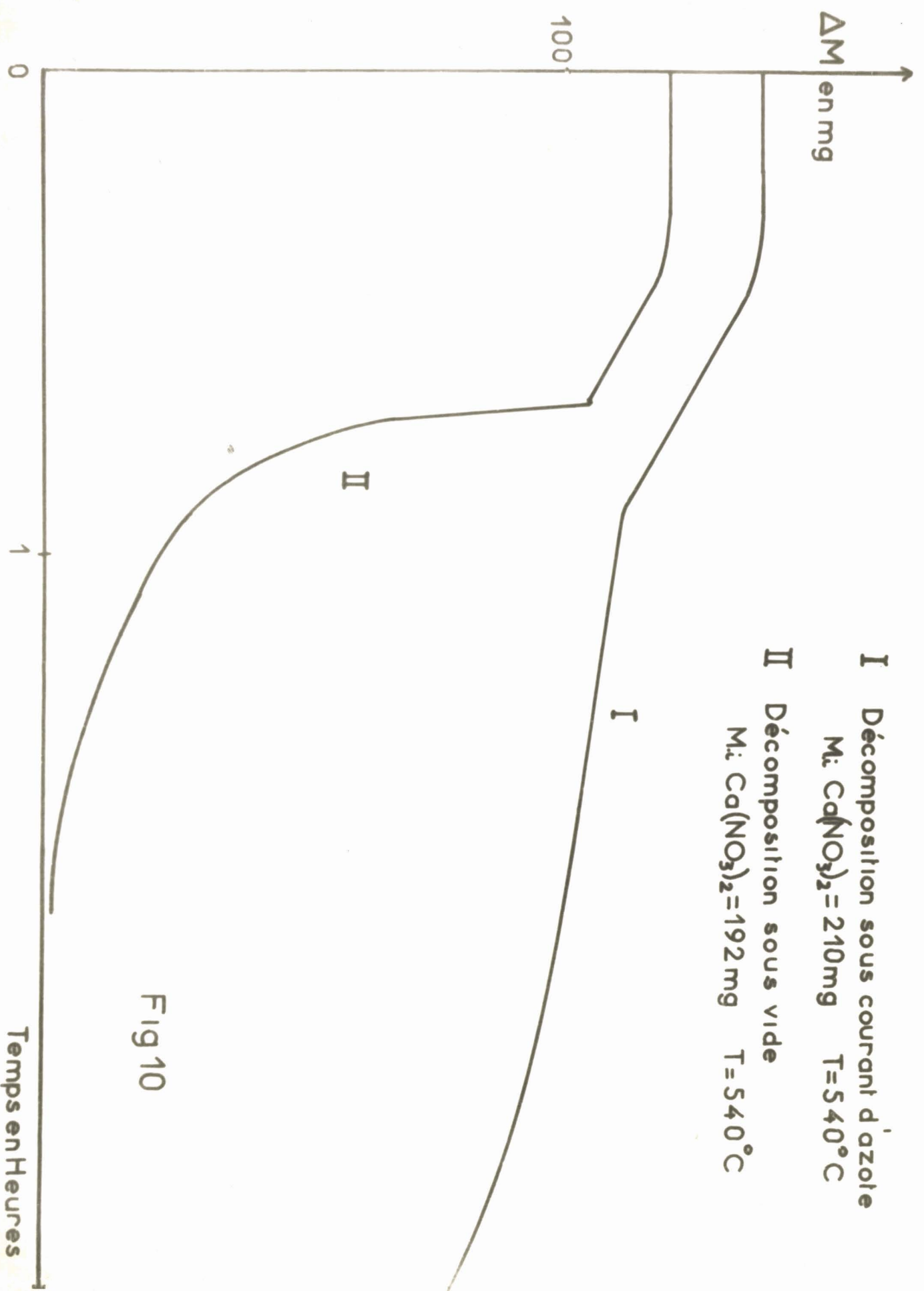
L'appareil utilisé (*) ressemble à celui décrit par BARRET (11) mais utilise un ressort en acier inoxydable à la place d'une spirale de quartz, ce qui le rend nettement moins fragile, et une plaque noircie comportant une fente, ce qui permet d'utiliser directement le spot lumineux pour un enregistrement sur suiveur de spot.

