

12. Sensibilité au choc des explosifs chimiques solides

par A. J. A. van der Wyk

(27 IX 65)

Il y a quelques années nous avons publié [1] quelques résultats de nos recherches sur les propriétés des caoutchoucs. Une de nos conclusions était : dans un caoutchouc, étiré à l'extrême, l'énergie libre ainsi que l'énergie «totale» (nous mettons entre guillemets, car le qualificatif, bien que consacré, est mal choisi) s'accroissent de plus en plus rapidement en fonction de l'allongement de l'échantillon. De ce point de vue, cet échantillon est donc dans un état comparable à celui d'un échantillon d'explosif [2]. En même temps, la chaleur spécifique commence à décroître d'une façon brutale. Or, un objet dont la chaleur spécifique s'évanouit, est nécessairement sujet à des fluctuations locales de la température. L'état d'un échantillon de caoutchouc, étiré à l'extrême, est donc comparable à celui d'un explosif soumis à de fortes fluctuations locales de la température ; on conçoit aisément qu'une explosion doive survenir à bref délai ; dans le cas du caoutchouc, cela se traduit par une rupture brutale de l'échantillon (et non pas par une déformation plastique p. ex.).

D'autre part, il résulte de ce qui précède, que l'explosion (*i.e.* la rupture) est un phénomène au moins partiellement aléatoire, car s'il est possible de prévoir que les fluctuations de la température locale seront d'autant plus accusées que la chaleur spécifique est plus faible, rien ne permet de déterminer d'une manière précise quelles seront leurs amplitudes, fréquences et durées à un endroit et à un instant déterminés. La notion de «Point de rupture» est donc une notion au moins partiellement statistique ; pour la préciser, nous sommes obligés de répéter les expériences et de recourir à l'établissement de moyennes avec tous les aléas que cela comporte.

Récemment [3] nous avons eu l'idée d'inverser le problème et de l'appliquer à celui de la sensibilité au choc (ou d'autres perturbations mécaniques ou thermiques) des explosifs solides, problème qui n'a trouvé jusqu'ici aucune solution tant soit peu satisfaisante. Les seules conclusions sont de nature négative : on sait que ni l'énergie «totale», ni l'énergie libre de la réaction de décomposition ne joue un rôle déterminant dans le degré de sensibilité au choc.

En revanche, si les notions développées dans les alinéas précédents sont correctes, ce rôle doit échoir à la *chaleur spécifique* (*i.e.* par gramme et non pas par mole) des substances en question. Les chiffres suivants, extraits des tables que nous avons à disposition [4], confirment sans exception cette proposition.

Malgré ces imperfections, la tendance générale vérifie bien notre hypothèse : plus la chaleur spécifique est élevée et moins l'explosif est sensible, et inversement ; aucune exception n'a été trouvée, malgré l'incertitude des données et celle de l'interpolation entre deux températures quelquefois assez éloignées (cas du KClO_3 : entre 0 et 50°C). En outre nous avons négligé les différences entre les chaleurs spécifiques à volume constant et celle à pression constante, mais on sait que cette différence est effectivement négligeable dans la grande majorité des cas s'il s'agit de solides ou de liquides.

	chal. spéc. (cal/g)
nitrate d'ammonium	0,40
trinitrate de cellulose	0,35
nitrobenzène (liquide)	0,34
trinitrotoluène	0,32
acide picrique	0,24
chlorate de potassium	0,20
perchlorate de potassium	0,19
azohydrate de plomb	0,12*)
acétylure d'argent	0,07**)
triiodure d'azote	0,06*)

*) valeurs calculées d'après KOPPET NEUMANN [4].

Remarque: Les chiffres se rapportent à une température d'environ 20°C, et nous nous sommes arrêtés à deux décimales. Plusieurs auteurs ont attiré l'attention sur le manque de précision des dates de la littérature; malgré cela, quelques auteurs n'hésitent pas à indiquer 3,4, voire 5 décimales.

Plusieurs autres observations viennent encore augmenter la confiance en notre manière de voir, dont nous citerons quelques-unes:

I) Depuis fort longtemps on sait que l'adjonction de modestes quantités d'eau atténue considérablement la sensibilité; c'est ainsi que l'Ag₃C₂ ou même le Pb(N₃)₂ à l'état humide peuvent être manipulés sans danger. Il en est de même pour le triiodure d'azote et le fulminate de mercure. A la lumière de ce qui précède, cela s'explique sans peine: l'adjonction de 5% d'eau fait environ doubler la chaleur spécifique.

