

# Étude synoptique des explosifs

Hervé Fuzellier\* professeur, Marc Comet\*\* doctorant

## Summary : *Synoptic study of explosives*

*Many chemicals have explosive properties. They can be grouped into six main families : chlorates based mixtures, nitrates based mixtures, polyalcools nitrates, nitrated aromatic compounds, nitramines, organic peroxides. To understand the explosion phenomenon, it seems necessary to know some basic notions about the theory of explosives : deflagration and detonation, primary/secondary explosives, high explosive character, stabilization or flegmatization.*

*There are simple relationships between the chemical structure of a molecule and its explosive properties, resumed in two basic principles : to know the redox incompatibility, and identify the explosophore groups in a molecular structure.*

**Mots clés :** *Explosifs, explosion, détonation, sécurité, histoire des explosifs.*

**Key-words :** *Explosives, explosion, detonation, safety, history of explosives.*

S'il existe un domaine fascinant de la chimie, c'est bien celui des explosifs. Pour s'en convaincre, il suffit de penser qu'une substance explosive, solide ou liquide, se décompose en libérant en un temps très court un volume considérable de gaz et de fumées. Ce phénomène dégage de façon quasi instantanée une quantité importante d'énergie mécanique et thermique, partiellement récupérable à des fins civiles ou militaires. Un explosif peut être un composé défini ou un mélange de corps (explosif composite). Sa décomposition se produit sans apport d'oxygène de l'air, par réaction entre groupements atomiques à caractère comburant (O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, ClO<sub>3</sub>, O-O) et carburant (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>).

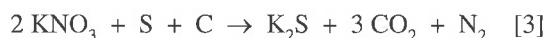
Malheureusement, la plupart des ouvrages [1] traitant de ce sujet s'adressent à des spécialistes et il reste fort difficile d'avoir une idée précise de la nature chimique de l'explosif et du phénomène de l'explosion.

Dans ce bref article, nous souhaiterions démystifier le monde des substances instables et en donner une vue synthétique, accessible à tout chimiste non initié.

## Historique

Le premier explosif inventé par l'homme fut la **poudre noire**. Elle était connue des Chinois dès les premiers siècles de l'ère chrétienne, mais son utilisation balistique par les Arabes et les Européens ne remonte qu'au XIV<sup>e</sup> siècle. La poudre noire est un mélange de « salpêtre » ou nitrate de potassium, de soufre et de carbone. Les proportions en cha-

cun des trois constituants sont variables et dépendent de l'usage qu'on veut faire de la poudre noire [2]. Sa décomposition est représentée par l'équation suivante :



Actuellement, la poudre noire n'est plus utilisée qu'en **pyrotechnie** pour obtenir des effets sonores et lumineux et dans les répliques d'armes à feu du siècle dernier.

La **pyrotechnie** est la science des artifices destinés au chargement d'engins ou de dispositifs éclairants, traçants (matérialisation des trajectoires), de signalisation, incendiaires, fumigènes et paragrêles. La pyrotechnie s'intéresse en outre aux mélanges et artifices utilisés pour amener à déflagrer (amorces, mèches) ou détoner (cordeaux, détonateurs).

Vers la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, le chimiste C-L. Berthollet obtient le « muriate suroxygéné de potasse » (chlorate de potassium) par dissolution à chaud de dichlore dans une solution de potasse. Il découvre les propriétés explosives de ce nouveau sel en le substituant au salpêtre dans la poudre noire et élabore une « poudre blanche » constituée de chlorate de potassium et de sucre. Ces mélanges, très sensibles, à la friction n'eurent pas d'application pratique et ce n'est que plus tard que le chimiste anglais Street parvint à les stabiliser à l'aide d'huiles végétales ou minérales. Une nouvelle catégorie d'explosifs était née : les **cheddites**. Leur nom provient du village de Chedde en Haute-Savoie où les chlorates étaient produits par électrolyse de saumures de chlorure de potassium [4]. La production d'énergie hydroélectrique bon marché justifiait cette localisation géographique.

En 1833, H. Braconnot dissout des substances d'origine végétale dans l'acide nitrique et récupère divers produits qu'il baptise « xyloïdine ». En 1846, Böttger et Schönbein annoncent indépendamment la synthèse du « coton-poudre » (**nitrocellulose**) [5]. La stabilisation sous la forme d'un gel de cette substance, en 1884, par l'ingénieur P. Vieille à

Équipe de Chimie minérale, LCME-ESIGEC, Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac.

\* Tél./Fax : 04.79.75.88.05.

E-mail : herve.fuzellier@univ-savoie.fr

\*\* Tél. : 04.79.75.88.34.

E-mail : marc.comet@univ-savoie.fr

l'aide d'un mélange alcool/éther permet d'obtenir les poudres sans fumée qui sont utilisées aujourd'hui dans la plupart des armes à feu. Les poudres à simple base sont constituées de nitrocellulose pure ; les poudres à double base de nitrocellulose et de nitroglycérine. Il existe également des poudres multibases à trois constituants ou plus, des poudres dopées et des poudres composites [6].

Dans la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, une nouvelle science apparaît, la **détonique**. Sa naissance est due à la conjonction des premières synthèses de molécules explosives et de la théorie de l'onde de choc en milieu condensé. L'objet de la détonique est l'étude du phénomène de la détonation dont les deux composantes, l'onde de choc et la réaction chimique s'entretiennent mutuellement pour libérer une importante quantité d'énergie en un temps extrêmement bref.

