

ETUDE PAR MICROCALORIMETRIE DE LA REACTIVITE DE DEUX AMMONIACATES DE CHLORURE DE MANGANESE

A. Marty

CNRS-IMP-UP 0032-INSTITUT DE SCIENCE ET GENIE DES MATERIAUX ET PROCEDES,
UNIVERSITE - AVENUE DE VILLENEUVE 66025 PERPIGNAN CEDEX, FRANCE

(Reçu le 17 septembre, 1990)

The reaction $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, which is of potential use in chemical heat pumps, was studied by means of differential scanning calorimetry. The thermodynamic conditions, the enthalpy of the reaction, and the heat capacity values for MnCl_2 , $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ and $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ were measured. The influence of the reaction kinetics of the experimental procedure and some parameters such as sample temperature, ammonia pressure and scanning rate was examined.

Les pompes à chaleur chimiques constituent un procédé moderne et efficace de gestion rationnelle de l'énergie. Leur domaine d'application est vaste puisqu'elles sont susceptibles d'assurer les fonctions de stockage ou de revalorisation de l'énergie, de production de chaud ou de froid [1].

Leur fonctionnement est basé sur une réaction chimique renversible entre un gaz et deux solides [2]. Cette réaction chimique, moteur de la pompe à chaleur, doit être parfaitement maîtrisée pour une utilisation optimale du procédé. Par exemple, la puissance de la machine est étroitement liée à la cinétique de la réaction chimique hétérogène.

Parmi les nombreux couples solide-gaz susceptibles d'intervenir dans une pompe à chaleur chimique, l'ammoniac et des ammoniacates de chlorures métalliques occupent une place de choix. En particulier, une machine frigorifique industrielle où le sel est du chlorure de manganèse et le fluide frigorigène de l'ammoniac a été expérimentée [3].

Ces raisons nous ont incité à entreprendre l'étude de la réaction renversible:



John Wiley & Sons, Limited, Chichester
Akadémiai Kiadó, Budapest

Cette réaction étant fortement exothermique dans le sens 1 et fortement endothermique dans le sens 2, la technique expérimentale utilisée est la microcalorimétrie.

Dans cet article nous présentons les résultats concernant:

- les conditions thermodynamiques réactionnelles afin de prévoir les possibilités d'utilisation de la réaction précédente pour une pompe à chaleur chimique destinée à une application particulière;
- les capacités calorifiques des diammoniacate et hexaammoniacate de chlorure de manganèse afin de permettre le calcul des quantités de chaleur nécessaires à la mise en température de réacteurs contenant ces sels;
- la cinétique des réactions de synthèse et de décomposition de l'hexaammoniacate afin d'apprécier l'influence de divers paramètres (température, pression, vitesse de balayage en température) sur la vitesse de réaction et par conséquent sur les performances d'une pompe à chaleur chimique fonctionnant avec le couple $\text{MnCl}_2 - \text{NH}_3$.

Partie expérimentale

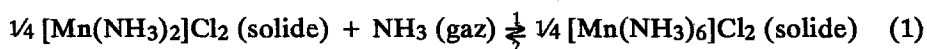
Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 1.

Il est constitué d'un microcalorimètre Sétaram DSC 111 couplé à un microordinateur permettant de stocker et traiter les données expérimentales. Les cellules mesure et référence sont des creusets étanches à pression contrôlée (Sétaram ref. 0512) et sont reliées à une bouteille d'ammoniac (pureté N 36). La vanne V_1 permet d'isoler le creuset mesure du reste du circuit. La pression est mesurée par un capteur J.P.B. type TB 303.

Le chlorure de manganèse est un produit Aldrich sous forme de tétrahydrate et de pureté 99.99%. Avant utilisation ce sel est finement broyé au mortier, déshydraté à l'étude à 160° pendant 3 h, pesé et introduit dans la cellule de mesure. L'ensemble du circuit est mis sous vide et le sel à nouveau déshydraté "in situ".

La synthèse de l'hexaammoniacate $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ s'effectue dans le creuset mesure par simple contact entre le chlorure de manganèse et l'ammoniac à la température de 50° sous une pression de 5 bars.

L'étude de la réaction chimique réversible:



peut être alors entreprise. Selon les besoins, le dispositif expérimental permet de la favoriser dans un sens ou dans l'autre en jouant sur les conditions de température et de pression.

Conditions thermodynamiques réactionnelles

Nous avons réalisé une série d'expériences consistant, tout en maintenant la pression en ammoniac constante, à chauffer l'hexaammoniacate afin d'effectuer la réaction dans le sens 2 (désorption ou décomposition) et à refroidir ensuite le diammoniacate afin d'effectuer la réaction dans le sens 1 (absorption ou synthèse). La vitesse de montée et de descente en température était programmée à $0.5 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$.

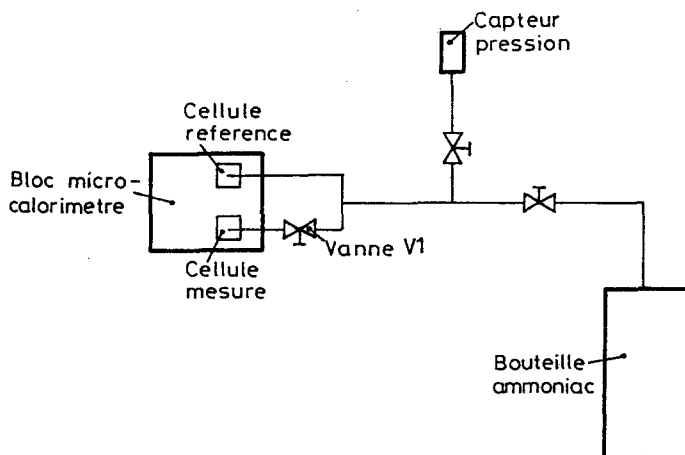


Fig. 1 Schéma du dispositif expérimental

La figure 2 présente un thermogramme. Il permet de déterminer pour la pression imposée: la température du début de la désorption et la variation d'enthalpie de la réaction de décomposition, la température du début de l'absorption et la variation d'enthalpie de la réaction de synthèse. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 1.

