

## EXPLORATION SYSTEMATIQUE DE LA CINETIQUE DE REHYDRATATION D'UN SEL RENVERSABLE. EXEMPLE DE LA REACTION $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$

M'BARK BEN CHANAA, MICHEL LALLEMANT et GILLES BERTRAND

*Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides associé au CNRS (L.A. 23), Université de Dijon, B.P. 138, F. 21004 Dijon Cedex (France)*

(Reçu le 11 juillet 1985)

### ABSTRACT

In studying saline hydrate transformations, used in thermochemical energy exchange cycles, we investigated the hydration kinetics which remains an almost unknown field.

Due to the properties of the transformation and the existence of a large thermodynamic domain of the monohydrate phase, the transformation  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  has been selected. Calcium oxalate is very slightly soluble.

The systematic study of hydration under controlled temperature and water vapour pressure has permitted a graph of the isokinetic curves between both equilibrium curves to be drawn: hydrate–anhydrous (1) and hydrate–saturated solution (2). The isokinetic curve network can be explained taking into account both attractions, which are also shown by different shapes of the kinetic curves  $\alpha(t)$ :

(1) the attraction of the hydrate–anhydrous equilibrium, especially appreciable at high temperature and high pressure where hydrate–anhydrous equilibrium deviation is determined;

(2) the attraction of the hydrate–saturated solution equilibrium particularly sensitive at low pressure and low temperature where the deviation to this equilibrium becomes determining (despite a negative chemical affinity), as confirmed by morphological studies; local phenomena of condensation, solubility and adsorption occur and very strongly influence the hydration kinetics. An intermediate domain exists in which the rate increases with temperature.

This study allows a lot of previously disparate results to be understood in relation with the reversibility of the hydrate–gas reaction, the stability of the salt and the extent of the hydrate stability domain.

### RESUME

Dans le cadre de l'étude des transformations des hydrates salins utilisables dans les cycles d'échange d'énergie thermochimique, nous avons décidé d'étudier la cinétique des réhydratations qui reste un domaine largement méconnu.

La transformation  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  a été choisie, essentiellement à cause des propriétés de renversabilité parfaite de la transformation et de l'existence d'un domaine de stabilité très étendu de la phase monohydratée; l'oxalate de calcium est très peu soluble.

L'étude systématique de cette réhydratation sous des conditions contrôlées de pression de

vapeur et de température a permis d'établir la carte des courbes isocinétiques  $P_v(T)$  situées entre les courbes d'équilibres hydrate-anhydre (1) et hydrate-solution saturée (2); elle résume les dépendances  $v_T(P)$  et  $v_p(T)$ . Il semble que le réseau des courbes isocinétiques peut s'expliquer si l'on tient compte de deux attractions:

(1) celle de l'équilibre hydrate-anhydre, particulièrement sensible à haute température et haute pression qui définit une région I où le rôle de l'écart à l'équilibre hydrate-anhydre est prépondérant.

(2) Celle de l'équilibre hydrate-solution saturée particulièrement sensible à basse température et à basse pression qui définit une région II où l'écart à l'équilibre hydrate-solution saturée devient à son tour prépondérant, bien que l'affinité de la réaction (2) ne soit positive qu'au-delà de la courbe correspondante; des phénomènes locaux de condensation, solubilisation, adsorption (effets capillaires ou superficiels) se produisent et influencent très fortement la cinétique de réhydratation.

Les résultats obtenus dans le cas de l'oxalate de calcium permettent de comprendre en les classant toute une série de résultats demeurés jusqu'à présent disparates. En effet la renversabilité de la réaction, la solubilité du sel, l'étendue du domaine de stabilité de l'hydrate modifient le comportement des régions I et II précédemment définies et par là même le comportement des systèmes hydrates-vapeur d'eau au cours de la réhydratation; différents exemples sont fournis.

## INTRODUCTION

Le stockage de la chaleur sous forme d'énergie chimique, dans des matériaux solides à partir de réactions exothermiques et endothermiques solide-gaz [1-4] soumises à un cyclage chimique, fait l'objet d'études nombreuses en vue de l'utilisation rationnelle de l'énergie en particulier dans la recherche de pompes à chaleurs chimiques [5,6].

Actuellement, certains efforts sont consacrés à l'étude de réactions de déshydratation-réhydratation de sels. La démonstration de leur intérêt réel dans un système de pompe à chaleur chimique nécessite une connaissance thermodynamique et cinétique approfondie tant au laboratoire que dans des pilotes. Or l'approche thermodynamique souvent évoquée pour présenter les potentialités de ces systèmes [7-9] élude beaucoup des problèmes concrets auxquels se trouve confrontée l'application. Elle décrit un système idéal qui n'intègre pas les données essentiellement cinétiques sur les systèmes impliqués, données qui peuvent annuler les conclusions thermodynamiques. En effet, on peut s'interroger sur les quelques points suivants.

Comment évoluent les vitesses de ces réactions chimiques dans des opérations répétées de cyclage? Quelle est l'influence du temps de stockage, du nombre de cycles, des modifications morphologiques sur la stabilité et la réactivité de l'échantillon?

Quelles sont les vitesses des réactions dans les conditions d'utilisation? Comment varient-elles avec la température et la pression?

L'objectif de notre étude est de fournir des éléments pertinents de réponse aux questions précédentes. Plus précisément, dans le cadre de cet article, nous porterons notre attention sur l'étude cinétique de réhydratation. Il

s'agit en effet d'une étape essentielle du cyclage chimique des sels. Or si l'étude de la déshydratation a été systématiquement menée dans ces dernières années, la connaissance de la réaction de réhydratation [10–13] est très limitée et le comportement des sels dans cette réaction suivant les conditions expérimentales reste largement méconnu.

Le support de notre étude a été la réaction renversible suivante



D'une part son étude par Gérard [14], a mis en évidence la courbe d'équilibre, les domaines de stabilité des phases et a prouvé la renversabilité parfaite de la réaction.

D'autre part le domaine d'existence du monohydrate  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est très vaste en comparaison de celui de beaucoup de phases hydratées, de l'ambiante jusqu'à 200°C, du vide jusqu'à plusieurs kilopascals de vapeur d'eau. Ceci est lié au fait que la réaction de transformation en dihydrate ne se produit pas et que le monohydrate peut se maintenir jusqu'à la courbe de saturation, plaquée sur celle de l'équilibre de l'eau, le sel étant très peu soluble (Fig. 1).