L'appareil est composé par un tube Pythagoras comprenant un rodage à chaque extrémité (Fig.9). La partie supérieure est coiffée d'un tube de pyrex rodé, portant un réfrigérant à circulation d'eau. Un autre tube rodé, portant la gaine de couple en Pythagoras soudée sur verre, surmonte l'ensemble. Le ressort en acier est fixé sur 4 ergots disposés en croix sur la partie pyrex de la gaine du thermocouple.

(*) Mis au point par M.M. DEVRAINNE et HEUBEL.

A la partie inférieure, s'adapte un panier en tiges de silice qui porte le creuset au centre du four, en dessous de la gaine du couple. La partie inférieure du panier supporte une tige de silice à laquelle on suspend une plaquette de verre, noircie au carbone, sur laquelle on trace un trait fin avec une lame de rasoir.

Le système optique comprend une lampe de Galva AOIP, envoyant sur la fente un faisceau parallèle. On reprend le faisceau à la sortie par un objectif d'agrandisseur (foyer $f = 50$; ouverture $1/3,5$) et forme l'image du spot sur un premier miroir parallèle à la fente et incliné à 45° par rapport à l'horizontale. Un deuxième miroir, dont l'axe de rotation est parallèle au faisceau incident et incliné à 45° sur l'horizontale, projette le spot sur le suiveur : graphispot de SEFRAM. La sensibilité est de l'ordre de 1 mm/mg . La dilatation du ressort est très réduite par le fait qu'il se trouve très au-dessus du four et que le tube qui le porte est refroidi par un courant d'eau. De fait, les allongements ayant l'effet d'une augmentation de masse ne portent que sur quelques mg dans l'intervalle de température considéré. En température croissante, un étalonnage suffit. Il est inutile à température constante. Deux robinets à vide permettent d'évacuer l'enceinte ou de faire circuler un gaz. Dans ce dernier cas, les courants de convection donnent un tracé sinuëux aux températures élevées ; mais les déviations sont régulières de part et d'autre de la position d'équilibre et permettent, en prenant la valeur moyenne, un tracé de courbe avec une incertitude de 1 à 2 mg. Nous avons utilisé ce dispositif pour les expériences en courant NO_2 . L'acier n'était absolument pas attaqué.



ΔM en mg

I Décomposition sous courant d'azote

M.: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 210 \text{ mg}$ $T = 540^\circ \text{C}$

II Décomposition sous vide

M.: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 192 \text{ mg}$ $T = 540^\circ \text{C}$

I

II

Fig 10

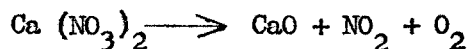
Temps en Heures

II. MESURES

Elles sont faites sous une pression de 2 mm Hg. Dans le cas présent, les températures sont indiquées avec une incertitude de l'ordre de $\pm 8^\circ$, car l'imperfection matérielle de la gaine de couple, montée au laboratoire, ne nous a pas permis de repérer la température à l'intérieur du réacteur pendant la manipulation, et la correction de température a dû être faite, après coup, d'après un étalonnage, la température ayant été relevée primitivement à l'extérieur du tube.

A température linéairement croissante, la courbe de pyrolyse présente un long palier jusqu'à une température voisine de 500° , puis la masse décroît assez lentement jusqu'à 550° . A ce moment, une décomposition brutale s'amorce et la courbe manifeste parfois un léger bec, comme s'il s'agissait d'une déflagration (Fig. 10).

Nous attribuons la première partie à la décomposition du nitrate solide, c'est-à-dire à la réaction hétérogène :



De fait, si la pyrolyse est interrompue sur cette partie de courbe, il n'y a pas eu fusion.

La deuxième partie correspond à la thermolyse du nitrate liquide. En effet, chaque fois que l'on observe la cassure séparant deux parties de courbe, l'aspect du résidu indique clairement cette liquéfaction. La partie au-delà de la cassure est très abrupte, presque verticale. A titre d'indication, le temps de demi-réaction est de l'ordre de deux minutes. Si l'on compare les vitesses après et avant fusion,

on trouve, par exemple, à $540^{\circ} \pm 8$, 1 mg/min et 24 mg/min pour 200mg de nitrate au départ.

On voit que la pente de la première partie est voisine, en tenant compte des incertitudes de température, de celle observée lorsqu'on travaille en atmosphère d'azote. Ceci est logique car la pression partielle de NO_2 est nulle dans le premier cas, très faible dans le 2e, puisque le gaz est continuellement entraîné par l'azote.

