

Informations complémentaires et solutions pour le TP de calorimétrie « Étude calorimétrique de la stabilité thermique du 3-méthyl-4-nitrophénol », F. Stoessel (L'Act. Chim., 2019, 441, p. 59)

Question 1 : Pic endothermique

Le 3-méthyl-4-nitro-phénol est solide à température ambiante. Son point de fusion est de 128 °C ; par conséquent le pic endothermique observé dans cette plage de température correspond à la fusion.

Question 2 : Énergie

Le deuxième pic exothermique, correspondant à la décomposition, présente un maximum à 294 °C et un épaulement dès 200 °C environ. L'énergie massique est de 2 194 kJ/kg.

Question 3 : Élévation adiabatique de température

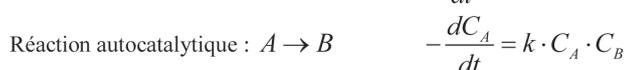
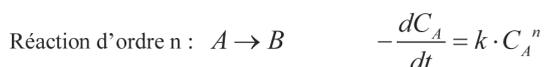
Avec une capacité calorifique massique de 3,1 kJ/(kg K), l'énergie de 2 194 kJ/kg correspond à une élévation adiabatique de température de :

$$\Delta T_{ad} = \frac{2194 \text{ kJ kg}^{-1}}{3,1 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 708 \text{ K}$$

Cette décomposition présente donc une énergie élevée pouvant entraîner de graves conséquences si elle était déclenchée de manière incontrôlée.

Question 4 : Temps d'induction

Le maximum de puissance apparaissant après un temps d'induction révèle la nature autocatalytique de la décomposition. En effet, pour une cinétique d'ordre n , la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration en réactifs (élevée à la puissance n). Donc le maximum de puissance est obtenu en début de réaction, lorsque la concentration en *réactif* est à son maximum. La nature autocatalytique de la cinétique implique que la vitesse de réaction est également proportionnelle à la concentration d'un *produit* : de ce fait, il apparaît un temps d'induction puisque la vitesse de réaction augmente au fur et à mesure de l'avancement de la réaction et de l'augmentation de la concentration du produit.



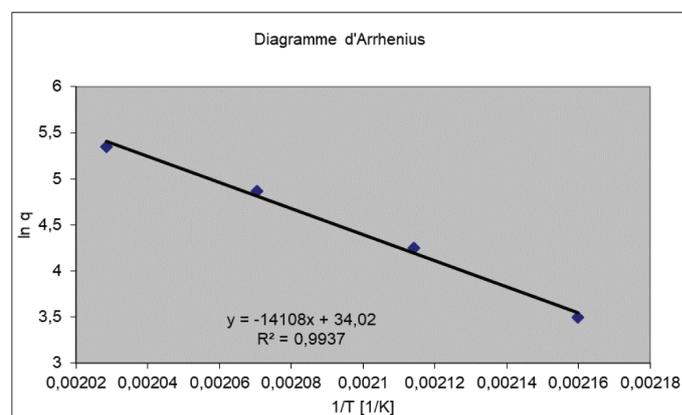
Question 5 : Diagramme d'Arrhenius

Les puissances en fonction de la température sont converties

aux coordonnées d'Arrhenius :

T (°C)	q (W/kg)	1/T 1/K	ln q
190	33	0,00216	3,496508
200	70	0,002114	4,248495
210	130	0,00207	4,867534
220	210	0,002028	5,347108

La représentation graphique révèle la droite obtenue :



L'énergie d'activation est obtenue en exploitant la pente ($-E/R$) en coordonnées d'Arrhenius :

$$E = 14\,108 \text{ K} \times 8,314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 117 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Question 6 : Extrapolation de la puissance

Nous utilisons la loi d'Arrhenius :

$$q_{(T)} = q_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

Sachant que $\ln(q_0)$ correspond à l'ordonnée à l'origine de la droite d'Arrhenius, nous avons :

$$q_0 = \exp(34,02) = 5,95 \cdot 10^{14} \text{ W/kg}$$

Donc :

$$q_{(140)} = 5,95 \cdot 10^{14} \exp\left(\frac{-117000}{8,314(273,15+140)}\right) = 0,88 \text{ W kg}^{-1}$$

Question 7 : Temps à l'explosion

$$tmr_{ad} = \frac{c_p RT_0^2}{q_{(T_0)} E} = \frac{3,1 \times 8,314 \times 413^2}{0,88 \times 117} = 42059 \text{ s ou } 11,7 \text{ h}$$

Question 8 : Risque thermique

L'énergie correspond à une élévation de température largement au-dessus du seuil de 200 K : il s'agit d'une gravité élevée. Le temps à l'explosion est de moins de 24 h : il s'agit d'une probabilité moyenne de déclencher la décomposition à partir de 140 °C ; le risque thermique est élevé lors de la mise en œuvre du 3-méthyl-4-nitro-phénol fondu à 140 °C.

En tenant compte de la nature autocatalytique de la décomposition, la période d'induction allonge le temps à l'explosion : on trouve plus de 30 h. Le risque est alors moyen, ce qui rend envisageable la mise en œuvre du 3-méthyl-4-nitro-phénol fondu à 140 °C. Il faudra néanmoins prendre des précautions pour éviter la catalyse :

- limiter le temps d'exposition à des températures supérieures au point de fusion,
- éviter toute contamination (fer, produit vieilli, alcali, etc.).