II) La grandeur des cristaux dont est constituée la poudre à examiner joue également un rôle important; ce fait a déjà été constaté par WÖHLER (voir [4b]) pour le PbN₆. La rupture d'un «grand» cristal provoque souvent l'explosion, tandis que les cristaux plus petits sont bien moins sensibles. Il en est de même pour le fulminate de mercure; on sait dans la pratique qu'il est parfaitement possible de réduire la grandeur des cristaux, par l'emploi d'un moulin à boulets p. ex., (en présence d'eau!) à tel point que la poudre résultante devienne inutilisable comme détonateur par percussion («totgemahlen»). Il est peut-être moins bien connu que la pulvérisation très poussée entraîne généralement une augmentation notable de la chaleur spécifique. Ainsi on signale (voir [4a], vol. III, page 301) que le cuivre finement divisé a une chaleur spécifique supérieure à celle du métal compact. Pour le carbone on indique les chiffres suivants: «graphite», Cp = 0,1604; noir de fumée, 0,2040. La différence est notable. Qualitativement cet effet s'explique aisément: lorsque le nombre d'atomes dans la surface des grains devient une fraction non-négligeable du nombre total, une partie plus ou moins grande de l'énergie thermique fournie va servir à l'abaissement de la tension superficielle et ne se manifestera plus comme élévation de la température de l'objet; on montre facilement que la première condition est réalisée si le volume des particules est inférieur à 10⁻¹² cm³.

Les considérations sous II) permettent encore deux conclusions d'ordre pratique:

IIa) Lorsqu'on mesure la chaleur spécifique d'une poudre, il est nécessaire d'indiquer les dimensions des particules, faute de quoi l'incertitude des résultats peut s'élever à plusieurs pourcents.

IIb) Pendant la conservation d'un explosif, il faut se méfier de la possibilité d'un accroissement éventuel («spontané») des dimensions des particules – par recristallisa-

tion p. ex. — ce qui peut entraîner une augmentation dangereuse de la sensibilité au choc. C'est à ce phénomène (recristallisation du $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ des détonateurs) qu'il faut probablement attribuer l'explosion catastrophique d'un dépôt de munitions à Blausee-Mittholz près de Kandersteg.

III) On sait que la sensibilité au choc des azothydrates et des fulminates des métaux lourds est beaucoup plus grande que celle des mêmes sels des métaux légers. Cette constatation n'est pas à envisager comme la conséquence de la faiblesse ou de la labilité des liens entre le métal et le radical acide, mais plutôt comme un corollaire de la règle de la constance des chaleurs moléculaires (règle de DULONG et PETIT), car ch. spéc. = ch. mol./P.M.!

IV) Signalons encore que les deux phénomènes mis en parallèle: la rupture d'un caoutchouc à l'étirage et la sensibilité au choc, se révèlent, aussi bien théoriquement qu'expérimentalement, comme des phénomènes largement aléatoires: on a beau perfectionner les conditions des expériences, on n'arrive et on n'arrivera jamais à des résultats reproductibles. Dans les deux cas, ce ne sont que les moyennes d'un assez grand nombre d'essais qui sont reproductibles et significatives.

SUMMARY

It is shown that a rather precise relationship exists between the rupture of highly stretched rubbers and the sensitivity to impact of high explosifs. In fact, both phenomena are due to the weakness of the specific heat. Some theoretical and experimental consequences are shown to agree with the underlying concepts and hypotheses.

Laboratoires de Chimie organique
et pharmaceutique de l'Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. J. A. VAN DER WYK, Arch. Sci, 11, 542 (1958).
- [2] O. REDLICH, dans G. N. LEWIS & M. RANDALL, Thermodynamik, Julius Springer, Wien 1927, page 558.
- [3] Commun. à la Soc. chimique de Genève, 15 déc. 1965.
- [4] Handbook of Physics and Chemistry, 39th ed. 1957/58, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland (Ohio), pp. 2095 ss.
- [4a] J. R. PARTINGTON, An advanced Treatise on Physical Chemistry, Longmans, Green and Co., London (GB) 1949/52, vols 1-3.
- [4b] K. A. HOFMANN, Lehrbuch der anorg. Chemie, 7ème. éd., Friedr. Vieweg und Sohn, AG, Braunschweig 1931.