

APPLICATION DU PROGRAMME CHETAH A L'ETUDE DE LA SENSIBILISATION DE COMPOSES OXYGENES ET A L'ESTIMATION DES LIMITES INFERIEURES D'INFLAMMABILITE

M. DUCROS et H. SANNIER

Groupe de Recherche en Combustion et Thermochimie, Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées, Centre de l'Yvette, Chemin de la Hunière, 91120 Palaiseau (France)

(Received March 17, 1987; accepted March 10, 1988)

Summary

The use of an appropriate (K) parameter, resulting from the ponderation of four energy hazard potential criteria of the CHETAH program, enables to study more easily a reactive chemical system with multiple components. Moreover, this parameter provides a satisfactory estimation of lower limits of inflammability of organic compounds mixed with air.

Résumé

L'introduction d'un paramètre (K) résultant de la pondération des quatre critères de risque potentiel du programme CHETAH permet plus aisément l'étude des systèmes chimiques réactifs à composants multiples.

De plus, ce paramètre conduit à une estimation satisfaisante des limites inférieures d'inflammabilité des composés organiques dans l'air.

1. Introduction

Le risque d'explosion thermique présenté par certains composés chimiques se trouve fréquemment amplifié par la présence, même en faible quantité, de substances reconnues thermiquement stables. Ce phénomène s'observe, en particulier, dans le cas de mélanges de composés suroxygénés avec des substances combustibles. De nombreux accidents ont eu pour origine la réalisation intentionnelle ou accidentelle de ce type de mélanges.

Les explosions thermiques se caractérisent par un dégagement d'une importante quantité d'énergie en un temps très bref. Si l'aspect cinétique reste encore difficile à évaluer a priori, il n'en est pas de même de certaines grandeurs thermodynamiques pour lesquelles existent des relations avec la structure moléculaire. Mettant à profit cette dernière possibilité, le programme CHETAH

(Chemical Thermodynamic and Energy Hazard Evaluation) mis au point par l'American Society for Testing Materials [1], permet de cerner le risque potentiel présenté par un système de composés organiques à partir des fonctions thermodynamiques (enthalpies de formation, entropies, capacités calorifiques) calculées à l'aide de la méthode développée par BENSON [2].

Le but de cette étude consiste à étudier l'évolution du risque potentiel engendré par l'addition d'un hydrocarbure saturé ou de benzène au nitrate d'ammonium, au perchlorate d'ammonium et à l'eau oxygénée.

Dans la seconde partie, le programme CHETAH a été appliqué à l'estimation des limites inférieures d'inflammabilité de composés organiques simples. Dans une publication antérieure [3], nous avons décrit le principe de la méthode de calcul et présenté quelques résultats préliminaires.

2. Définition des critères de risque potentiel

Le danger potentiel présenté par un système chimique est caractérisé par le programme CHETAH, à l'aide de quatre critères déduits des grandeurs thermodynamiques des composants (réactifs et produits).

Critère 1 - ΔH_{\max} ou ΔH_d

Dans l'étude d'une substance ou d'un mélange réactionnel, ΔH_{\max} représente l'enthalpie maximale de la réaction de décomposition; si aucun des produits formés n'est imposé par l'utilisateur. Dans le cas contraire ΔH_{\max} sera l'enthalpie de la réaction considérée.

Critère 2

Le second critère est basé sur l'idée qu'un composé, qui contient dans sa propre structure suffisamment d'oxygène pour se convertir lui-même en ses produits d'oxydation normaux, présente une possibilité de libération d'énergie plus grande que celui qui n'en contient pas.. Le programme calcule donc l'enthalpie de combustion ΔH_c dans un excès d'oxygène, puis la différence $\Delta H_c - \Delta H_d$ (critère 1).

Le risque est d'autant plus grand que ΔH_d est voisin de ΔH_c c'est-à-dire que $\Delta H_c - \Delta H_d$ est proche de zéro. Cependant pour deux valeurs identiques de $\Delta H_c - \Delta H_d$, il est d'autant plus élevé que ΔH_d est plus faible.

Critère 3

Le troisième critère est basé sur le concept du bilan d'oxygène (OB) (oxygen balance) développé par LOTHROP et HANDRICK [4] pour les substances explosives.

Pour un composé $C_x H_y O_z N_t$ la valeur de OB est donnée par la relation:

$$OB = \left(x + \frac{y}{2} - z\right) \frac{16}{M} \times 100 (\%)$$

M est la masse moléculaire du composé.