Au contraire, lorsque le nitrate est liquide, la pression de NO_2 est négligeable quand on opère sous vide. Elle ne l'est pas sous courant d'azote, puisque le liquide est sous une pression de 1 atmosphère.

La forme des courbes comparée à celles obtenues en atmosphère d'azote fait ressortir la différence de cinétique entre les thermolyses : solide-gaz et liquide-gaz et confirment que la vitesse de réaction de CaO sur NO_2 doit devenir faible au voisinage de la fusion, du moins avec la phase solide. Elle n'affecte guère le déroulement de la réaction ; par contre, en phase liquide, où les gaz traversent la masse et où NO_2 réagit sur CaO dissous, l'évacuation rapide des gaz fait apparaître la réaction de décomposition (1) à l'état pur.

Une autre conclusion nous paraît évidente, c'est que la vitesse de cette réaction (1) ne doit pas être la même lorsque l'on a affaire à un liquide et au nitrate solide. Cela résulte de la comparaison des pentes des deux tronçons de courbe de pyrolyse sous vide. La destruction de la molécule doit intervenir à une température inférieure dans le cas du liquide où il n'y a pas à vaincre les forces dues à l'énergie réti-

culaire. A ce propos, il convient de rappeler que, dans la pyrolyse des mélanges $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CaO}$ qui se liquéfient avant 540° , la décomposition devient sensible sur la courbe thermogravimétrique en atmosphère d'azote dès $480-490^\circ$, ce qui rejoint les données de nos prédécesseurs.

Après une descente brutale, la courbe s'incurve, la vitesse de décomposition décroît. Nous pensons pouvoir l'attribuer à une augmentation de viscosité du liquide, ce qui a été constaté qualitativement lors des quelques essais d'analyse thermique que nous avons effectués.

Finalement, du point de vue chimique, la réaction est assez simple, mais son allure se complique par l'intervention de facteurs physiques ou plutôt de changements d'état.

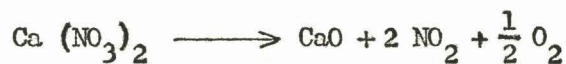
RESUME ET CONCLUSIONS

Le présent travail se propose d'étudier le mécanisme de la pyrolyse isotherme du nitrate de calcium. Les principales mesures ont été effectuées à 540°, quelques unes à 530° et à 560°.

Les courbes thermogravimétriques sont fort compliquées en apparence, en ce sens qu'aucun essai n'est rigoureusement reproductible. L'intervention de facteurs physiques qui se superposent aux phénomènes chimiques est certaine.

Deux faits sont sûrs : l'intervention de deux cinétiques hétérogènes, l'une solide-gaz, l'autre liquide-gaz.

La décomposition à 550° commence toujours à partir de la phase solide, suivant la réaction :



NO_2 étant partiellement dissocié.

La vitesse, pendant cette pyrolyse, est pratiquement indépendante de la durée de pyrolyse, donc du taux de décomposition. Elle semble varier avec la masse initiale et dépend fortement de la température.

La formation de nitrite est toujours très faible. Elle est due à la réaction de NO_2 sur CaO . Cette cinétique est rapide, comparée à celle de la décomposition du nitrate liquide.

Cette dernière intervient plus ou moins vite : CaO et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ peuvent demeurer en équilibre métastable, car la réaction solide-solide dépend des surfaces de contact, elles-mêmes fonction des conditions locales de réaction. Ceci permet parfois d'observer la décomposition totale solide-gaz, tout au long de la pyrolyse.

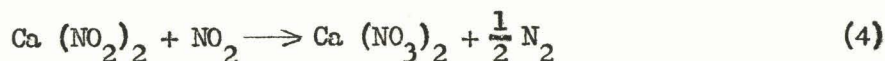
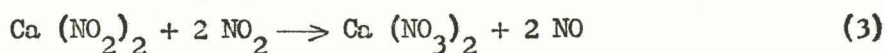
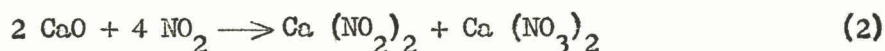
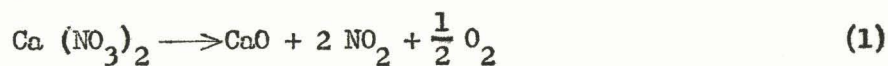
Lorsque le mélange nitrate-oxyde se liquéfie, la vitesse de décomposition est réduite de 5 à 10 fois, car à ce moment, le bioxyde d'azote formé réagit sur CaO dissous dans le liquide. Corrélativement, la teneur en nitrite, toujours faible, est plus importante que dans le cas de la pyrolyse du solide. Elle passe par un maximum pour une teneur en CaO de l'ordre de 50 %.