En 1846, A. Sobrero synthétise le nitrate de glycérol ou **nitroglycérine**. Cet explosif, vulgarisé par le film célèbre « *Le salaire de la peur* », excessivement sensible aux chocs fut à l'origine de nombreux accidents. Vers 1870, le Suédois Alfred Nobel le stabilise sur une terre siliceuse, le kieselguhr, puis par de la nitrocellulose (dynamites gommes) et met au point des détonateurs au fulminate de mercure pour amorcer ces nouvelles compositions. La décomposition de la molécule ne fournit que des produits gazeux O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, vapeur d'eau et divers gaz [3]. La domestication de la nitroglycérine à l'aide d'un support actif (nitrate d'ammonium, nitrocellulose) ou inactif (kieselguhr, sciure de bois) fournit une famille de produits relativement stables : les dynamites.

En 1895, K.R. Linde invente les explosifs à l'oxygène liquide. Ceux-ci ont été utilisés en 1899 pour le percement du tunnel du Simplon.

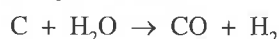
A la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, de nouveaux explosifs militaires apparaissent : la France adoptera l'**acide picrique** ou **mélinite** (2,4,6-trinitrophénol) et l'Allemagne le **TNT** ou **tolite** (2,4,6-trinitrotoluène). Le phénol, précurseur de la mélinite présentait l'avantage d'être extractible des goudrons de houille, matière première disponible en France. Des explosifs liquides à base de dioxyde d'azote N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, les **panclastites**, seront utilisés dans les bombes d'avions lors de la Première Guerre mondiale [8].

Entre les deux guerres mondiales, deux explosifs synthétiques sont développés : une trinitramine, l'**hexogène** (cyclonite, RDX ou T4) et un ester nitrique du pentaérythritol, la **pentrite**. L'élaboration de ces explosifs requiert, outre l'acide nitrique et l'ammoniac dont les procédés de synthèse à partir de l'air et de l'eau sont bien connus, deux aldéhydes industriels, le méthanal et l'éthanal.

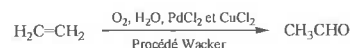
Le formaldéhyde nécessaire à la synthèse de la pentrite et de l'hexogène peut être synthétisé industriellement suivant la séquence [7] :



Le monoxyde de carbone est produit par oxydation modérée, à haute température, du carbone par la vapeur d'eau. C'est la réaction du « gaz à l'eau » :



L'acétaldéhyde utilisé dans la synthèse de la pentrite peut être produit par le procédé Wacker [7] :



La synthèse d'explosifs à partir d'eau, d'air et de carbone permet de s'affranchir du besoin d'hydrocarbures aromatiques, sous-produits de la distillation des houilles et pétroles.

Dans les années soixante, la recherche de nouveaux propérgols à base d'hydrazine donna le jour à une famille d'explosifs liquides très puissants, les **astrolites**. La difficulté que présente la manipulation de substances explosives liquides ainsi que la toxicité et le caractère fortement hygroscopique de l'hydrazine n'ont pas permis de développer cette famille d'explosifs.

## Caractéristiques des explosifs

La décomposition d'une substance explosive a toujours pour origine une excitation plus ou moins énergétique : élévation de température, choc, frottement, étincelle électrique, amorçage par un détonateur. Cette excitation correspond à l'énergie d'activation minimale nécessaire pour que la décomposition de la substance explosive s'auto-entretienne. Elle correspond à la **sensibilité** de l'explosif.

La **désensibilisation** ou **flegmatisation** d'un explosif consiste à le mélanger à une substance inerte ou peu dangereuse de façon à le rendre moins sensible aux actions mécaniques et à augmenter ainsi sa sécurité d'utilisation. Les agents flegmatisants diminuent les performances des explosifs en abaissant leurs vitesses de détonation. Ils sont donc ajoutés à l'explosif en teneur faible mais cependant suffisante pour jouer leur rôle.

L'efficacité d'une substance flegmatisante dépend de plusieurs paramètres :

- sa nature chimique,
- l'affinité qu'elle manifeste envers la surface des cristaux d'explosifs,

- son pouvoir couvrant.

Inversement, il est possible de sensibiliser un explosif :

- en lui donnant une forme rigide ou compacte pour localiser les effets mécaniques et d'échauffement,
- en ajoutant une substance sensibilisante.

La **stabilité** d'un explosif traduit sa capacité à conserver intactes ses propriétés explosives au cours du temps. Dans le cas d'un mélange, les constituants ne doivent pas interagir chimiquement. La stabilité d'un explosif dépend des conditions dans lesquelles il a été synthétisé et stocké. Une température de stockage élevée diminue la stabilité d'un explosif. Il en va de même de la présence d'impuretés (traces d'acidité par exemple).

Il existe deux types de décompositions explosives : la **déflagration** et la **détonation** [2, 6, 8].

La **déflagration** correspond à une combustion vive. Elle se caractérise par le fait que la surface en ignition progresse en sens inverse des gaz et fumées produits par la réaction. La vitesse de déflagration varie de quelques millimètres à plusieurs mètres par seconde (< 1 000 m.s<sup>-1</sup>) et dépend

beaucoup des conditions d'expérimentation (pression du milieu ambiant). La déflagration peut être un phénomène subsonique ou supersonique dans les gaz ambiants. Les substances subissant ce type de décomposition sont utilisées comme **poudres propulsives** ou **propergols**.