Même si, a priori, ce composé ne semble pas susceptible d'être di-

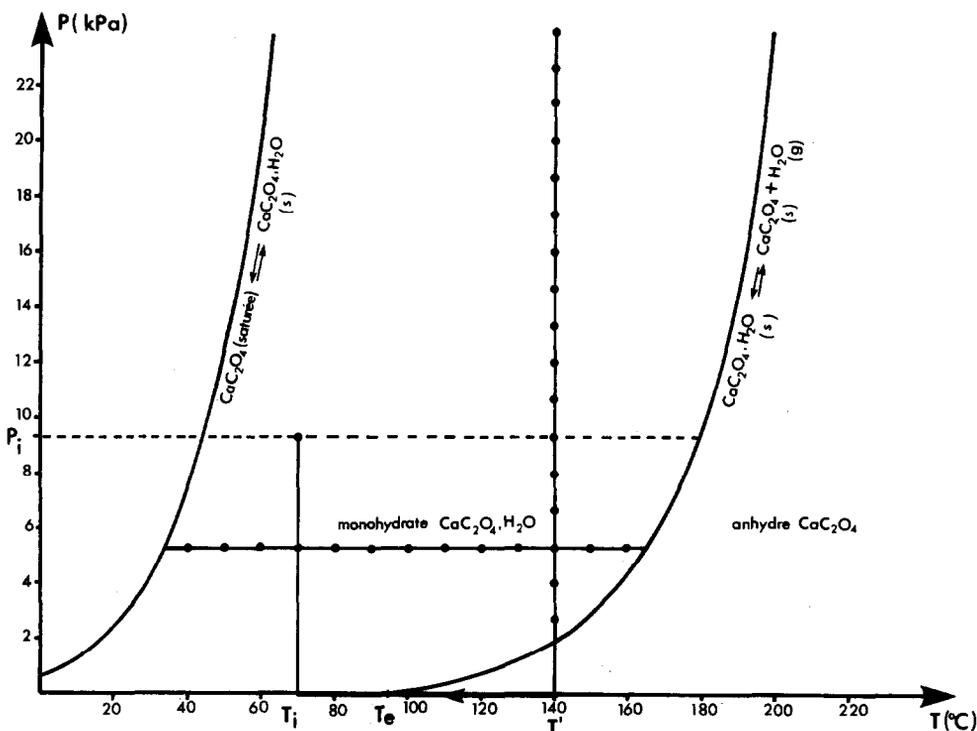


Fig. 1. Courbe d'équilibre  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_{4(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$  et  $\text{CaC}_2\text{O}_{4(\text{sol. saturée})} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$  et domaine d'existence de la phase  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ .

rectement utilisable dans les pompes à chaleur chimiques, essentiellement du fait qu'il n'échange qu'une seule mole d'eau par mole de sel, d'où un rendement maximal faible, les caractéristiques ci-dessus semblent propres à donner des informations générales transposables aux substances utilisables dans de telles applications.

## ASPECT EXPERIMENTAL

### *Enceinte réactionnelle*

Le dispositif expérimental utilisé pour cette étude est constitué par une balance classique à hélice de quartz, auquel est adjoint un système de point froid pour la régulation de pression.

D'autres techniques complémentaires comme la diffraction des rayons X ou la microscopie électronique à balayage nous ont permis d'étudier la structure et la morphologie des composés étudiés.

### *Produit et mode opératoire*

Le produit utilisé au cours de nos expériences est l'oxalate de calcium monohydraté Prolabo R.P., le numéro de référence est 22.394.180.

Toutes les opérations expérimentales, à température ou pressions constantes, ont été effectuées avec le même échantillon de masse  $m = 100$  mg formant un lit de quelques couches dans une nacelle de pyrex. Une étude préalable [15] a permis de vérifier que les caractéristiques de l'échantillon déshydraté demeurent inchangées dans la suite de ces opérations pour autant que la déshydratation soit toujours effectuée identiquement ( $T$ ,  $P$ , temps de stockage).

Dans le cas de l'étude à température constante, on porte l'échantillon à la température d'expérience  $T'$  sous vide (pression limite  $\sim 1,33$  Pa), le composé  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est complètement déshydraté. Après 30 mn de maintien dans ces conditions, on augmente brusquement la pression à la contrainte  $P_i$  choisie pour l'expérience (schéma Fig. 1).

A pression constante, nous avons opéré de la même façon pour une température  $T > T_c$ . Pour  $T < T_c$  on a laissé, sous vide, la température de l'échantillon s'abaisser de  $T'$  jusqu'à la température d'expérience  $T_i$ , une augmentation brusque de la pression nous a permis d'atteindre les conditions d'expérience ( $T_i$ ,  $P_i$ ) (schéma Fig. 1).

L'analyse par diffraction des rayons X, des produits initiaux et finaux montre qu'ils gardent chacun une structure invariable d'une expérience à une autre.

Les résultats d'environ 150 expériences réalisant la réhydratation de l'oxalate de calcium dans un domaine de température allant de 10 à 190°C et

de pression allant de 0,8 à 25 kPa, seront résumés dans les paragraphes qui suivent.

## RESULTATS

### Courbes d'avancement

Quelques courbes thermogravimétriques isothermes  $\alpha = f(t)_T$  et isobares  $\alpha = f(t)_P$  qui expriment la variation du degré d'avancement  $\alpha$  en fonction du temps, sont représentées par les Figs. 2a et b. Ces courbes peuvent être décrites par deux parties d'allures différentes, l'une croissante dès l'origine avec le temps, la seconde à pente continuellement décroissante. Le raccordement de ces deux parties se fait pour une valeur du degré d'avancement

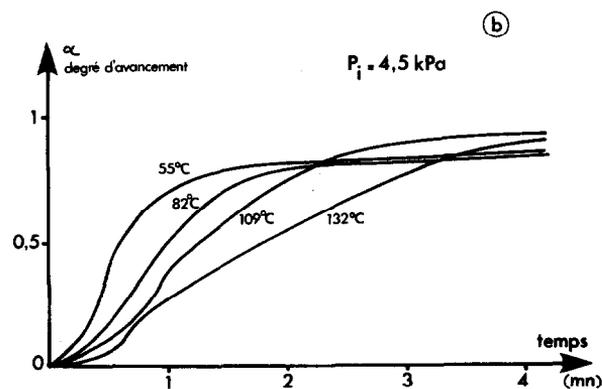
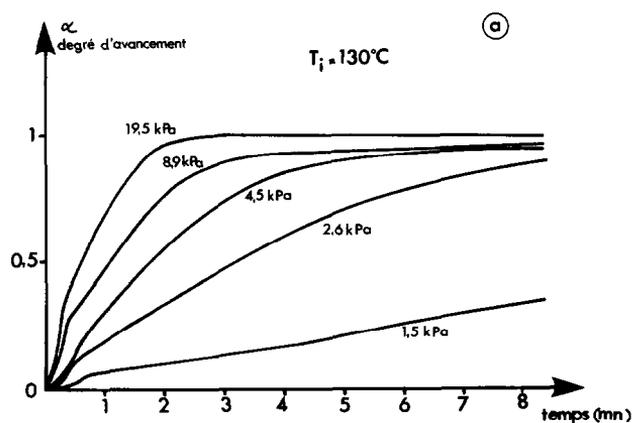