La représentation des valeurs précédentes sous la forme d'un diagramme type Clausius-Clapeyron fait apparaître, comme pour de nombreux autres couples solide-gaz [4, 5], une zone de pseudo équilibre entre les droites d'absorption et de désorption commençantes (figure 3). Elle correspond à une vitesse de réaction nulle pour les conditions expérimentales utilisées.

Tableau 1

Synthèse			Décomposition		
<i>P</i> , bar	θ , °C	$-\Delta H$, kJ·mol ⁻¹	<i>P</i> , bar	θ , °C	ΔH , kJ·mol ⁻¹
1.40	81.5	49.4	1.30	95.1	49.2
1.75	88.8	49.1	1.72	101.5	49.1
2.10	93.0	49.9	2.02	107.2	49.8
2.15	94.2	50.0	2.05	106.6	49.6
2.88	103.1	49.7	2.82	113.2	50.2
3.72	109.4	48.4	3.65	123.2	49.0
5.00	118.3	48.8	4.92	128.5	49.2
6.05	123.8	48.7	5.98	133.8	49.3
8.10	133.0	48.6	8.02	141.0	49.0

La figure 3 permet de situer le domaine d'existence des sels $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (faible température et forte pression) et $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (forte température et faible pression). La connaissance de ces domaines est nécessaire à la suite de notre étude.

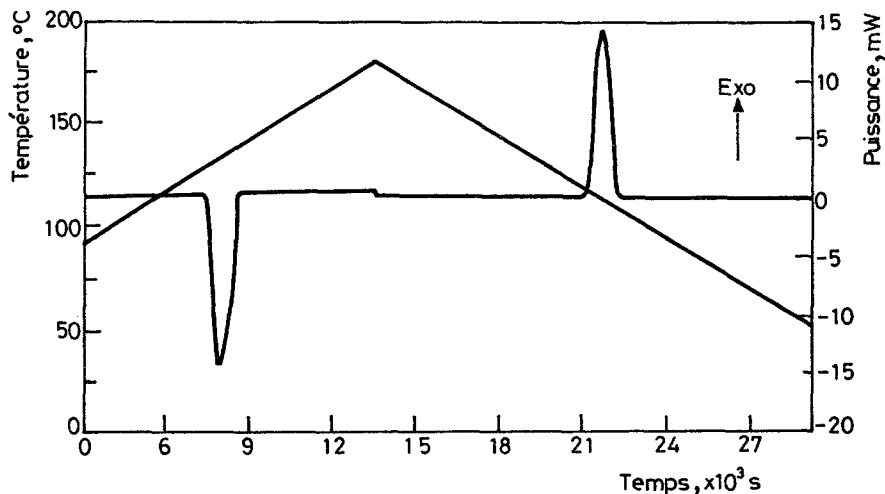


Fig. 2 Thermogramme de décomposition - synthèse ($P = 4.95$ bars, vitesse de montée et descente en température égale à $0.5 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$)

Il n'y a pas de variation sensible de l'enthalpie de réaction dans le domaine de température étudié (tableau 1 et figure 3). La valeur moyenne des enthalpies mesurées est de -49.2 kJ par mole d'ammoniac pour la réaction de synthèse (écart type $\sigma = 0.6$) et de $49.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la

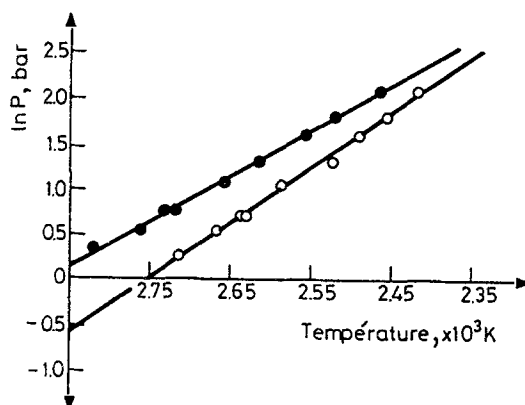


Fig. 3 Diagramme de Clapeyron: réaction de synthèse (●) et réaction de décomposition (○)

réaction de décomposition ($\sigma = 0.4$). Les enthalpies calculées à partir des pentes des droites d'absorption et de désorption, en assimilant celles-ci à des droites d'équilibres sont respectivement égales à $-41.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (coefficient de corrélation $r = 0.999$) et $49.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($r = 0.997$). Les valeurs relevées dans la littérature, obtenues par mesures statiques en laissant le milieu relaxer vers l'équilibre, sont comprises entre 53 et $45.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [6-8].

Détermination des capacités calorifiques

Les capacités calorifiques des sels MnCl_2 , $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ et $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ ont été déterminées en utilisant la méthode de programmation étagée qui consiste à mesurer la quantité de chaleur nécessaire à l'échauffement de l'échantillon lors d'un incrément de température déterminé [9, 10]. Cette méthode nécessite un premier essai avec les deux creusets vides et un deuxième essai avec l'échantillon placé dans le creuset mesure. La capacité calorifique est calculée à partir de la différence des deux effets thermique en utilisant le saphir comme étalon [11].

Dans le cas de MnCl_2 nous avons utilisé deux creusets en aluminium, une masse de sel de 342.7 mg et un incrément de température de 10° .

Dans le cas de ammoniacates, l'utilisation des creusets haute pression nous a conduit à réduire la masse de sel à 103.3 mg pour $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ et

72.4 mg pour $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Afin de conserver une hauteur de signal suffisante nous avons programmé des incréments de température de 20° . Les mesures ont été effectuées sous une pression d'ammoniac de 2 bars.

Dans tous les cas la vitesse de montée en température était de $1 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$.

Les résultats expérimentaux (précision estimée à 5%) sont rassemblés dans le tableau 2. Les valeurs concernant MnCl_2 sont voisines de celles relevés dans la littérature [12] par contre celles de $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ diffèrent notablement de $1.72 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ obtenue à 40° par une méthode indirecte [8].