La **détonation** d'un explosif est provoquée par l'action d'un choc mécanique, le passage d'une onde de choc ou la transition spontanée d'un régime de déflagration à un régime de détonation. Les produits de la réaction et la surface de décomposition se propagent dans la même direction avec une célérité de plusieurs kilomètres par seconde (1 000 à 10 000 m.s<sup>-1</sup>). La détonation est donc toujours un phénomène supersonique. Les substances explosives subissant ce type de décomposition sont appelées **explosifs brisants** ou **détonants**. Le caractère brisant d'un explosif traduit son aptitude à fragmenter les matériaux placés au voisinage immédiat du lieu de détonation. Il est proportionnel au produit  $\rho \cdot D^2$  de sa masse volumique  $\rho$  par le carré de sa vitesse de détonation  $D$  [6]. Ces paramètres ne varient d'ailleurs pas de façon indépendante : la mesure précise d'une vitesse de détonation n'a de sens que si elle est associée à une densité de chargement.

Lorsque qu'un explosif contenu dans un cylindre est traversé par une onde de choc, celle-ci subit des réflexions successives sur les parois du cylindre. Chaque réflexion provoque un amortissement de l'onde de choc. Pour un diamètre du cylindre inférieur à un **diamètre critique**, l'atténuation devient trop importante et l'onde de choc ne s'entretient plus dans l'explosif. Le diamètre critique varie avec la nature de l'explosif et son mode de confinement.

Les explosifs brisants sont regroupés en deux catégories :

- Les **explosifs primaires** qui détonent sous l'action d'un faible apport énergétique tel qu'une flamme, un choc modéré ou une étincelle électrique (fulminate de mercure, peroxyacétone, styphnate de plomb).

- Les **explosifs secondaires** qui détonent sous l'influence d'une énergie d'activation beaucoup plus importante apportée par un choc puissant ou une onde de choc explosive (TNT, acide picrique, RDX). Celle-ci est produite à l'aide d'un détonateur constitué d'un explosif primaire (amorce). La quantité minimale d'explosif nécessaire pour assurer la détonation est fonction de la nature de l'initiateur et de l'explosif amorcé.

La **puissance** d'un explosif correspond à l'énergie récupérable pour la réalisation d'un travail donné. Celle-ci, bien qu'importante, n'est pas exceptionnellement élevée. A titre d'exemple, la combustion d'un kilogramme d'essence fournit une quantité de chaleur équivalente à la combustion de 7,5 kilogrammes de nitroglycérine. Mais, alors que pour l'essence la libération de l'énergie est progressive, elle s'effectue en environ 10<sup>-4</sup> s pour la nitroglycérine. Les molécules explosives n'empruntent pas l'oxygène nécessaire à leur « combustion » au milieu extérieur. Elles portent souvent des fonctions chimiques riches en oxygène telles que -NO<sub>2</sub> ou -O-NO<sub>2</sub> qui permettent l'oxydation partielle ou totale des autres atomes de la molécule. Un explosif est dit **suroxygéné** ou à combustion complète lorsque sa structure chimique comporte plus d'atomes d'oxygène qu'il n'est nécessaire pour assurer l'oxydation totale des atomes de car-

bone et d'hydrogène le constituant (nitroglycérine, nitrate d'ammonium).

Un calcul élémentaire permet de déterminer si une substance explosive est sur- ou sous-oxygénée. Soit un explosif de formule brute C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>N<sub>u</sub> :

- Si  $z \geq 2x + y/2$ , l'explosif est suroxygéné.

- Si  $z < 2x + y/2$ , l'explosif est sous-oxygéné.

Les explosifs modernes possèdent une balance en oxygène équilibrée ou légèrement positive. Une balance fortement positive augmente la quantité de NO<sub>x</sub> dans les fumées de tir mais un léger excès réduit de façon marquée la quantité de CO formée.

Ceci conduit à la question que tout chimiste s'est un jour posée au cours de ses expérimentations : « comment savoir, a priori, si la molécule ou le mélange que je manipule présente un caractère explosif ? ». Il existe deux éléments de réponse très simples à cette interrogation.

- Un mélange de substances de caractères redox fortement antagonistes doit toujours être considéré comme potentiellement explosif. Il en va de même des composés où coexistent des entités oxydante et réductrice. Les exemples les plus courants sont les oxosels d'ammonium et d'hydrazinium en général et de métaux-ammines [M<sup>X</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>Y</sub>]<sup>X+</sup> en particulier. On peut également citer certains sels d'ammonium tels que (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ; NH<sub>4</sub>MnO<sub>4</sub> ou NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>.

- Chimiquement, toute molécule possédant dans sa structure l'un des huit groupes **explosophores** suivants est susceptible d'avoir des propriétés explosives [5] :

-NO <sub>2</sub>	-N=N-	-NX <sub>2</sub>	-N=C	-OClO <sub>2</sub>	-O-O-	-C=C-	M-C
-ONO <sub>2</sub>	-N=N=N-	X = halogène		-OClO <sub>3</sub>	-O-O-O-		(M = métal)
-NO		(notamment F)			cycliques		

On remarquera que la présence d'un groupe explosophore dans une molécule est une condition en général nécessaire pour qu'elle soit explosive, mais non suffisante. Un exemple caractéristique tiré de la chimie organométallique permet de mieux comprendre cette affirmation. Considérons un composé organomagnésien RMgX et l'hexaméthyltungstène W(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. Tous deux possèdent une liaison  $\sigma$  métal-carbone et devraient être explosifs. Expérimentalement, la relative stabilité des réactifs de Grignard est bien connue. Par contre, W(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> est effectivement explosif [9].

## Classification des explosifs

La chimie organique et la chimie minérale recèlent de nombreuses molécules douées de propriétés explosives. Nous nous efforcerons ici, de présenter les principales familles chimiques d'explosifs.

### Les explosifs chloratés

On distinguera les composés du type RClO<sub>3</sub> (R étant un métal ou un organique), et les mélanges du type KClO<sub>3</sub> + A. Dans ce dernier, on se souviendra des accidents provoqués par des mélanges artisanaux de chlorate de potassium et de sucre !