Fig. 2. Exemples de quelques courbes d'avancement  $\alpha(t)$ . (a)  $T_i = 130^\circ\text{C}$ ,  $P_i$  variable, (b)  $P_i = 4,5 \text{ kPa}$ ,  $T_i$  variable.

toujours inférieure à  $\alpha = 0.5$ , qui diminue lorsque la pression de vapeur s'abaisse ou la température augmente.

Enfin elles présentent des longues parties terminales à pentes faibles qui tendent vers le degré d'avancement  $\alpha = 1$ , le palier final est toujours obtenu pour la même valeur de la variation de masse. Les vitesses de réactions considérées dans la suite  $v = d\alpha/dt$  sont mesurées par les pentes des parties pseudo linéaires autour du point de degré d'avancement  $\alpha = 0.5$ . Les résultats obtenus ont été vérifiés pour un autre degré d'avancement  $\alpha = 0.25$ .

### Courbes $v(P)_T$

Selon notre méthode de travail, nous avons étudié la cinétique de réhydratation de  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  en regroupant des séries d'expériences d'une part isothermes et d'autre part isobares. Nous avons pu reconstituer huit isothermes  $v(P)_T$  au moyen de ces résultats. Les courbes de variation de la vitesse d'hydratation isotherme en fonction de la pression de vapeur d'eau depuis le voisinage de la courbe d'équilibre sont représentées sur la Fig. 3.

Ces courbes montrent que la vitesse d'hydratation est d'autant plus faible que la température est élevée et que l'écart  $(P_i - P_e)$  à l'équilibre hydrate-anhydre est faible. Il ressort donc de ce résultat que l'effet thermodynamique de l'écart à l'équilibre masque l'effet cinétique de la loi d'Arrhénius qui voudrait qu'on observe une augmentation de la vitesse avec une augmentation de la température.

### Courbe $v(T)_P$

L'influence de la température sur la cinétique d'hydratation se manifeste sur les courbes isobares  $v(T)_P$  représentées sur la Fig. 4. On constate qu'à

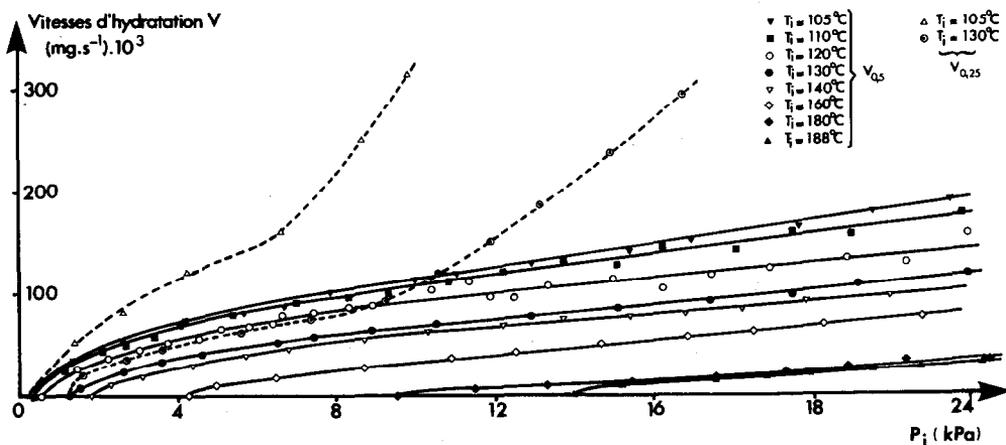


Fig. 3. Courbes de variation de la vitesse d'hydratation avec la pression de vapeur d'eau imposée à différentes températures. (—)  $\alpha = 0,5$ ; (- - - -)  $\alpha = 0,25$ .

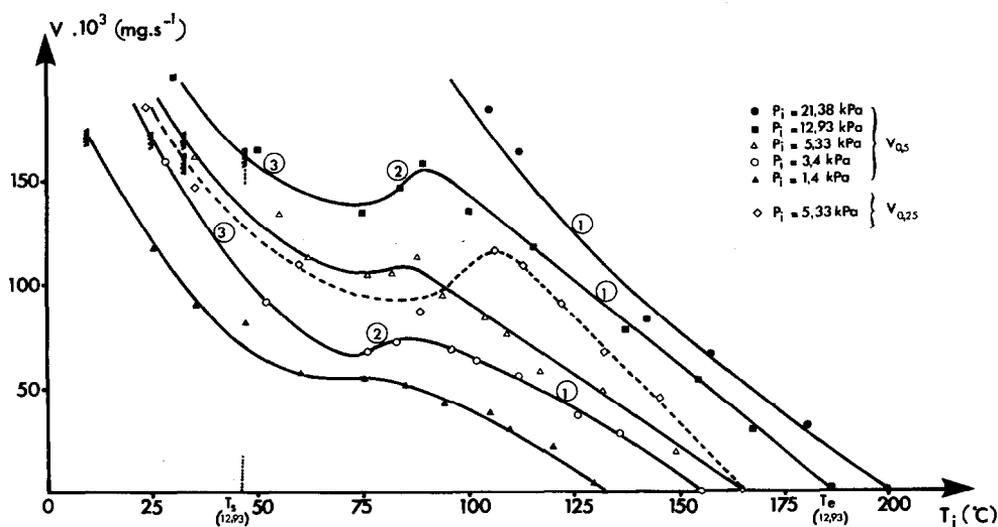


Fig. 4. Courbes de variation de la vitesse d'hydratation avec la température imposée à différentes pressions de vapeur d'eau. (—)  $\alpha = 0,5$ ; (- - - -)  $\alpha = 0,25$ .

pression constante la diminution de la température de réaction depuis la température d'équilibre se traduit d'abord par une augmentation de la vitesse comme indiqué sur la figure (Partie 1). Cette augmentation est stoppée à plus basse température dans une zone étroite dans laquelle le comportement apparent est de type Arrhénius (Partie 2), la vitesse diminue lorsque la température diminue. Ce second comportement cesse au profit d'une remontée (Partie 3) jusqu'à la limite de la courbe de vapeur saturante et au-delà de laquelle la vitesse continue à croître jusqu'à ce qu'il y ait condensation de la vapeur d'eau.