Tableau 2

θ , °C	C_p , $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ MnCl_2	C_p , $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	C_p , $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$
50	0.61	1.42	
75	0.61	1.47	
100	0.62	1.51	
125	0.63		1.03
150	0.63		1.06
175	0.64		1.08
200	0.64		1.09
225	0.64		1.17
250	0.65		1.19

Comme mentionné par d'autres auteurs pour des composés ammoniacaux différents [13], les capacités calorifiques des sels étudiés ne peuvent pas être estimées en supposant l'additivité des capacités calorifiques du chlorure de manganèse et de l'ammoniac solide. En effet, les valeurs ainsi obtenues sont le double des valeurs expérimentales. Par contre, l'approximation s'avère satisfaisante si l'on prend en compte la capacité calorifique de l'ammoniac gazeux. Cette approximation conduit pour la réaction (1) à $\Delta C_p = 0$ et par conséquent à une enthalpie de réaction indépendante de la température, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux (tableau 1).

Etude des cinétiques des réactions de synthèse et décomposition de l'hexaammoniacate.

Deux méthodes expérimentales ont été utilisées au cours de cette étude, l'une dite protocole ouvert l'autre protocole fermé.

Description des méthodes expérimentales

Synthèse - décomposition protocole ouvert (figure 4a): soit 1 le point figuratif du système dans le diagramme de Clapeyron à l'instant initial. Au

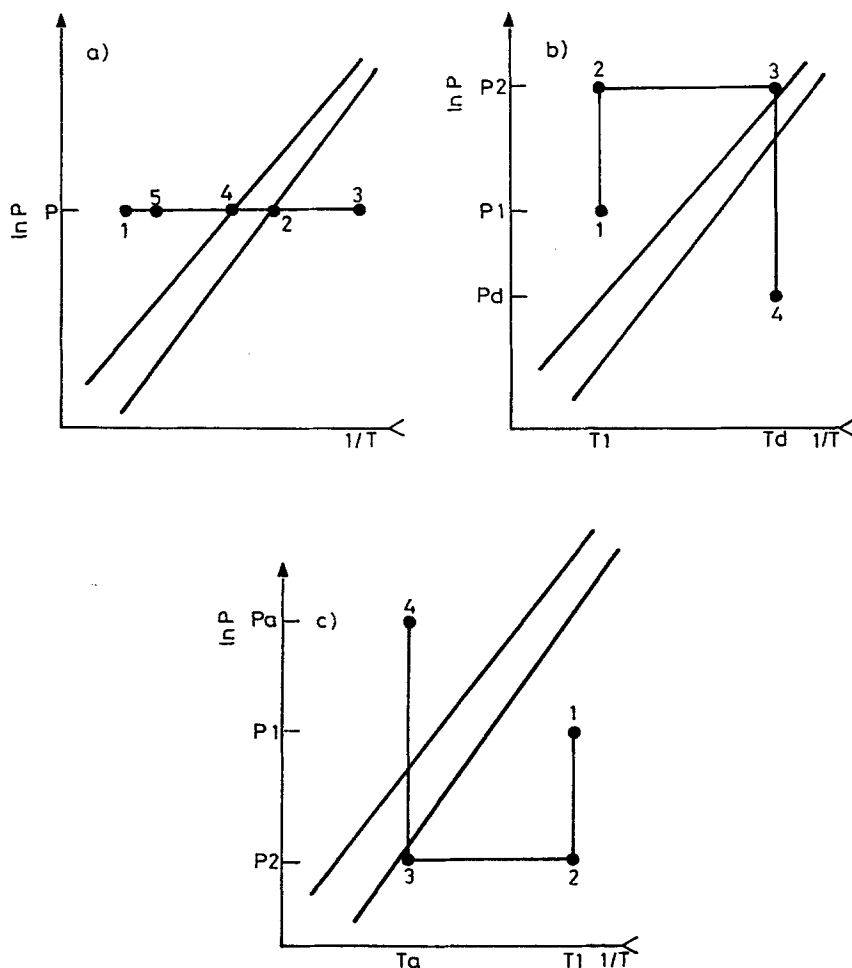


Fig.4 Schémas des protocoles expérimentaux: décomposition - synthèse protocole ouvert (a), décomposition protocole fermé (b), synthèse protocole fermé (c)

cours de l'expérience le système suit le trajet 1 - 2 - 3 - 4 - 5. La pression P imposée par le manodétendeur de la bouteille d'ammoniac reste constante durant toute la manipulation, par contre la température du système varie à vitesse constante.

Au cours de l'élévation de température, la décomposition ne commence que lorsque le système franchit la droite de désorption en 2. Lorsque celle-ci est terminée l'abaissement de la température est programmée. Au cours de la diminution de température, la réaction de synthèse ne commence que lorsque le système franchit la droite d'absorption en 4. Lorsque celle-ci est terminée, l'expérience est arrêtée en 5.

Décomposition protocole fermé (figure 4b) : soit 1 le point figuratif du système à l'instant initial. Le système suit le chemin 1 - 2 - 3 - 4 au cours de l'expérience. A la température T_1 le système subit une élévation de pression jusqu'à P_2 . La vanne V_1 est alors fermée (figure 1) et la température du sel augmentée jusqu'à T_d . Le système est alors représentée par le point 3. Après que la pression dans le circuit extérieur ait été abaissée à une valeur inférieure à P_d , la vanne V_1 est ouverte, les pressions à l'intérieur du creuset mesure et du circuit extérieur s'égalisent à P_d , la décomposition s'effectue brutalement dans les conditions thermodynamiques du point 4.

Synthèse protocole fermé (figure 4c) : soit 1 le point figuratif du système à l'instant initial. Le système suit le chemin 1 - 2 - 3 - 4 au cours de l'expérience. A la température T_1 le système subit une baisse de pression jusqu'à P_2 . La vanne V_1 est alors fermée (figure 1) et la température du sel abaissée jusqu'à T_a . Le système est alors représenté par le point 3. Après que la pression dans le circuit extérieur ait été augmentée à une valeur supérieure à P_a , la vanne V_1 est ouverte, les pressions à l'intérieur du creuset mesure et du circuit extérieur s'égalisent à P_a , la réaction de synthèse s'effectue brutalement dans les conditions thermodynamiques du point 4.