L'entité oxydante est un chlorate ou un perchlorate alcalin. Le réducteur peut être un métal électropositif tel que

l'aluminium ou le magnésium, un métalloïde comme le bore, le carbone, le soufre, le phosphore ou un agent réducteur puissant (hydrure) [6]. Tous ces mélanges sont très sensibles à la friction et font montre d'une stabilité assez précaire. Leur utilisation en tant qu'explosifs est, par conséquent, exclue.

L'enrobage des grains d'oxydant par des huiles végétales ou minérales dans lesquelles sont dissous des composés aromatiques nitrés tels que le dinitrotoluène ou le nitronaphtalène stabilise ces compositions. Leur vitesse de détonation demeure peu élevée (2 000 à 4 000 m/s).

On remarque que la plupart des explosifs chloratés sont des mélanges. Il existe cependant des chlorates et perchlorates qui, dans certaines conditions, peuvent manifester des propriétés explosives intrinsèques tels que  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$  et  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . Ce phénomène est lié à la juxtaposition au sein de leur structure d'un atome de degré d'oxydation bas  $\text{N}^{\text{III}}$  et d'un atome de degré d'oxydation élevé  $\text{Cl}^{\text{V}}$  ou  $\text{Cl}^{\text{VII}}$ . Ces composés subissent une décomposition suivant une réaction redox intramoléculaire.

## Les explosifs nitrés

La détonation complète du nitrate d'ammonium s'écrit :



Les explosifs nitrés modernes ou ANFO (Ammonium Nitrate Fuel Oil) sont constitués de nitrate d'ammonium (94 % en masse) et d'un fuel (6 %).

À l'instar des chlorates et perchlorates d'ammonium, le nitrate d'ammonium est intrinsèquement explosif. Pour qu'il y ait alors détonation, il faut que le produit soit confiné et soumis à un amorçage suffisant. C'est ainsi qu'en 1921, à Oppau, 4 000 tonnes d'un mélange de sulfate et de nitrate d'ammonium explosèrent lors d'un démontage à grande échelle à l'explosif. L'adjonction d'un fuel permet de consommer l'excès d'oxygène produit par la décomposition du nitrate et sensibilise l'explosif. L'incendie de cargaisons de nitrate d'ammonium souillées d'hydrocarbures est à l'origine de gigantesques explosions à Brest et Texas City en 1947.

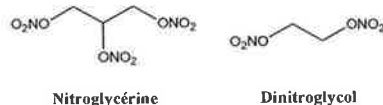
En dépit d'une vitesse de détonation relativement faible (3 300 m/s), les ANFO présentent deux avantages majeurs. Ce sont effectivement les explosifs les moins coûteux et les plus stables. Leur sensibilité à l'amorce est améliorée par l'ajout de poudre d'aluminium (ammonals) ou de surfactifs tels que le laurylsulfonate de sodium ou le dodécylbenzène-sulfonate de sodium [5]. On remarquera que ce sont des explosifs de type ANFO qui furent employés contre les ambassades américaines en Afrique au mois d'août 1998.

## Les esters des polyalcools

L'estérification des groupements fonctionnels hydroxyle des polyols par l'acide nitrique concentré en présence d'acide sulfurique (déshydratant) aboutit à la formation de nitrates organiques, explosifs puissants et souvent peu stables. La stabilité peut être améliorée en utilisant de l'acide nitrique concentré seul, sans acide sulfurique : cas de la pentrite citée plus loin ; on utilise aussi des mélanges

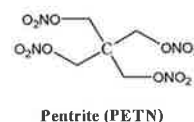
anhydride acétique-acide nitrique, mais ces derniers mélanges, utilisés souvent en laboratoire, peuvent détoner dans certaines conditions.

Il existe une vaste gamme de polyalcools pouvant subir une telle nitration comme le glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le glycérol [6]. Le mécanisme de nitration transite par  $\text{NO}_2^+$ . Le milieu réactionnel doit être maintenu à une température peu élevée pour éviter l'apparition de réactions d'oxydation du polyol compétitives de la nitration.



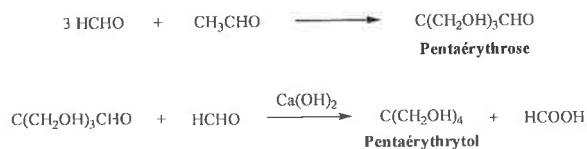
La nitroglycérine est utilisée en médecine sous le nom de trinitrine comme anti-angoreux et vasodilatateur périphérique [10].

Les alcools primaires comme le pentaérythrytol réagissent très facilement avec l'acide nitrique seul pour former, par exemple, la pentrite.



La pentrite est utilisée dans des cordons détonants, les explosifs plastiques, ou des cartouches-relais ; elle est employée aussi comme anti-angineux en pharmacologie (Nitrodex®) [10].

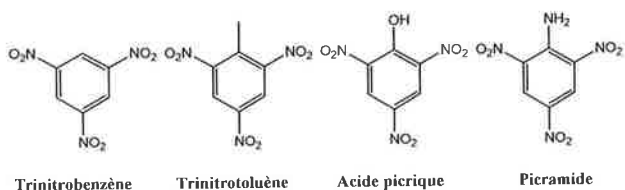
Le pentaérythrytol s'obtient par condensation du méthanal sur l'éthanal (aldolisation), suivie d'une réaction de Cannizzaro croisée (rétrodismutation organique) en milieu basique :



Les dérivés nitrés des hydrates de carbone (sucres, cellulose, amidon) appartiennent également à la famille des esters nitriques. Durant la Seconde Guerre mondiale, certains résistants utilisèrent les propriétés explosives de la **nitroline** ou **vigorine** obtenue par dissolution de sucre dans l'acide nitrique suivie de l'addition de salpêtre et de cellulose [11].