#### Courbes isovitesse $P(t)_v$

Les données systématiques de la représentation cinétique par les courbes isothermes  $v(P)_T$  et isobares  $v(T)_P$  prises à  $\alpha = 0,5$  des Figs. 3 et 4, se conservent pour tout degré d'avancement  $\alpha$  de la réaction même si les valeurs numériques caractéristiques peuvent être légèrement déplacées (voir courbes en pointillé des Figs. 3 et 4). Ainsi l'examen de ces courbes nous a conduit à tracer les courbes isovitesse  $P(T)_v$ , représentées par la Fig. 5, qui regroupent les points du diagramme thermodynamique  $(P, T)$  où la vitesse d'hydratation garde une valeur déterminée.

La famille de courbes isovitesse se présente de façon remarquable, chaque courbe étant constituée de deux branches situées en déviation par rapport aux courbes d'équilibre limites.

La première branche dans le voisinage de la courbe d'équilibre hydrate-anhydre (région I) dont l'extension est importante à haute température et à haute pression.

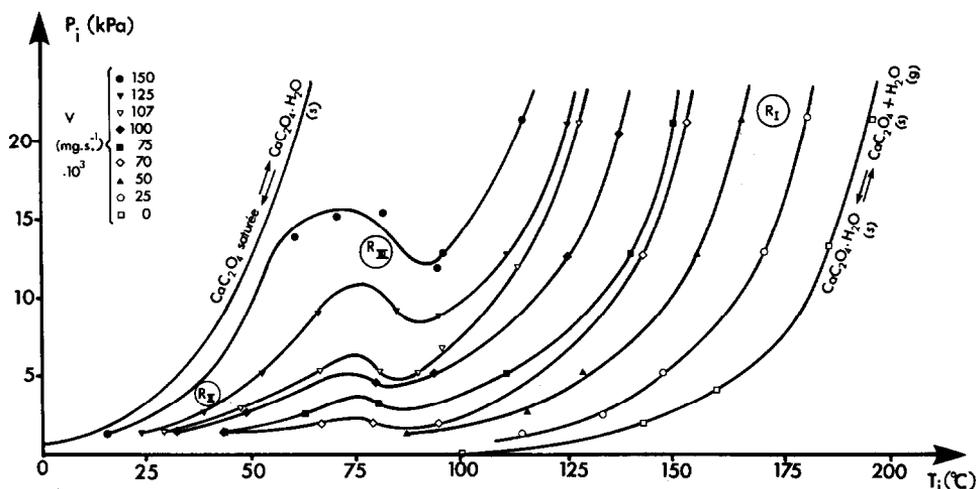


Fig. 5. Réseau de courbes isocinétiques dans le domaine d'existence de  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$  ( $\alpha = 0,5$ ). Les trois régions définies dans le texte sont indiquées par  $R_I$ ,  $R_{II}$  et  $R_{III}$ .

La seconde à proximité de la courbe de solution saturée (région II), prépondérante à basse température et à basse pression.

Ces deux branches se raccordent dans la partie centrale du domaine de stabilité de la phase monohydratée (région III), dont les limites ne peuvent être très précisément arrêtées. Les courbes présentent donc un maximum et un minimum dont l'écart se resserre lorsque la valeur de la vitesse d'hydratation diminue.

#### ESSAI D'INTERPRETATION

Dans le but d'interpréter les résultats ci-dessus nous avons cherché à comprendre l'évolution des courbes d'avancement et l'existence de comportements qu'illustre la Fig. 5.

#### Forme des courbes d'avancement

Afin d'apporter des éléments de comparaison, nous avons repris les courbes expérimentales en coordonnées réduites ( $\alpha$ ,  $T_R = t/t_{0,5}$ ).

La Fig. 6a regroupe des courbes choisies aux limites de la région I, près de la courbe d'équilibre, c'est-à-dire dans les conditions de haute température et de haute pression. Il semble que dans cette région les courbes sont affines et présentent une pente très supérieure à 0,5 dans le voisinage de l'origine. Au-delà d'un point situé approximativement à  $\alpha = 0,20$ ,  $t_R = 0,13$ , la pente devient continuellement décroissante. On constate que dans des conditions moins proches de l'équilibre et à plus basse pression, les effets précédents

sont nettement moins marqués, la pente à l'origine se rapprochant de 0,5 (Fig. 6b).

La Fig. 6c rassemble des courbes de la région II prises dans des conditions basse de pression et de basse température. La forme très reproductible des courbes se distingue très nettement de celle des précédentes, la pente à l'origine est nulle et la concavité s'inverse pour  $t_R$  et  $\alpha$  voisins de 0,5; comme précédemment, on constate que dans des conditions moins proches de la courbe de solution saturée, la pente à l'origine se rapproche progressivement de 0,5.

Enfin la Fig. 6d présente les courbes prises dans la région centrale du domaine de stabilité du monohydrate (région III). On constate que dans ces conditions la pente à l'origine est très voisine de la valeur 0,5.

Nous avons cherché à comparer ces courbes en coordonnées réduites à celles que Delmon [16] déduit de modèles théoriques (Fig. 7). En effet, les trois formes caractéristiques qui ont été mises en évidence expérimentalement dans ce travail peuvent être aisément rapprochées de celles de la Fig. 7. Ainsi les courbes de la région I, dont la tangente à l'origine est maximale, s'accorderaient à la prépondérance d'un phénomène diffusif volumique. Au