Synthèses "standards" ($P=7.2$ bars et $\theta=112^\circ$) et *décompositions "standards"* ($P=1.3$ bars et $\theta=112^\circ$): afin d'assurer une bonne reproductibilité des cinétiques rapides, il est nécessaire de reproduire avec soin les conditions préréactionnelles de la formation du solide initial [14]. Pour ce faire, chaque essai mesuré est précédé d'un ou plusieurs cycles de synthèse - décomposition effectuées dans des conditions de température et de pression dites standards. Ainsi, lors de l'étude protocole fermé chaque réaction de décomposition mesurée était précédée d'une synthèse "standard" ($P=7.2$ bars et $\theta=112^\circ$), d'une décomposition "standard" ($P=1.3$ bars et $\theta=112^\circ$) et d'une deuxième synthèse "standard". De même, chaque réaction

de synthèse mesurée était précédée d'une décomposition, d'une synthèse et d'une décomposition effectuées dans les conditions "standards" précédemment définies.

Traitement des résultats expérimentaux

Du fait de l'inertie du microcalorimètre, les thermogrammes enregistrés ne rendent pas compte directement de la cinétique des réactions rapides. Une déconvolution de la réponse instrumentale est indispensable [15]. La méthode utilisée est le filtrage numérique inverse [16, 17]. Nous nous sommes limités à une correction du 1er ordre car la compensation d'une seule constante de temps ($\tau = 40$ s) suffit pour restituer correctement le signal d'un effet Joule.

L'analyse des courbes flux de chaleur en fonction du temps permet après étalonnage du microcalorimètre:

la détermination de l'avancement relatif de la réaction à l'instant t : soit ξ l'avancement de la réaction à l'instant t et ξ_{\max} la valeur maximale de l'avancement de la réaction qui correspond à la transformation totale du solide, nous définissons l'avancement relatif par:

$$X = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$$

Cet avancement relatif se calcule par:

$$X = \frac{Q}{Q_{\max}}$$

où Q représente la quantité de chaleur absorbée ou désorbée à l'instant t et est égal à l'aire sous la courbe entre l'instant t et l'instant initial et Q_{\max} représente la quantité de chaleur correspondant à l'avancement ξ_{\max} et est égal à l'aire sous la courbe entre les instants initial et final.

le calcul de la vitesse de réaction rapportée à la valeur maximale de l'avancement:

$$v = \frac{1}{\xi_{\max}} \cdot \frac{d\xi}{dt}$$

Cette vitesse se calcule par:

$$v = \frac{dX}{dt} = \frac{1}{Q_{\max}} \cdot \frac{dQ}{dt}$$

où $\frac{dQ}{dt}$ représente la valeur du signal calorimétrique à l'instant t .

Réactions protocole fermé: influence de la pression et de la température sur la vitesse de réaction

La cinétique de synthèse et décomposition de l'hexaammoniacate a été examinée à quatre niveaux de température à partir d'un même échantillon de 6.70 mg de chlorure de manganèse:

- pour la synthèse 112.1°; 101.1°; 90.1° et 80°
- pour la décomposition 132.5°; 120.5°; 112.3° (exemple de la figure 5) et 98.5°.

Influence de la température et de la pression sur les courbes d'avancement relatif $X=f(t)$

Sur la figure 6 sont représentées quelques courbes représentant la variation de l'avancement relatif en fonction du temps pour des réactions de synthèse et décomposition effectuées dans des conditions de température et de pression réparties sur l'ensemble du domaine thermodynamique réactionnel étudié. Ces courbes permettent simplement de conclure que l'avancement relatif croît d'autant plus rapidement que les conditions expérimentales s'éloignent des conditions de l'équilibre: forte pression et

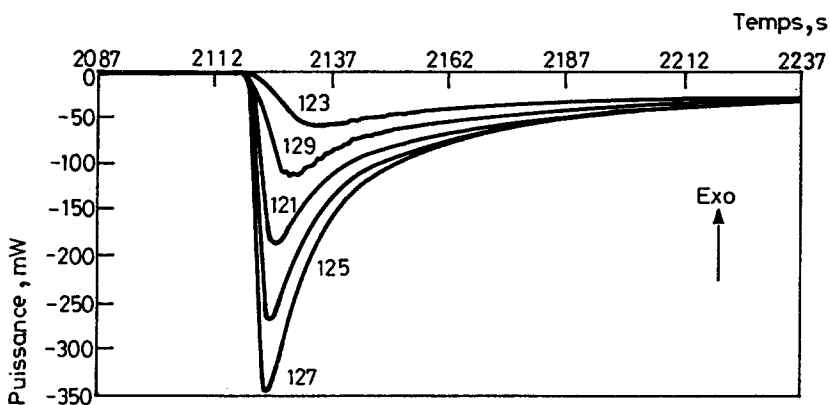


Fig. 5 Variation du flux de chaleur en fonction du temps lors de la décomposition de $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (protocole fermé) à $\theta = 112.3^\circ\text{C}$. Courbes n°123 $P = 1.9$ bar, n°129 $P = 1.5$ bar, n°121 $P = 1.2$ bar, n°125 $P = 0.9$ bar, n°127 $P = 0.6$ bar

faible température pour la réaction de synthèse, faible pression et forte température pour la réaction de décomposition.

Tableau 3

Synthèse			Décomposition		
X	$t/t_{0.5}$	σ	X	$t/t_{0.5}$	σ
0.10	0.175	0.018	0.10	0.153	0.017
0.20	0.370	0.028	0.20	0.329	0.037
0.30	0.539	0.019	0.30	0.501	0.029
0.40	0.734	0.013	0.40	0.717	0.019
0.50	1.000	0.000	0.50	1.000	0.000
0.60	1.323	0.026	0.60	1.358	0.025
0.70	1.738	0.052	0.70	1.825	0.054
0.80	2.284	0.084	0.80	2.506	0.106
0.90	3.121	0.228	0.90	3.548	0.244

Afin de comparer les courbes correspondant à différentes conditions thermodynamiques réactionnelles, il est commode de représenter l'avancement en fonction du temps réduit $t_r = t / t_{0.5}$ où $t_{0.5}$ est le temps de demi réaction [18]. Nous avons calculé pour 46 réactions de synthèse et 26 réactions de décomposition, la valeur moyenne et l'écart type (σ) du temps réduit correspondant à différentes valeurs de l'avancement relatif. Les