Critère 4

Le quatrième critère est représenté par l'équation empirique

$$C_4 = 10 \Delta H_d^2 M/n$$

dans laquelle

ΔH_d = l'enthalpie maximale de décomposition (critère 1)

M = masse moléculaire

n = nombre d'atomes

Dans le cas d'un mélange réactionnel, M représente le poids en grammes de la composition et n le nombre d'atomes constituant cette composition.

Les zones de danger potentiel liées à chaque critère sont rassemblées dans le Tableau 1.

Critère K

Le domaine de variation des valeurs numériques de chacun des critères du programme CHETAH est très dissemblable. En conséquence, l'utilisation de ces critères dans l'étude des systèmes binaires, par exemple, où l'on souhaite faire varier un des composants, est rendue mal aisée par l'exploitation de valeurs incohérentes entre elles.

Pour ces raisons, il est apparu préférable de définir un nouveau paramètre que l'on appellera K et qui sera la résultante des quatre critères cités précédemment.

Nous avons donc adopté une démarche analogue à celle de TREWEEK (5) et avons posé:

TABLEAU 1

Définition des zones de danger potentiel

	Faible	Moyen	Elevé
Critère 1 ^a	$\Delta H_d > -0,3$	$-0,3 > \Delta H_d > -0,7$	$\Delta H_d < -0,7$
Critère 2 ^a	$\Delta H_d > -0,3$ $\Delta H_c - \Delta H_d > 5$	$-0,3 > \Delta H_d > -0,7$ $3 < \Delta H_c - \Delta H_d < 5$	$\Delta H_d < -0,7$ $\Delta H_c - \Delta H_d < 3$
Critère 3	$C_3 > 160$ ou $C_3 < -240$	$-120 < C_3 < -240$ $160 > C_3 > 80$	$-120 < C_3 < 80$
Critère 4	$C_4 < 30$	$110 > C_4 > 30$	$C_4 > 110$

^aLes grandeurs énergétiques sont exprimées en kcal·g⁻¹.

$$K = \left[\sum_{i=1}^{i=n} E_i^2 \right]^{1/2} \cdot A \quad (1)$$

Le paramètre K est en quelque sorte une norme algébrique qui serait définie dans un hypothétique espace vectoriel de dimension n .

La fonction E_i est l'expression rattachée à chacun des critères, cette valeur sera appelée norme dans la suite de ce travail.

$$A = (\bar{M}^2 \cdot n)^{-1/2} \quad (1a)$$

\bar{M} est la valeur numérique moyenne de la norme définie, et n le nombre de critères utilisés.

Cependant, pour calculer K , il est essentiel de veiller à ce que chacun des critères ait la même pondération.

Nous avons donc étudié, pour chaque critère, la variation des valeurs déterminées par le programme CHETAH en fonction du passage respectif des zones "LOW", "MEDIUM" et "HIGH"; et avons cherché une fonction qui s'adapterait le plus parfaitement à cette variation.

Compte tenu que chaque zone devait avoir la même prépondérance, il a donc été défini au départ que l'expression E_i , rattachée à chaque critère CHETAH varierait dans les limites de -100 à $+200$.

Les trois zones de risque étaient référencées ainsi:

$$-100 < \text{LOW} < 0 < \text{MEDIUM} < 100 < \text{HIGH} < 200$$

Les fonctions $E_i = F(C_i)$ déterminées dans la suite de ce travail ne sont qu'un artifice de calcul permettant d'obtenir une valeur numérique pondérée des critères CHETAH afin de les traiter simultanément.

Pondération du critère CHETAH C_1

Par définition E_1 varie de -100 à $+200$ et C_1 de $-\infty$ à $+\infty$

La variation de E_1 en fonction de C_1 peut être représentée par une fonction du type

$$Y_1 = \text{arc tang } X_1 \quad (2)$$

où Y_1 est une expression rattachée à E_1 qui varie de -90° si l'on raisonne en degré.

X_1 est une expression rattachée à C_1 qui varie de $-\infty$ à $+\infty$ en passant par les points connus $-0,7$ et $-0,3$.

Expression de Y_1 en fonction de E_1

On sait que pour les limites des zones connues de E_1 soit $-100, 0, 100, 200$ correspondent respectivement les valeurs de $90, 30, -30$ et -90 exprimées en degrés de Y_1 .