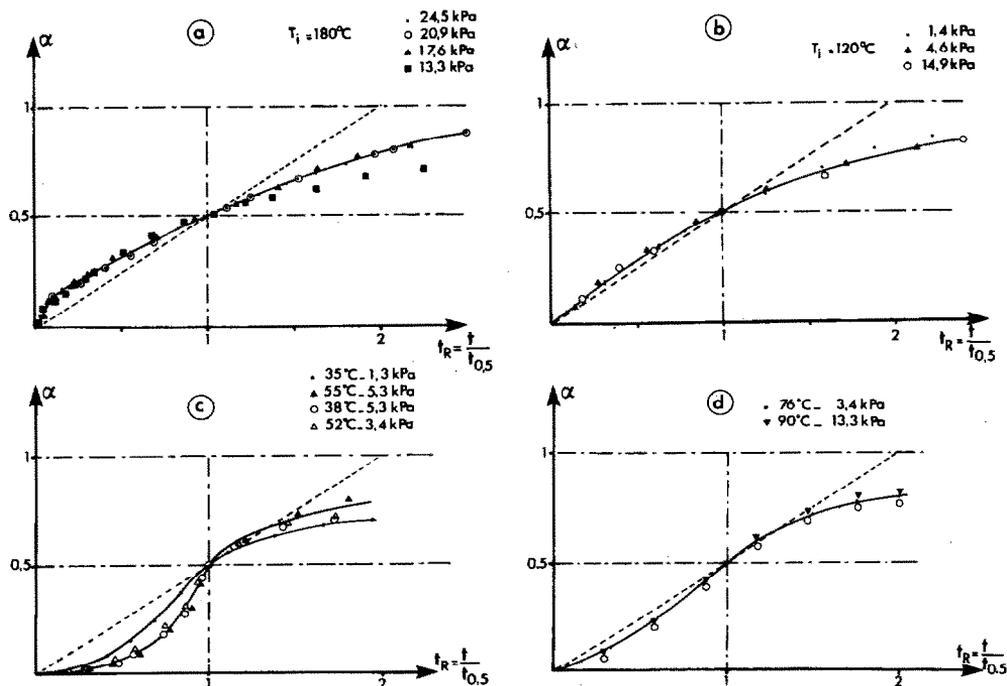


Fig. 6. Courbes d'avancement  $\alpha(t_R)$  regroupées selon leur appartenance aux trois régions  $R_I$ ,  $R_{II}$  et  $R_{III}$ . (a) Courbes caractéristiques de la région I, (b) courbes prises à la limite de la région I, (c) courbes caractéristiques de la région II, (d) courbes d'avancement de la région III.

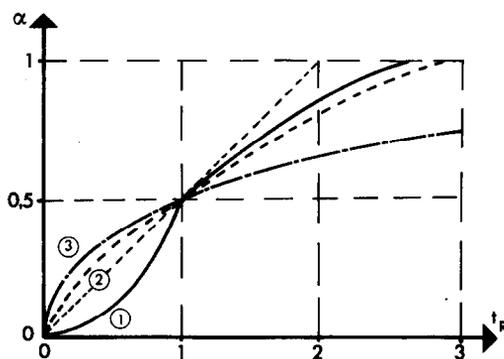


Fig. 7. Courbes théoriques d'avancement correspondant à des cas-modèles de processus déterminant selon Delmon [16]. (1) Cas où la germination est régulatrice, (2) cas mixte, (3) cas où la diffusion est régulatrice.

contraire les courbes de la région II à tangente à l'origine nulle, seraient typiques de la prédominance d'un phénomène de surface par exemple une germination. Les cas intermédiaires supposeraient un cas mixte.

#### *Différentes régions dans le domaine de stabilité*

Les données sur la forme des courbes cinétiques et leur évolution dans le domaine de réhydratation sont à rapprocher des résultats concernant les courbes  $v_T(P)$  et  $v_p(T)$  qui sont schématisées sur la Fig. 8.

Dans la région I voisine de l'équilibre anhydre  $\rightleftharpoons$  hydrate, la vitesse décroît au fur et à mesure de l'approche de l'équilibre, aussi bien par diminution de la pression que par augmentation de la température. Dans ce domaine la cinétique semble donc sous la dépendance directe de l'écart à l'équilibre anhydre  $\rightleftharpoons$  hydrate. On pourrait dire de cette région I du domaine de stabilité qu'elle manifeste l'attraction de cet équilibre; d'ailleurs les courbes isocinétiques s'organisent par rapport à la courbe d'équilibre. Les courbes cinétiques, typiques de ce domaine (voir Fig. 6a), ont une forme caractéristique en accord avec la prédominance d'un processus volumique.

Dans la région II, il est curieux de constater la même organisation des courbes isocinétiques que précédemment mais par rapport à la courbe d'équilibre hydrate  $\rightleftharpoons$  solution saturée. Bien que, dans le domaine de stabilité de l'hydrate, l'affinité de dissolution soit négative et donc en principe la dissolution interdite, on doit constater que l'approche de cet équilibre se manifeste par un accroissement marqué de la vitesse de réhydratation, que ce soit par augmentation de pression ou diminution de température. On pourrait donc dire de cette région qu'elle manifeste également une attraction, catalytique cette fois, d'un autre équilibre, l'équilibre hydrate-solution saturée. Cette observation doit être rapprochée du fait que le processus réactionnel prédominant est devenu un processus superficiel. On peut donc

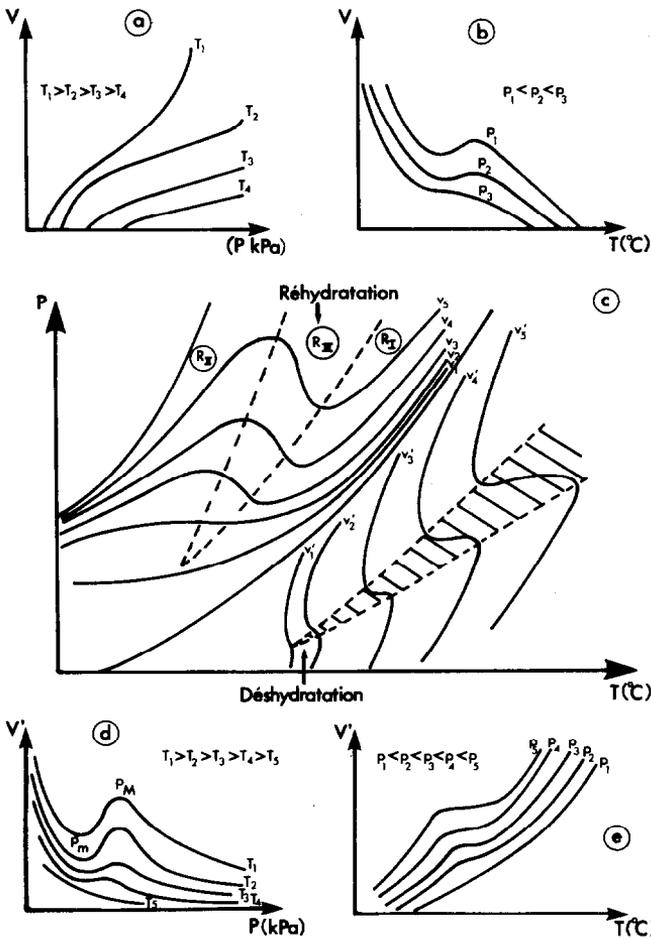


Fig. 8. Rappels schématiques des courbes correspondant aux déshydratations et aux réhydratations. (a) Cinétiques de réhydratation. Réseau de courbes  $v(P)_T$ ; (b) Cinétiques de réhydratation. Réseau de courbes  $v(T)_P$ ; (c) courbes isocinétiques  $P(T)_v$ , de déshydratation et  $P(T)_v$  de réhydratation de part et d'autre de la courbe d'équilibre; (d) cinétique de déshydratation. Réseau de courbes  $v'(P)_T$ ; (e) cinétique de déshydratation. Réseau de courbes  $v'(T)_P$ .