## Les dérivés nitrés des hydrocarbures aromatiques

Cette famille d'explosifs est obtenue par introduction d'une ou plusieurs fonctions nitro- sur les atomes de carbone de cycles aromatiques diversement substitués. La nitration de composés aromatiques s'effectue d'ordinaire par un mélange sulfonitrique. Le mécanisme réactionnel transite par le cation nitronium  $\text{NO}_2^+$  qui est l'entité électrophile responsable de la nitration [7]. En général, la nitration des composés aromatiques est plus difficile à réaliser que la nitration des polyols.



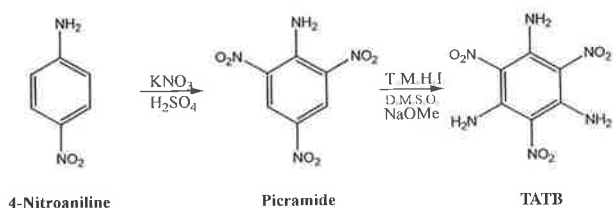
Ces explosifs aromatiques dérivent respectivement du benzène, du toluène, du phénol et de l'aniline. Le 2,4,6-trinitrophénol n'est plus utilisé comme explosif car il coûte plus cher, mise en œuvre comprise, que le trinitrotoluène (il fond à 121 °C contre 80 °C pour le TNT). En outre, c'est un acide fort et il donne des picrates qui peuvent être très sensibles au choc [8].

L'industrie de la pâte à papier produit en solution des dérivés nitrés du phénol qu'on peut traiter par cavitation ultrasonore.

Signalons également l'existence du 2,3,4,6-tétranitrophénol fortement explosif et de la 2,3,4,6-tétranitroaniline, explosif sensible au choc et à la chaleur.

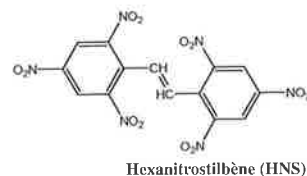
L'un des plus importants progrès réalisés par les laboratoires d'armement au cours des quatre dernières décennies a été la mise au point d'explosifs remarquablement peu sensibles aux températures élevées et aux chocs. L'un de ces explosifs, le 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzène ou **TATB** possède une résistance aux chocs et à la chaleur supérieure à celle de tous les matériaux d'énergie comparable. D'autre part, pour un volume donné, le TATB est un explosif plus puissant que le TNT.

La synthèse du TATB s'effectue classiquement en deux étapes principales. La première étape est une trinitration du trichlorobenzène (TCB) qui s'effectue elle-même en deux sous étapes, la seconde étant conduite dans un milieu nitrant très anhydre à 150 °C. La deuxième étape est une amination par l'ammoniac du trinitrotrichlorobenzène avec production concomitante de NH<sub>4</sub>Cl. Le procédé VNS (vicarious nucleophilic substitution) a depuis lors été mis au point. Il présente, entre autres avantages, de ne pas utiliser de précurseurs chlorés et d'assurer le recyclage des surplus de 1,1-diméthylhydrazine (UDMH) utilisée comme propergol et aussi comme explosif aux États-Unis (explosif D).



L'iodure de triméthylhydrazinium ou TMHI est obtenu par action de CH<sub>3</sub>I sur l'UDMH.

L'hexanitrostilbène ou **HNS**, préparé pour la première fois en 1964, est synthétisé par oxydation en continu de la tolite en solution dans un mélange méthanol-tétrahydrofurane par une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaOCl.

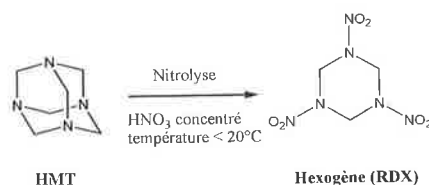


Sa vitesse de détonation est de 7 000 m/s pour une densité de 1,70. Sa très bonne stabilité thermique et son faible diamètre critique le font utiliser sous forme de cordons pour la séparation des étages de fusée pour satellisation.

## Les nitramines

Les nitramines, de formule générale RR'N-NO<sub>2</sub> comptent parmi les explosifs les plus brisants.

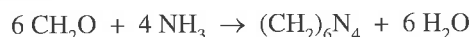
Le terme sans doute le plus connu est l'**hexogène** ou cyclo-triméthylènetrinitramine, découvert en 1867 mais dont les propriétés explosives n'ont été utilisées qu'ultérieurement. La méthode de synthèse la plus simple de l'hexogène consiste à effectuer la nitrolyse de l'hexaméthylènetétramine HMT à une température comprise entre à 20 et 50 °C par de l'acide nitrique concentré.



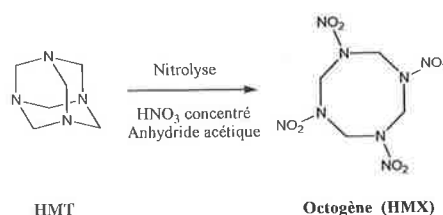
L'acide nitrique en excès, doit être exempt d'oxydes d'azote. Les produits formés, assez complexes, restent dissous dans l'acide concentré. Une étape d'hydrolyse ultérieure provoque leur décomposition avec la précipitation de l'hexogène.

Un autre procédé (Bachman), utilisé aux États-Unis, consiste à faire la nitration par des mélanges acétonitriques.