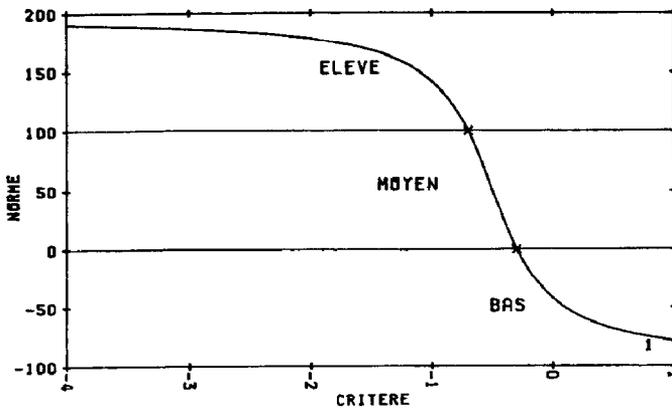


Fig. 1. Variation du critère E_1 .

La résolution de ce système donne:

$$Y_1 = -\frac{3}{5} (E_1 + 100) + 90 \quad (3)$$

Expression de X_1 en fonction de C_1

Pour les points connus soit $-\infty$, $-0,3$, $-0,7$ et $+\infty$ correspondent respectivement les valeurs de X_1 soit $\text{tang}(90)$, $\text{tang}(30)$, $\text{tang}(-30)$ et $\text{tang}(-90)$.

La résolution donne:

$$X_1 = [\text{tang}(30)] [5(C_1 + 0,3) + 1] \quad (4)$$

En reportant (3) et (4) dans (2), on obtient:

$$E_1 = -\frac{5}{3} \text{arc tang} [\text{tang}(30) \cdot (5(C_1 + 0,3) + 1)] + 50 \quad (5)$$

La représentation de cette fonction est donnée dans la Fig. 1.

Pondération du critère CHETAH C_2

Ce critère varie de 0 à $-\infty$, mais son résultat doit être comparé au critère C_1 qui lui varie de $-\infty$ à $+\infty$, pour définir la zone de risque.

Compte tenu que l'on connaît les valeurs de passage des zones de risque pour C_1 et C_2 on peut trouver une fonction C'_2 passant par ces points et satisfaisant les conditions limites:

$$-C'_2 = A^{b \cdot C_1 + 1} \quad (6)$$

où A et b sont les constantes de l'équation qui peuvent être déterminées à partir des points connus.

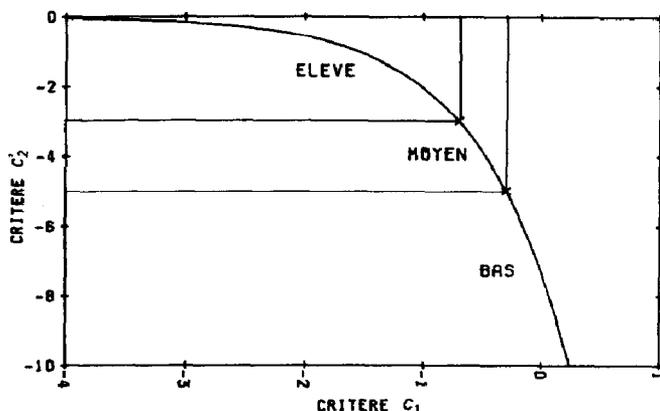


Fig. 2. Variation du critère C_2 .

Pour $C_1 = -0,3$ on a $C'_2 = -5$

$C_1 = -0,7$ on a $C'_2 = -3$

La résolution donne:

$$-C'_2 = 7,33^{0,64 C_1 + 1} \quad (7)$$

La variation de cette fonction est donnée dans la Fig. 2.

On compare donc la valeur numérique du critère C_2 avec celle de C'_2 obtenue à partir de C_1 .

Si $C_2 > C'_2$

L'expression E_2 se calcule à partir de l'éqn. (5) en utilisant le critère C_1 directement. Dans ce cas $E_2 = E_1$.

Si $C_2 < C'_2$

On recalcule C_1 à partir de l'éqn. (7) en égalisant $C'_2 = C_2$.

Cette nouvelle valeur de C_1 est alors considérée comme le critère CHETAH C_2 et utilisée dans l'expression (5) pour calculer E_2 .

Pondération du critère CHETAH C_3

Il faut distinguer 2 cas.

$C_3 < 0$

Pour les points connus -450 , -240 , -120 et 0 correspondent respectivement les normes -100 , 0 , 100 et 200 .