penser qu'en surface des phénomènes localisés d'adsorption d'eau, de dissolution, de condensation capillaire sont possibles, d'autant plus nombreux que l'on approche de l'équilibre qui traduit une limite où l'affinité de dissolution du matériau devient globalement et dans toute sa masse positive.

Cette idée est confirmée par un faisceau de données expérimentales complémentaires convergentes.

(a) L'observation de formes caractéristiques de croissance ou de dissolution sur les cristallites ayant été réhydratés dans cette zone spécialement, effet certes peu marqué sur les sels peu solubles comme l'oxalate de calcium

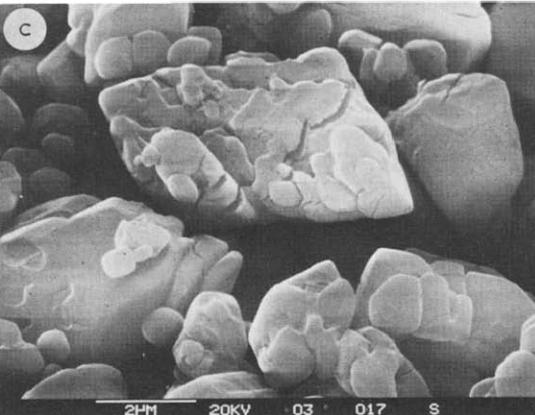
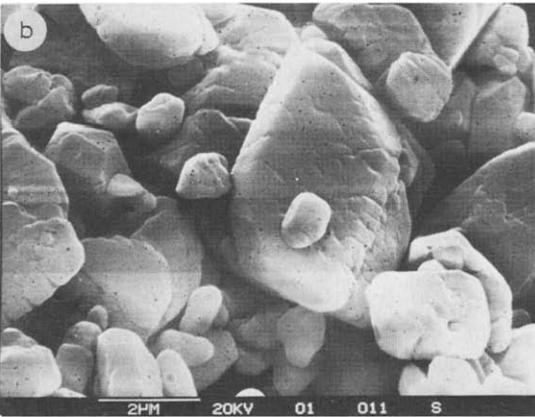
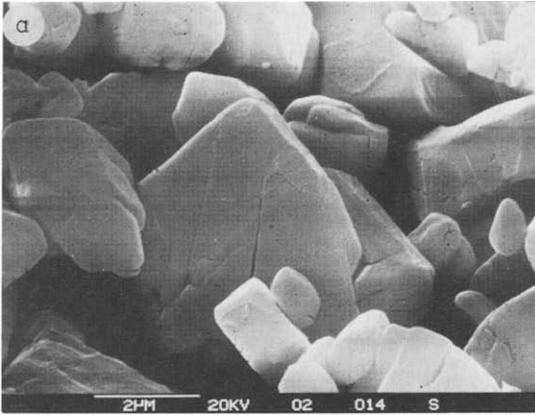


Fig. 9. Morphologie de cristallite d'oxalate  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ , après déshydratation puis réhydratation. (a) Réhydratation dans la région I, (b) réhydratation dans la région III, (c) réhydratation dans la région II.