L'HMT est produit par réaction du formaldéhyde sur l'ammoniac :



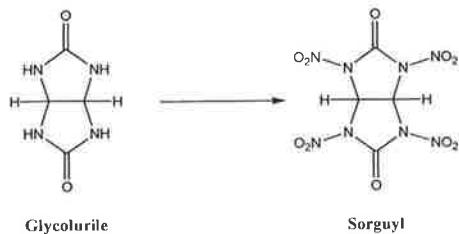
La cyclo-tétraméthylènetétranitramine ou **octogène** apparaît comme sous-produit lors de la synthèse de l'hexogène par les procédés acétonitriques [16]. Cette nitramine peut se préparer par nitration directe de l'HMT en présence d'anhydride acétique et de nitrate d'ammonium.



A signaler aussi dans ces familles deux explosifs « à faible vulnérabilité » d'une bonne efficacité, tout en étant peu sensibles : le dinitroglycolurile et l'oxynitrotriazole (ONTA en France, NTO aux États-Unis).

Le « **sorguyl** » ou tétranitroglycolurile est une nitramine mise au point par la recherche française. On l'obtient par

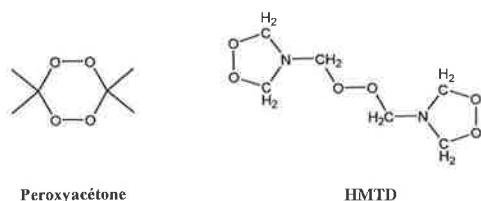
nitration du glycolurile, synthétisé lui-même par réaction du glyoxal sur l'urée :



	Vitesse de détonation	Densité du cristal
Hexogène	8 700 m/s	1,81
Octogène	9 100 m/s	1,90
Sorguyl	9 300 m/s	2,04

### Les peroxydes

Les peroxydes possèdent une liaison O-O qui se rompt très facilement suivant un processus radicalaire. Les molécules organiques possédant ce groupement fonctionnel au sein d'un cycle sont en général peu stables. La littérature mentionne essentiellement deux peroxydes dotés d'intéressantes propriétés explosives, la **peroxyacétone** et l'**hexaméthylènediamineperoxyde (HMTD)**. On prépare ces peroxydes par action du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la propanone et l'hexaméthylènetétramine respectivement. La réaction requiert une catalyse acide.

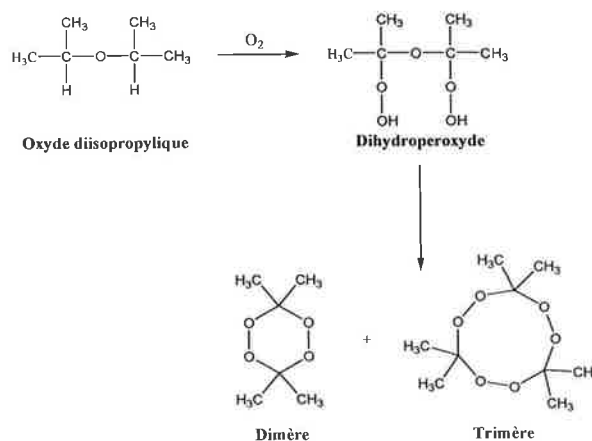


La peroxyacétone et l'HMTD sont très sensibles à la friction, au choc et à la flamme. C'est la raison pour laquelle, malgré leurs qualités d'amorceur, ces substances n'ont jamais été utilisées en pratique [5]. Il convient de rappeler ici les dangers qu'il y a au laboratoire de mettre en contact l'eau oxygénée et l'acétone.

De nombreux produits organiques en présence d'air fixent l'oxygène et forment des dérivés peroxydiques souvent très instables. C'est le cas des métaux alcalins, des alcoolates, des amidures.

La formation de dérivés peroxydiques correspond à une réaction d'autooxydation de type radicalaire. Cette réaction met en jeu de l'oxygène moléculaire et nécessite des initiateurs agissant comme catalyseurs : traces de métaux (Fe, Cu, Mn, Co), peroxydes, lumière ou chaleur. L'accumulation des peroxydes dans un produit dépend de la différence entre leur vitesse de formation et leur cinétique de dégradation.

L'oxyde diisopropylique, solvant le plus facilement peroxydable, s'autooxyde d'abord en un dihydroperoxyde relativement stable qui se transforme dans le temps en peroxyacétone sous ses formes dimère et trimère [12].

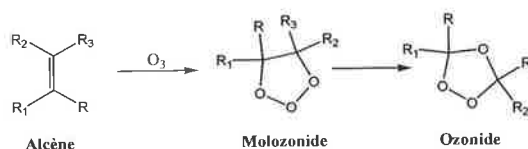


En général, les peroxydes se décomposent de façon explosive entre 60 °C et 140 °C. De ce fait, la distillation de liquides peroxydables est dangereuse si le résidu de distillation renfermant les produits peroxydables est chauffé au-dessus de leur température de décomposition.

Trois conditions sont requises pour effectuer la distillation de produits peroxydables :

- Travailler à température peu élevée et sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$  ou Ar),
- Stabiliser le distillat par adjonction d'un antioxydant,
- Éviter d'évaporer l'intégralité du liquide distillé et conserver les résidus peroxydés dans 10 à 20 % du volume de solvant initial.

Plus généralement, les molécules possédant une structure cyclique avec deux, voire trois atomes d'oxygène consécutivement liés, ont des propriétés explosives. Ce type de composés apparaît lors des réactions d'ozonolyse des alcènes.