La vitesse de pyrolyse croît lorsque la teneur en CaO augmente car la teneur en azote "nitrique" s'abaisse.

Lorsque le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{CaO} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$ est voisin de 0,5 ou 0,6 suivant la température, la vitesse de réaction à 550° croît brusquement. Écartant l'hypothèse d'un composé défini et n'ayant pu montrer (puisque le sel grimpe) qu'il s'agissait du franchissement d'une ligne de liquides du système $\text{CaO} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, d'ailleurs improbable, nous avons montré que cette brusque variation de vitesse ne pouvait être due qu'au fait que le sel grimpe et qu'une certaine partie de CaO , celle qui se dépose sur les parois et même à l'extérieur du creuset, échappe à la réaction de reformation du nitrate à partir de NO_2 .

Nous avons ensuite déterminé le début du diagramme d'analyse thermique $\text{CaO} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, qui montre qu'à l'équilibre, la liquéfaction doit intervenir avec de très faibles teneurs en CaO .

Dans un second chapitre, nous avons envisagé la réaction de NO_2 sur CaO , confirmé que plus la température était élevée, plus la proportion de nitrite par rapport au nitrate formé diminuait. De plus, nous avons montré que la réaction était très rapide, au moins jusque vers 400° , à tel point que nous n'avons pas pu mesurer sa vitesse, et surtout très exothermique, ce qui rend caduques des déterminations systématiques de teneur en nitrite, à moins de mesurer la température au sein de la masse solide et d'opérer avec des gaz très dilués. Nous n'avons pu étudier la réaction sous son aspect chimique et admis les résultats de la bibliographie, à savoir l'intervention des réactions :



Enfin, une dernière partie a été consacrée à la pyrolyse sous pression réduite (2 mm Hg). Le fait saillant de cette dernière partie est que la cinétique solide-gaz n'est pas ou, en tout cas, est très peu affectée par la diminution de pression, signe que la réaction $\text{CaO} + \text{NO}_2$ hétérogène doit devenir lente à la température de décomposition.

Par ailleurs, la cinétique liquide-gaz est très fortement affectée par élimination rapide de NO_2 qui ne reforme que peu ou pas de nitrite. On saisit donc ainsi la cinétique de la réaction de décomposition proprement dite, au moins de façon approximative. Sa vitesse est telle qu'on est obligé d'admettre qu'elle diffère très nettement de la cinétique solide-gaz, ce qui est confirmé par le fait que les mélanges nitrate-oxyde se décomposent nettement plus bas que le nitrate pur et peut s'expliquer par le fait que, dans l'un des cas, la décomposition s'accompagne de la destruction d'un réseau cristallin.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. OSWALD.- Ann. Chim. 9/1, 1914, p. 32-112.
- (2) J.R. PARTINGTON, F.A. WILLIAMS.- J. Chem. Soc., 125, 1924, 947-58.
- (3) RAY et GANGULI.- J. Chem. Soc., 87, 1905, 177-184.
- (4) S.P. SHARGORODSKII et O.I. SHOR.- Ukrain. Khim. Zhur. 20, 1954, 357-62, d'après C.A., 49, 12932 d.
- (5) S. GORDON et C. CAMPBELL.- Anal. Chem., 27, 1955, 1102-9.
- (6) T.M. OZA et V.T. OZA.- J. Indian Chem. Soc., 32, 1955, 625-30.
- (7) T.M. OZA et V.T. OZA.- J. Indian Chem. Soc., 32, 1955, 595-8.
- (8) T.M. OZA et V.T. OZA.- J. Chem. Soc., 1953, 907-9.
- (9) C.C. ADDISON et J. LEWIS.- J. Chem. Soc., 1953, 1874-79.
- (10) T.M. OZA et V.T. OZA.- J. Am. Chem. Soc., 78, 1956, 3564-7.
- (11) J. BARRET.- B. Soc. Chim., 1957, 912-1459,
1958, 376.

*
*
*