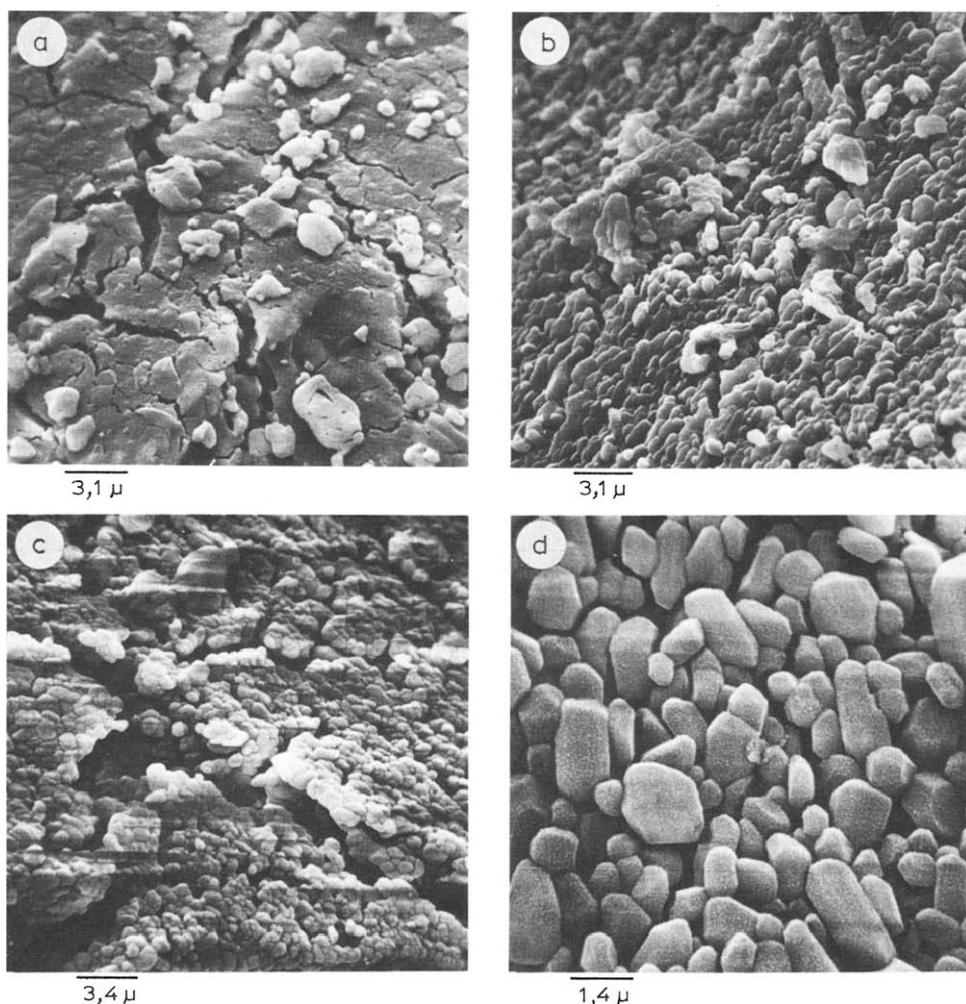


Fig. 10. Morphologie de la surface d'un grain de sulfate de cuivre pentahydraté avec déshydratation puis réhydratation à  $T_i = 38,6^\circ\text{C}$ . (a)  $P_i = 3,8$  kPa près de la courbe d'équilibre 5/3/G; (b)  $P_i = 6,3$  kPa; (c)  $P_i = 6,7$  kPa près de la courbe 5/solution saturée/G ( $P_s = 6,74$  kPa); (d)  $P_i = 6,95$  kPa au-delà de la courbe de saturation.

(voir photo, Fig. 9) mais remarquable sur les hydrates très solubles, comme le sulfate de cuivre pentahydraté (Fig. 10).

(b) Formation d'une fine couche d'eau pendant la réaction, trouvée par R.M.N. dans l'hydratation du chlorure de baryum [10].

(c) Absence de cette accélération de la cinétique de recombinaison dans les composés qui ne présentent pas un tel équilibre (voir discussion générale).

La région intermédiaire assez éloignée des deux équilibres "attracteurs" que nous avons appelée région III est donc la seule où un comportement de type Arrhénius de la dépendance de la vitesse avec la température est observé.

L'ensemble de ces données nous permettra une discussion assez systématique de ces cinétiques.

### *Les effets thermiques*

Nous n'avons pas étudié au cours de cette étude l'influence directe des effets thermiques réactionnels sur la cinétique, comme cela avait pu être démontré dans le cas des cinétiques de déshydratation et de séchage sous basse pression, où les effets endothermiques sont prépondérants [17,18]. Un effet caractéristique de la déshydratation connu sous le nom d'effet Smith-Topley, manifesté par le domaine de ralentissement hachuré de la Fig. 8, que les courbes isocinétiques de déshydratation traversent, en est une conséquence majeure.

En réhydratation les effets doivent être différents, d'une part parce qu'il s'agit de réactions exothermiques et d'autre part parce que les valeurs souvent plus élevées de la pression de la vapeur assurent un meilleur transfert. En outre, si l'échauffement local du matériau accroît les contributions cinétiques à la vitesse, il diminue simultanément la valeur des termes d'écart à l'équilibre, aucune symétrie n'est donc à attendre dans la part prise par les transferts thermiques dans la cinétique globale. La région III ne doit pas être assimilée à la zone de ralentissement de l'effet Smith-Topley, mais l'ensemble de ces données qualitatives doit être maintenant approfondi expérimentalement.

## DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION

Sans revenir ici sur les commentaires spécifiques faits ci-dessus, il peut être utile de se servir maintenant des résultats acquis pour comprendre d'une façon plus générale le comportement des sels dans une réaction de formation (réhydratation, mais aussi par exemple hydruration). Il faut auparavant rappeler l'intérêt que présente l'oxalate de calcium, qui offrant un vaste domaine de stabilité du monohydrate, a permis de bien discriminer les différentes propriétés selon les domaines d'écart aux équilibres.

La Fig. 11 reprend quelques exemples caractéristiques, qui sont en fait des cas particuliers du comportement général montré par l'oxalate de calcium. Deux propriétés peuvent être prises en compte: la renversabilité de la réaction et la solubilité de l'hydrate.

Le chlorure de baryum dihydraté présente entre les deux équilibres monohydrate  $\rightleftharpoons$  dihydrate et dihydrate  $\rightleftharpoons$  solution saturée un domaine de stabilité d'étendue restreinte. De ce fait, les courbes  $v_T(P)$  de réhydratation du monohydrate obtenues par Andersson et coll. [10] intègrent sur quelques torrs les comportements des régions I, II et III.

Les réactions entre les hydrates du sulfate de cuivre [19] sont très

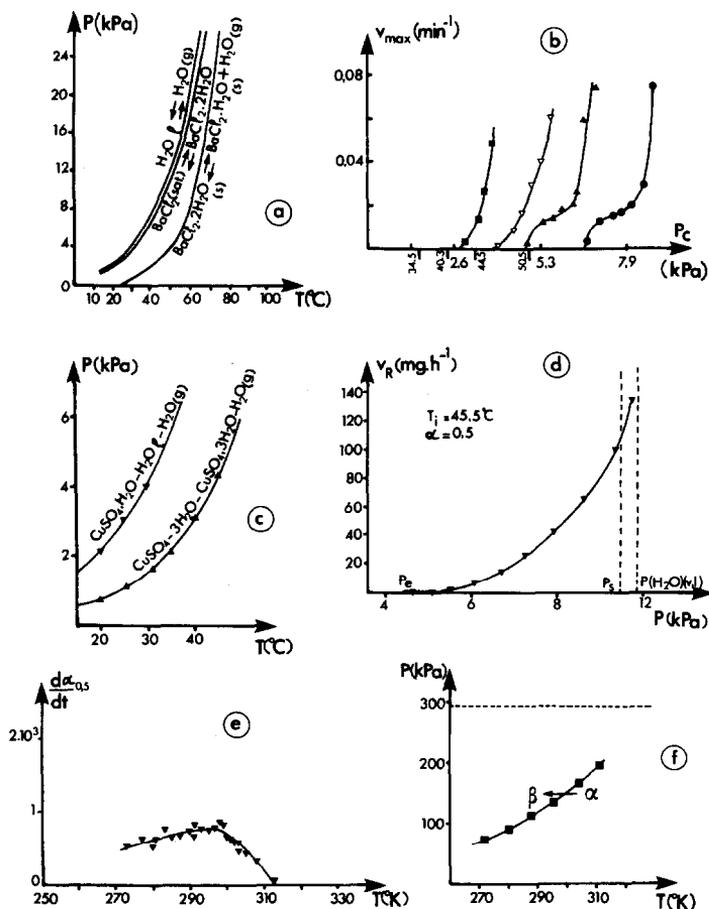


Fig. 11. Quelques exemples caractéristiques de cinétiques de recombinaison. (a) Diagramme d'équilibre du système  $\text{BaCl}_{2(s)}-\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ; (b) courbes  $v(P)_T$  d'hydratation de:  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$  [14]; (c) diagramme d'équilibre du système  $\text{CuSO}_4-\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ; (d) courbe  $v(P)_T$  d'hydratation de:  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(s)}$  [19]; (e) courbe  $v(T)_P$  d'hydruration de l'alliage  $\alpha\text{LaNi}_{4,9}\text{Al}_{0,1}$  par l'hydrogène  $\text{H}_2$  [20]; (f) courbe d'équilibre pour la réaction  $\alpha \rightleftharpoons \text{hydrure } \beta$ .