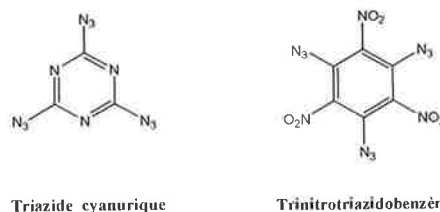


L'hydrolyse ultérieure en milieu réducteur de l'ozonide fournit deux composés carbonylés (aldéhyde ou cétone) suivant la nature des groupements R.

### Explosifs divers

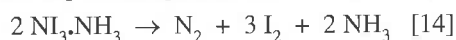
- Les azides métalliques  $\text{M}^X(\text{N}_3)_X$  sont des explosifs primaires dérivant de l'acide azohydrique  $\text{HN}_3$ . A l'exception de quelques azides tels que  $\text{NaN}_3$  ou  $\text{LiN}_3$ , tous présentent un caractère explosif marqué. On remarquera d'ailleurs que l'azide de sodium est utilisé en mélange avec du nitrate de potassium et de la silice dans certains systèmes de gonflage de coussins gonflables.

Il existe des azides organiques ayant des propriétés d'explosifs primaires :



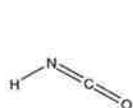
- Le trichlorure d'azote  $\text{NCl}_3$ , liquide dense, se prépare par action de chlore sur une solution d'un sel d'ammonium d'acide fort [4]. C'est un explosif puissant qui détone au choc ou à une température supérieure à  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Il apparaît spontanément dans l'atmosphère des piscines publiques désinfectées au chlore où il est considéré comme le principal responsable des irritations des yeux et des voies respiratoires des baigneurs [13].

Le triiodure d'azote  $\text{NI}_3$ , solide de couleur violette, est probablement l'un des explosifs les plus sensibles de la chimie. Sa décomposition, parfois spontanée, s'écrit :

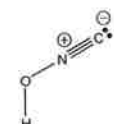


On l'obtient par action d'une solution d'ammoniac concentrée sur des paillettes d'iode [4]. En travaux pratiques, le mélange réactionnel peut être recueilli sur de petits morceaux de papier filtre. Après évaporation à l'atmosphère les particules de triiodure d'azote détonent spontanément ou à la pression.

- Les fulminates sont les sels d'un acide non isolé, isomère de constitution de l'acide isocyanique, l'acide fulminique.



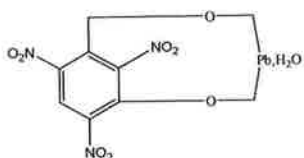
Acide isocyanique



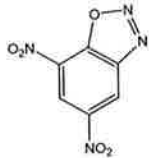
Acide fulminique

La littérature recense une dizaine de fulminates métalliques. Le plus célèbre est sans doute le **fulminate de mercure**  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ , qui fut employé comme amorceur durant des décennies. Il n'est actuellement plus utilisé parce que les sels de mercure sont toxiques et corrodent l'acier des canons. On le synthétise par action de l'éthanol sur une solution de nitrate mercurique dans l'acide nitrique dilué. Le **fulminate d'argent**  $\text{Ag}(\text{CNO})$  a été utilisé dans l'armée italienne. Son coût trop élevé, ne permet pas de l'utiliser comme explosif d'amorçage, mais on l'utilise parfois dans les jouets pyrotechniques.

- Deux explosifs sont actuellement utilisés comme amorceurs : le trinitrorésorcinate de plomb ou styphnate de plomb et le diazodinitrophénol.

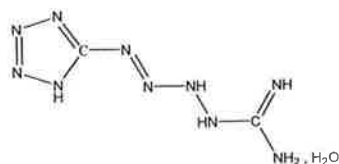


Trinitrorésorcinate de plomb



Diazodinitrophénol

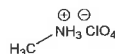
Le tétrazène ou tétrazolyl 1-5-guanyl 4-tétrazène est un explosif d'amorçage très sensible au choc, mais relativement peu à la décharge électrique. On peut le préparer en faisant réagir du nitrate de sodium sur un sel d'aminoguanidine.



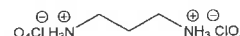
Tétrazène

- Les métaux de transition qui possèdent des sels de complexes amminés forment des composés de coordination explosifs avec les anions  $\text{ClO}_3^-$  et  $\text{ClO}_4^-$  [5].

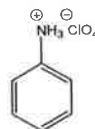
- Les **perchlorates organiques** de cations alkyl ou aryl-ammonium de formule générale  $\text{R-NH}_3^+$  ;  $\text{ClO}_4^-$  sont également explosifs.



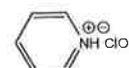
Perchlorate de méthylammonium



Diperchlorate d'éthylènediammonium



Perchlorate de phénylammonium



Perchlorate de pyridinium

Les perchlorates d'oxonium obtenus par action d'acide perchlorique concentré sur les aldéhydes, les cétones et les éthers, sont des composés très instables se décomposant rapidement à l'humidité.



Perchlorate d'oxonium

- L'hydrazine  $\text{NH}_2\text{-NH}_2$  est liquide à température ambiante. L'hydrazine anhydre est obtenue par distillation azeotropique de l'hydrate d'hydrazinium. Les **astrolites** sont des explosifs liquides obtenus par dissolution à saturation de nitrate d'ammonium dans l'hydrazine anhydre. Certains sels d'hydrazinium présentent un caractère explosif [4].

- Divers mélanges liquides binaires ou ternaires manifestent des propriétés explosives. Les plus connus sont les **panclastites**, explosifs très puissants et brisants, mais malheureusement sensibles aux stimulations mécaniques. On les obtient en dissolvant du dioxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}_4$  dans une paraffine, du sulfure de carbone ou du nitrobenzène. A température légèrement inférieure à l'ambiante, le dioxyde d'azote se dimérise en un liquide jaune-orange.