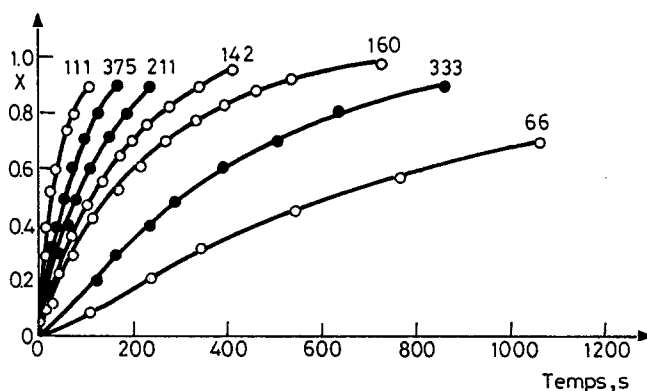


Fig. 6 Variation de l'avancement relatif en fonction du temps pour des réactions de synthèse (●) et décomposition (○) effectuées protocole fermé (P en bars et θ en $^{\circ}\text{C}$):
 $n^{\circ}111$ $P = 0.9$ et $\theta = 120.5$; $n^{\circ}375$ $P = 5.2$ et $\theta = 101.1$;
 $n^{\circ}211$ $P = 6.1$ et $\theta = 112.1$; $n^{\circ}142$ $P = 4.3$ et $\theta = 132.5$;
 $n^{\circ}160$ $P = 1.0$ et $\theta = 98.5$; $n^{\circ}333$ $P = 2.3$ et $\theta = 90.1$;
 $n^{\circ}66$ $P = 2.3$ et $\theta = 112.3$

résultats regroupés dans le tableau 3 indiquent qu'il est raisonnable de considérer que la représentation $X = f(t/t_{0.5})$ conduit d'une part à la superposition de l'ensemble des courbes de synthèse et d'autre part à la superposition de l'ensemble des courbes de décomposition. Ce qui démontre, pour chacune des deux réactions, la conservation du régime cinétique réactionnel dans l'ensemble du domaine expérimental.

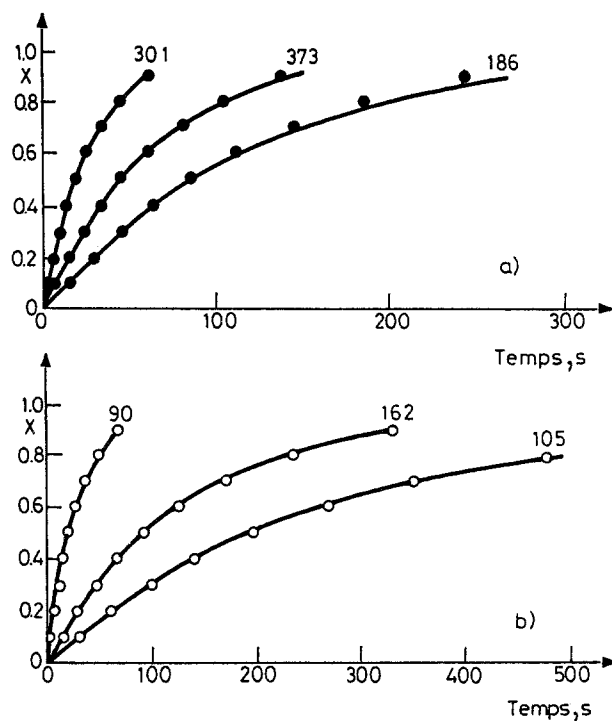


Fig. 7 Comparaison des courbes calculées (—) aux avancements relatifs expérimentaux (● ou ○) pour 3 réactions de synthèse (figure 7a) et 3 réactions de décomposition (figure 7b) effectuées protocole fermé (P en bars, θ en $^{\circ}\text{C}$ et $t_{0.5}$ en s):

n° 301 $P = 7.4$ $\theta = 80.0$ et $t_{0.5} = 195$; n° 373 $P = 6.0$ $\theta = 101.1$ et $t_{0.5} = 46$;
 n° 186 $P = 5.9$ $\theta = 112.1$ et $t_{0.5} = 86$; n° 90 $P = 0.9$ $\theta = 132.5$ et $t_{0.5} = 19$;
 n° 162 $P = 0.8$ $\theta = 98.5$ et $t_{0.5} = 92$; n° 105 $P = 3.1$ $\theta = 120.5$ et $t_{0.5} = 196$;

Quelles que soient la température et la pression imposées au système, la seule mesure du temps de demi réaction permet alors le calcul de la courbe $X = f(t)$. Les figures 7a et 7b montrent le bon accord entre les courbes ainsi calculées et les résultats expérimentaux.

Sur la figure 8 sont représentées les points expérimentaux $X = f(t/t_{0.5})$ pour la réaction de synthèse et la réaction de décomposition ainsi que les

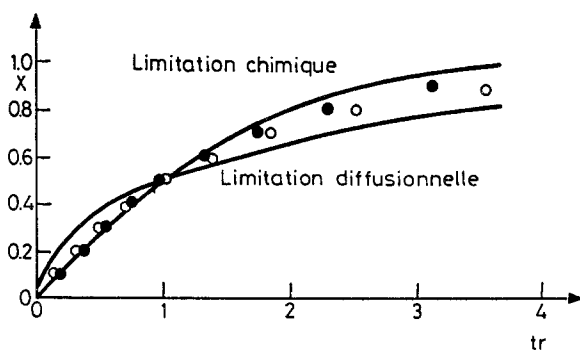


Fig. 8 Variation de l'avancement relatif en fonction du temps réduit ($tr = t/t_{0.5}$) de la réaction de synthèse (●) ou de la réaction de décomposition (○) et courbes de limitation chimique ou diffusionnelle