difficilement renversables. De ce fait la réhydratation du sulfate de cuivre trihydraté en sel pentahydraté ne se fait avec une vitesse mesurable que pour un écart suffisamment grand à l'équilibre. En outre le sel est très soluble dans l'eau, on comprend alors la forme d'une courbe  $v_T(P)$  (Fig. 11). La région I, correspond pratiquement à une zone d'inhibition de la réaction; au contraire dès que la vitesse est mesurable, l'attraction manifestée dans la région III est très marquée. Un examen morphologique des grains après réaction prouve l'importance des phénomènes de condensation en surface, que nous avons évoqués dans les paragraphes précédents. Les photographies de la Fig. 10, permettent en effet de comparer les morphologies du grain

d'hydrate; chaque photographie montre une vue au microscope électronique à balayage d'un grain de pentahydrate après un cycle déshydratation ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,42 \text{ kPa}$ ,  $T = 38^\circ\text{C}$ )–réhydratation. Selon la pression de vapeur d'eau de réhydratation, l'habitus initial est plus ou moins bouleversé. En particulier en s'approchant de l'équilibre pentahydraté  $\rightleftharpoons$  solution saturée, se précisent de plus en plus nettement en surface des faciès de grains de pentahydrate plus petits recristallisés.

Enfin, nous considérons la dépendance de la vitesse avec la température dans une réaction d'hydruration d'un alliage, étudiée par Gérard et coll. [20]. Si l'on compare cette dépendance à celles que nous avons trouvées Fig. 4 et rappelées Fig. 8, il apparaît une analogie partielle: Les régions I et III sont présentes, révélant et l'attraction thermodynamique de l'équilibre alliage  $\rightleftharpoons$  hydrure et le domaine de prédominance cinétique étendu puisque la région II est totalement absente. Ceci résulte de l'inexistence de l'équilibre hydrure  $\rightleftharpoons$  solution dans le domaine  $P$ ,  $T$  d'étude.

Cette discussion montre la cohérence que donne aux études des réactions de recombinaison solide–gaz la considération de deux courbes d'équilibres limites et de leurs attractions respectives. Elle permet de comprendre l'existence de différents domaines cinétiques bien typés et leur étendue relative. Elle montre enfin l'apport des études cinétiques dans la compréhension du fonctionnement d'un sel dans un cyclage chimique.

En effet l'approche thermodynamique des pompes à chaleur chimique suppose que les vitesses réactionnelles deviennent élevées dès que les courbes d'équilibre sont atteintes et que les caractéristiques des réactions impliquées demeurent inchangées dans tout le domaine de stabilité du sel. Sur ces deux aspects, notre étude révèle un comportement très contrasté de la réaction selon les conditions de pression et de température imposées; en particulier elle montre que contrairement à ce qu'on aurait pu penser a priori, le domaine des basses pressions et basses températures est un domaine très favorable à la cinétique d'hydratation. La vitesse d'hydratation a la même valeur à  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ kPa}$  et à  $T = 110^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 20 \text{ kPa}$ . Cela tient essentiellement au rôle catalytique constaté lors de l'approche de la courbe d'équilibre de saturation. Donc dans des opérations où la rapidité des échanges est recherchée, la régénération de l'hydrate étudié serait privilégiée dans des conditions proches des conditions ambiantes. Mais il faudrait également s'assurer des bonnes conditions de vieillissement des échantillons dans ce domaine, que nous avons appelé région II, où une recristallisation superficielle a été constatée.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Wettemark (Ed.), Proc. Int. Semin. on Thermochemical Energy Storage, Swedish Council for Building Research, Stockholm, 1980.

- 2 Rev. Phys. Appl., 14 (1979); 17 (1982).
- 3 H. Feilchenfeld, J. Fuchs, F. Kahana et S. Sarig, *Isr. J. Chem.*, 22 (1982) 219.
- 4 N. Elghandour, R. Walls et M. Ducarroir, *Bull. Soc. Chim. Fr., Sér. I*, (1983) 133.
- 5 E.A. Brumberg, *Tepidus Storage System, German-Swedish Workshop on Thermochemical Energy Storage and Absorption Heat Technology, Stockholm, 1980.*
- 6 H. Bjurström et W. Raldow, *Energy Res.*, 5 (1981) 43.
- 7 W. Raldow et W. Wentworth, *Sol. Energy*, 23 (1979) 75.
- 8 G. Wettemark, B. Carlsson et H. Stymme, dans G. Wettemark (Ed.), *Proc. Int. Semin. Thermochemical Energy Storage, Stockholm, 1980.*
- 9 J. Bransier, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 22 (1978) 875.
- 10 J.Y. Andersson, M. Azoulay et J. De Pablo, *Thermochim. Acta*, 70 (1983) 291.
- 11 R.C. Eckhardt, P.M. Fichte et T.B. Flanagan, *Trans. Faraday Soc.*, 67 (1970) 1143.
- 12 M. Trollier et B. Guilhot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1977) 1.
- 13 M.A. Stanish et D.D. Perlmutter, *AIChE J.*, 30 (1984) 556.
- 14 N. Gérard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4367.
- 15 M. Benchanaa, M. Lallemand et G. Bertrand, *étude en cours.*
- 16 B. Delmon, *Introduction à la Cinétique Hétérogène, Technip, Paris, 1969.*
- 17 G. Bertrand, M. Lallemand, A. Moklisse et G. Watelle-Marion, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36 (1974) 1303; 40 (1978) 819.
- 18 A. Moklisse, G. Bertrand, M. Lallemand et N. Roudergues, dans W. Hemminger (Ed.), *Thermal Analysis, Vol. 1, Proc. 6th ICTA, Bayreuth, 1980, Birkhaeuser Verlag, Basel, 1980, p. 181.*
- 19 D. Pinon, M. Lallemand et G. Bertrand, *travaux non publiés.*
- 20 L. Belkbir, E. Jolly et N. Gérard, *J. Less-Common Met.*, 81 (1981) 199.