D'autres compositions explosives liquides à base de peroxyde d'hydrogène concentré ou d'acide perchlorique sont décrites dans la littérature.

- Des explosifs à base d'oxygène liquide sont utilisés dans les mines de fer. Les cartouches de combustibles telles que le charbon pulvérisé, du noir de fumée, de la sciure de bois, du liège ou de la tourbe sont immergées au moment de l'emploi dans de l'oxygène liquide. Ces explosifs sont assez sensibles au choc et au frottement. S'ils ne sont pas utilisés immédiatement après l'immersion, l'explosion peut générer du monoxyde de carbone. En cas de raté de tir, la charge s'auto-inactive par évaporation de l'oxygène.

Au laboratoire, il faut éviter le contact de matières organiques telles que les graisses avec l'oxygène liquide ou sous pression, notamment au niveau des manomètres et détenteurs des bouteilles d'oxygène.

- Les mélanges détonants gazeux comportent un carburant (gaz réducteur) et un comburant (gaz oxydant). Le comburant est souvent du dioxygène et le carburant une molécule réductrice volatile organique ou minérale. Pour que l'explosion ait lieu, les concentrations gazeuses doivent avoisiner les proportions stœchiométriques, sinon il ne se produit qu'une simple combustion. Le mélange détonant  $H_2/O_2$  à l'origine de l'eau est utilisé dans les nouvelles piles à combustibles. Un catalyseur (Pt) permet d'éviter la décomposition explosive du mélange et l'énergie produite est récupérée sous la forme d'un courant électrique. Un autre mélange détonant tristement célèbre  $CH_4/O_2$  est à l'origine du « coup de grisou » dans les mines de charbon. Enfin, il paraît important de remarquer que nous utilisons quotidiennement les propriétés explosives du mélange détonant essence/air dans les moteurs des véhicules.

Les dispersions de particules organiques microniques dans un gaz comburant tel que l'air peuvent aboutir, dans des conditions très particulières, à la formation d'un mélange détonant. Ce type particulier de mélange détonant est à l'origine de l'explosion des silos dans lesquels sont stockés des produits agricoles [1].

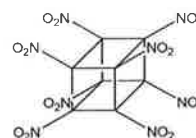
## Conclusion

Les utilisations concrètes des explosifs sont très variées. Citons l'extraction minière, l'exploitation des carrières, le percement des tunnels, les études géologiques du sous-sol ou de la topologie des fonds marins, le « foudroyage » d'immeubles, les coussins gonflables, les feux d'artifices, la transmission pyrotechnique de signaux, le travail des métaux (formage, placage), le tir sportif. Mais cela ne doit néanmoins pas nous faire oublier que les tragédies des guerres modernes et les ravages causés par les mines anti-personnel sont imputables à la mauvaise utilisation de l'explosif.

De nouvelles molécules douées de propriétés explosives sont régulièrement synthétisées dans les laboratoires de recherche du monde entier. Certaines comme le 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphénylène ou le 2,5-dipicryl-1,3,4-oxadiazole possèdent des groupes explosophores et restent « classiques ». Citons aussi l'hexanitrohexaazaisowurtzite

(HNIW), composé cage, découvert par A. Nielsen (1989), obtenu par formation directe du dérivé hexabenzyl correspondant par réaction de la benzyllanine sur le glyoxal, acétylation et nitration [17].

Mais d'autres, telles que les dérivés oxygénés du xénon  $K_4XeO_6$ ,  $2 XeO_3$  [2] paraissent l'être beaucoup moins. Récemment, le professeur P.E. Eaton a présenté l'octanitrocubane dont les performances seraient de 20 % supérieures à celles des explosifs actuels [15] :



Cela nous montre bien que, même en matière d'explosifs, le champ du savoir reste à défricher.

## Références

- [1] Médard L., *Les explosifs occasionnels*, Technique et Documentation, 1987.
- [2] *CD-ROM Universalis*, Encyclopaedia Universalis, 1997.
- [3] Bernard M., *Cours de chimie minérale*, 2<sup>e</sup> Edition, Dunod, 1994, p. 225.
- [4] Pascal P., *Nouveau traité de chimie minérale*, Masson, 1961, vol. XVI, p. 289-290 ; vol. X, p. 257-271 et 567-571.
- [5] Urbanski T., *Chemistry and technology of explosives*, Pergamon Press, 1990, vol. 1, 2, 3, 4.
- [6] Quinchon J., *Les poudres, propergols et explosifs*, Lavoisier, 1984, vol. 1, 2, 3, 4.
- [7] Vollhardt K.P., Schore N.E., *Traité de chimie organique*, 2<sup>e</sup> Edition, De Boeck Université, 1994, p. 310.
- [8] Tavernier P., *Poudres et explosifs*, PUF, 1975.
- [9] Mathey F., Sevin A., *Introduction à la chimie moléculaire des éléments de transition*, Ecole Polytechnique, 1996, p. 101.
- [10] Vidal 1994, Éditions du Vidal, 1994, p.29-30.
- [11] *Grand Larousse Encyclopédique*, 1963, vol. 7, p.778.
- [12] Picot A., Grenouillet P., *La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie*, Lavoisier, 1992, p. 267-276.
- [13] L'intox du maître-nageur, *Science et Vie*, 1999, n° 979, p. 32.
- [14] Roesky H.W., Möckel K., *Chemical Curiosities*, VCH, 1996, p. 292-293.
- [15] Une découverte (vraiment) explosive, *Sciences et Avenir*, 2000, n° 637, p. 12.
- [16] *Encyclopédie Ullmann* (dernière édition), 1998, rubrique « Explosives ».
- [17] *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19, p. 19-25.