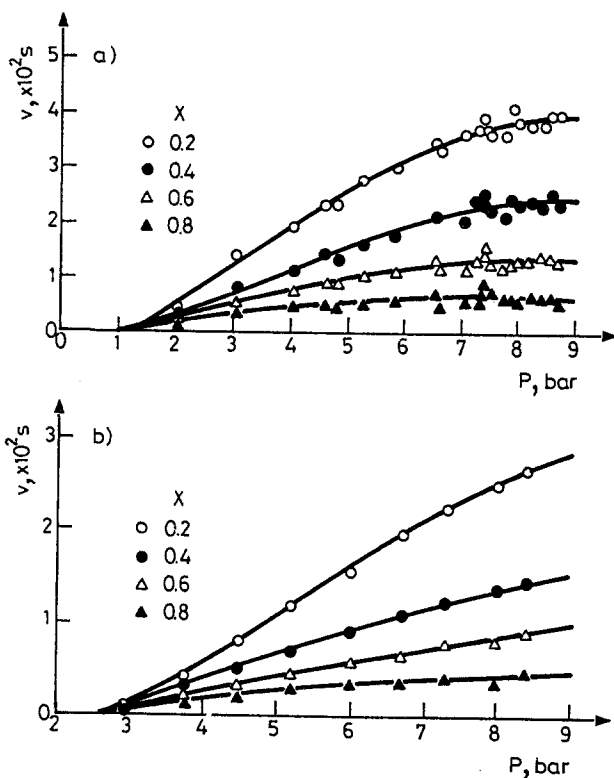


Fig. 9 Variation de la vitesse de la réaction de synthèse, pour quatre avancements relatifs, en fonction de la pression à $\theta = 80.0^\circ\text{C}$ (figure 9a) et $\theta = 101.1^\circ\text{C}$ (figure 9b)

courbes théoriques correspondant à la limitation chimique et à la limitation par diffusion interne de la cinétique d'une réaction solide-gaz vérifiant les hypothèses du modèle du noyau rétrécissant [19]. Lorsque l'interface réactionnelle est de type sphérique ou lorsque les cristallites présentent statistiquement des dimensions équivalentes dans toutes les directions, la relation entre l'avancement et le temps réduit $t / t_{0.5}$ est [20]:

$$tr = \frac{t}{t_{0.5}} = \frac{1 - (1 - X)^{1/3}}{1 - (1 - 0.5)^{1/3}}$$

soit $X(tr) = 1 - (1 - 0.206tr)^3$ pour la première limitation,

$$tr = \frac{t}{t_{0.5}} = \frac{2(1 - X) - 3(1 - X)^{2/3} + 1}{2(1 - 0.5) - 3(1 - 0.5)^{2/3} + 1}$$

soit $X(tr) = 1.5 - 0.055tr - 1.5(1 - X(tr))^{2/3}$ pour la deuxième limitation.

Les points expérimentaux se situent entre les deux courbes théoriques, ce qui peut être interprété par un couplage entre les deux types de limitation. En outre, la position relative des valeurs mesurées et des courbes théoriques suggère une contribution de la limitation par diffusion interne moins importante dans le régime cinétique de la réaction de synthèse que dans celui de la réaction de décomposition.

Influence de la température et de la pression sur la vitesse de réaction instantanée

Nous avons représenté pour deux niveaux de température, parmi les quatre étudiés, et pour quatre valeurs différentes de l'avancement relatif la variation de la vitesse de réaction en fonction de la pression (figures 9 et 10). Par ce type de courbes, certains auteurs ont mis en évidence lors de l'étude cinétique de réactions gaz-solide, parmi lesquelles des chlorures métalliques réagissant avec l'ammoniac, des zones de ralentissements [14, 21]. Ces zones apparaissent sous la forme d'un maximum suivi d'un minimum sur les isothermes $v = f(P)$.

Pour les réaction de synthèse - décomposition de $[Mn(NH_3)_6]Cl_2$ ces mêmes isothermes présentent une variation monotone et l'allure des courbes est conservée quelle que soit la température. Aucune zone de ralentissement n'a donc été décelée. Il faut cependant noter que lorsque la réaction de synthèse est effectuée sous forte pression, chaque isotherme semble tendre vers une valeur limite de la vitesse.

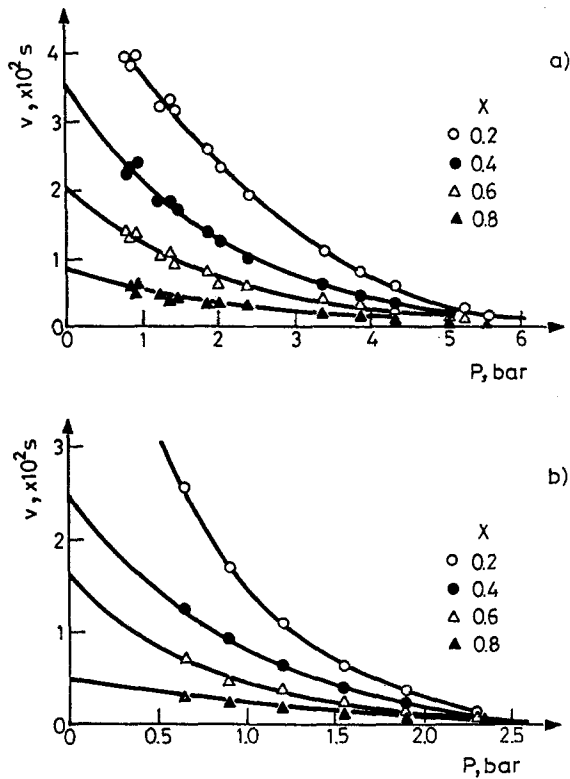


Fig. 10 Variation de la vitesse de la réaction de décomposition pour quatre avancements relatifs, en fonction de la pression à $\theta = 132.5^\circ\text{C}$ (figure 10a) et $\theta = 112.3^\circ\text{C}$ (figure 10b)

Les réseaux d'isothermes $v = f(P)$ peuvent être transformés en courbes isocinétiques ou d'égales vitesses qui représentent l'ensemble des couples température-pression conduisant à une même valeur de la vitesse pour un avancement donné de la réaction de synthèse ou de décomposition [22]. Pour effectuer cette transformation, il suffit de se fixer une valeur de la vitesse et de rechercher les couples température pression qui satisfont cette valeur.

Dans le système de coordonnées utilisé ($\text{Ln } [P/\text{bar}] = f[1/T]$) et pour le domaine expérimental examiné, les isocinétiques de synthèse et décomposition sont pratiquement linéaires et quasiment parallèles aux droites d'absorption ou de désorption commençantes (figures 11). Ce parallélisme montre que l'écart thermodynamique par rapport à ces deux droites joue un rôle prépondérant sur la vitesse de réaction et ceci quel que soit l'avancement relatif.

Réactions protocole ouvert: influence de la vitesse de balayage en température sur la vitesse de réaction

L'étude cinétique, protocole ouvert, de la réaction de synthèse et décomposition de l'hexaammoniacate a été effectuée à partir d'un échantillon de 6.90 mg de MnCl_2 . La pression ayant été fixée à 3 bars, plusieurs cycles de synthèse-décomposition ont été réalisés en faisant varier la vitesse de montée et de descente de la température. Les résultats sont présentés sous la forme de courbes $X = f(t)$ sur la figure 12.

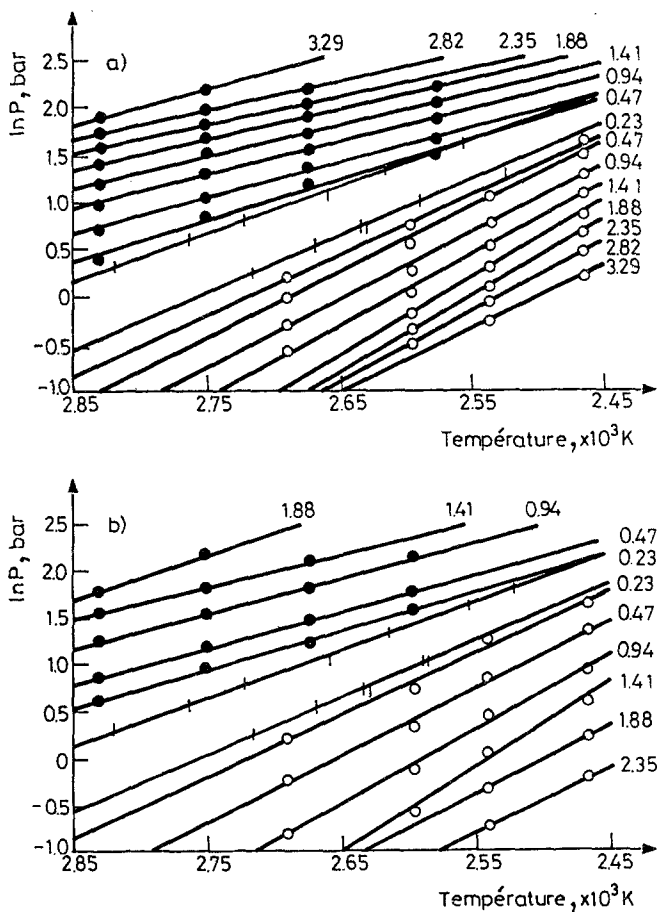


Fig. 11/1 Courbes isocinétiques pour $X = 0.20$ (figure 11a), $X = 0.40$ (figure 11b), $X = 0.60$ (figure 11c) et $X = 0.80$ (figure 11d) des réactions de synthèse (\bullet) et décomposition (\circ). La valeur associée à chaque courbe est égale à la vitesse exprimée en $10^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

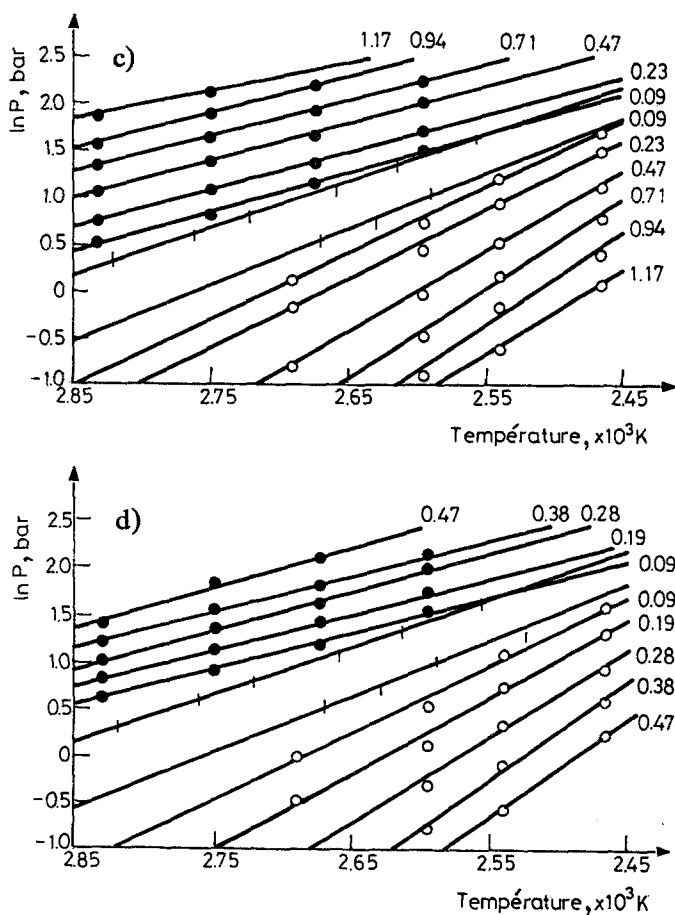


Fig. 11/2 Courbes isocinétiques pour $X = 0.20$ (figure 11a), $X = 0.40$ (figure 11b), $X = 0.60$ (figure 11c) et $X = 0.80$ (figure 11d) des réactions de synthèse (●) et décomposition (○). La valeur associée à chaque courbe est égale à la vitesse exprimée en $10^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Les temps de réaction ne sont comparables à ceux obtenus réacteur fermé, que pour de fortes vitesses de balayage en température (figure 6 et 12a). Ceci peut s'interpréter aisément à partir des courbes isocinétiques des figures 11. En effet, la réaction réacteur ouvert s'effectue d'autant plus près de la droite de désorption (ou d'absorption) commençante et donc à des vitesses d'autant plus lentes que la température croît (ou décroît) plus lentement (figure 12b).

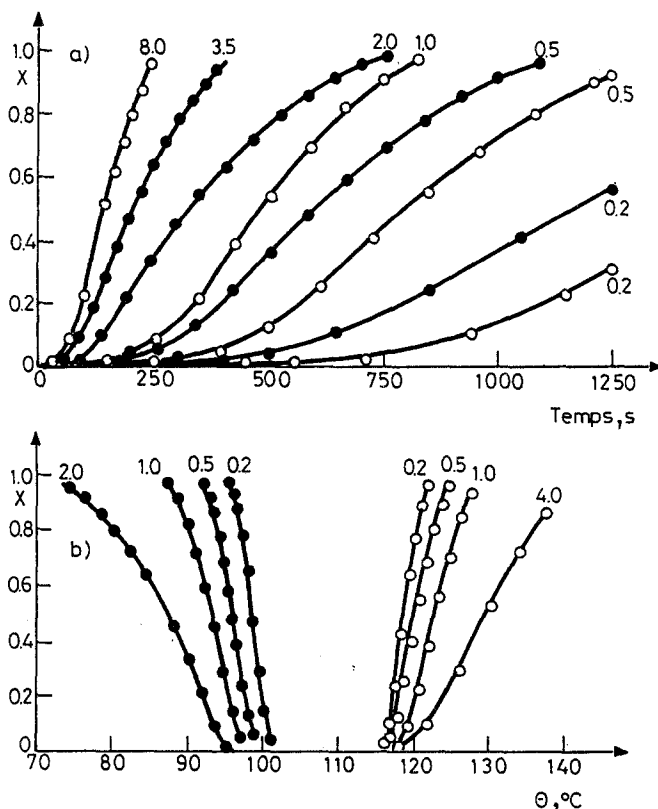


Fig. 12 Variation de l'avancement relatif en fonction du temps (figure 12a) ou de la température (figure 12b) de réactions de synthèse (●) et décomposition (○) effectuées protocole ouvert sous $P = 3.0$ bars. La valeur associée à chaque courbe est égale à la vitesse de montée (○) ou de descente (●) de la température exprimée en $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Conclusion

Les résultats obtenus lors de l'étude cinétique de la réaction de synthèse ou décomposition de l'hexaammoniacate de chlorure de manganèse ont mis en évidence l'importance du protocole expérimental sur la vitesse de réaction. L'utilisation de la méthode réacteur fermé permet d'obtenir les cinétiques les plus rapides. Cette méthode est donc à préconiser lors de la recherche de fortes puissances par l'intermédiaire d'une pompe à chaleur chimique.

Les courbes isocinétiques permettent de choisir les conditions expérimentales (température et pression) les mieux adaptées à une vitesse

de réaction donnée. Par rapport à d'autres systèmes qui présentent des zones de ralentissement ce choix est facilité par la linéarité des isocinétiques. Ce réseau de droites illustre l'augmentation de la vitesse de réaction avec l'écart à l'équilibre c'est-à-dire avec l'écart entre les conditions expérimentales et les conditions thermodynamiques de l'équilibre.

Les vitesses atteintes dans nos conditions expérimentales, avec de très faibles quantités de solide réactionnel, doivent être considérées comme des vitesses limites. En effet, dans les conditions réelles de fonctionnement d'une pompe à chaleur chimique de mauvais transferts de masse et de chaleur, peuvent jouer un rôle limitant sur les performances de la machine.

Le régime cinétique réactionnel de la réaction de synthèse et de la réaction de décomposition est conservé dans tout le domaine expérimental examiné. En outre le modèle à noyau rétrécissant semble adapté à la description des résultats expérimentaux. Ces indications sont une bonne base pour la recherche d'une modélisation des cinétiques étudiées. Cette modélisation est en cours et peut s'avérer intéressante pour la simulation, le dimensionnement et la gestion d'une pompe à chaleur chimique fonctionnant avec le couple ammoniac-chlorure de manganèse.

Bibliographie

- 1 B. Spinner, Récents Progrès en Génie des Procédés, Lavoisier, Paris 1988, p. 222.
- 2 G. Crozat et S. Mauran, Rev. Gén. Therm. Fr., 311 (1987) 605.
- 3 F. Martin, Récents Progrès en Génie des Procédés, Lavoisier, Paris 1988, p. 437.
- 4 M. Furrer, Eidg. Institut für Reaktorforschung, Bericht n° 392, Würenlingen - Schweiz, 1980, p. 8.
- 5 J. Andersson, M. Azoulay and J. De Pablo, International Journal of Energy Research, 12 (1988) 137.
- 6 W. Bilz and G. F. Muttig, Z. Anorg. Allg. Chem., 109 (1920), 89.
- 7 Chemical Heat Pump Project, Final Report, DOE/ID - 10160, Desert Research Institute, University of Nevada 1987, p. 21.
- 8 A. El Atifi, Thèse doctorat, Grenoble, Juillet 1989.
- 9 G. K. Demensky and O. A. Teplov, J Thermal Anal., 32 (1987) 451.
- 10 J. E. Callanan and S. A. Sullivan, Rev. Sci. Instrum., 57 (1986) 2584.
- 11 D. C. Ginnings and G. T. Furukawa, J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 522.
- 12 O. Kubaschewsky et E.L. Evans, La Thermochimie en métallurgie, Gauthier Villars, Paris, 1964, p. 299.
- 13 S. Lourduoss, T. Schuler and W. Raldow, Inorg. Chimica Acta, 54 (1981) L 31.
- 14 M. Moutaabbib, Thèse doctorat, Université de Bourgogne, Juillet 1986.
- 15 W. Zielenkiewicz, J. Thermal Anal., 29 (1984) 179.
- 16 R. Point, J. L. Petit and P. C. Gravelle, J. Thermal Anal., 17 (1979) 383.
- 17 E. Cesari, J. Vinals, J. Ortin and V. Torra, Anales de Fisica, B 79 (1983) 128.
- 18 A. Pacault, C.R. Acad. Sc. Paris, 268 c (1969) 383.
- 19 J. Villermaux, Génie de la Réaction Chimique, Fonctionnement des Réacteurs, Lavoisier, Paris 1985, p. 304.
- 20 N. Mazet, Entropie, 150 (1989) 29.

21 P. Neveu et B. Spinner, *J. Chim. Phys.*, sous presse.

22 R. De Hartoulari et J. C. Dufour, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2 (1972) 509.

Zusammenfassung — Mittels DSC wurde die Reaktion $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ untersucht, die von potentieller Verwendung für chemische Wärmepumpen ist. Thermodynamische Bedingungen, die Reaktionsenthalpie und Wärmekapazitätswerte für MnCl_2 , $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ und $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ wurden gemessen. Weiterhin wurde der Einfluß des Versuchsablaufes und einiger Parameter, wie Proben temperatur, Ammoniakdruck und Scanning-Geschwindigkeit auf die Reaktionskinetik untersucht.