L'expression de E_3 en fonction de C_3 est obtenue par une régression polynomiale de degré 3.

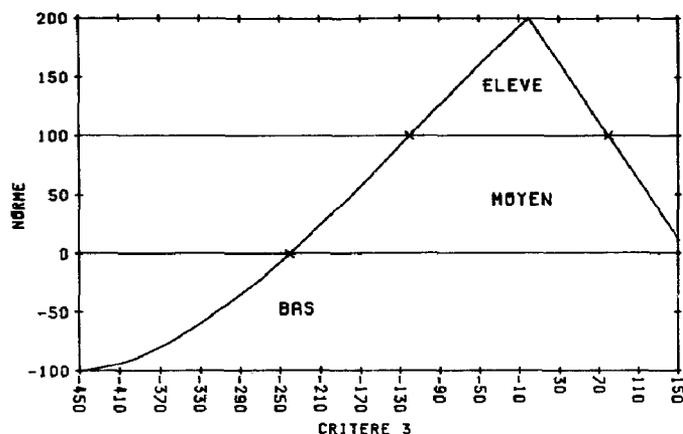


Fig. 3. Variation du critère E_3 .

$$E_3 = 200 + 0,7607 \cdot C_3 - 8,658 \cdot 10^{-4} \cdot C_3^2 - 2,405 \cdot 10^{-6} \cdot C_3^3 \quad (8)$$

— 450 pour C_3 est une valeur limite, seul l'hydrogène a une valeur inférieure de — 800. Ce produit sera considéré par définition comme égal à — 450 donc $E_3 = -100$.

$$C_3 > 0$$

A $C_3 = 0, 80$ et 160 correspondent respectivement les normes $200, 100$ et 0 .

Dans ce cas l'expression de E_3 en fonction de C_3 est donnée par la relation linéaire.

$$E_3 = 200 - 1,25 C_3 \quad (9)$$

La norme E_3 en fonction de C_3 dans les deux cas cités précédemment est représentée dans la Fig. 3.

Pondération du critère CHETAH C_4

Le critère C_4 varie de 0 à $+\infty$ en passant par les points connus 30 et 110 et l'expression rattachée à ce critère prend respectivement les valeurs de $-100, 200, 0$ et 100 .

Pour ce critère, la limite supérieure $+\infty$ a été fixée à 500 .

En effet, la limite réelle $+\infty$ ou une limite supérieure à 500 , aurait très fortement pénalisé la pondération de la plupart des produits connus dont les valeurs de C_4 sont inférieures à 500 .

En conséquence, tout produit ou réaction ayant un critère $C_3 > 500$ sera par définition pris égal à 500 soit $E_4 = 200$.

La variation la plus représentative de E_4 en fonction de C_4 peut être exprimée par une équation du type

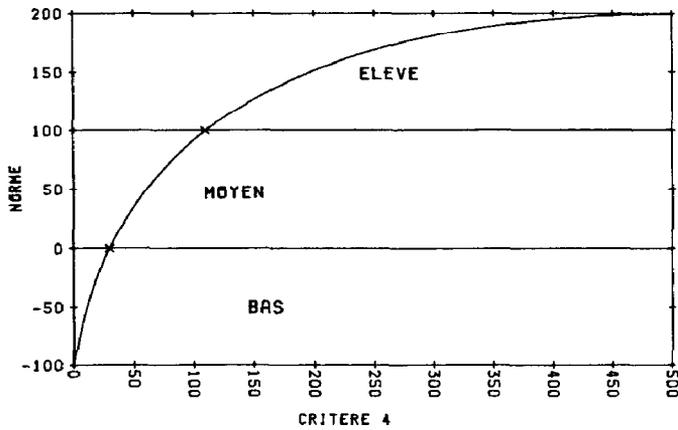


Fig. 4. Variation du critère E_4 .

$$E_4 = \exp (P_1 + P_2/C_4 + P_3 \cdot \ln(C_4) + P_4 \cdot C_4) \quad (10)$$

où P_1 , P_2 , P_3 et P_4 sont les paramètres de l'équation.

Pour éviter d'avoir un logarithme nul pour $C_4 = 0$ et afin d'obtenir des valeurs négatives de E_4 pour $0 < C_4 < 30$ on pose respectivement: $C_4 = C_4 + 20$ et $E_4 = E_4 + 200$.

Les points connus de la courbe nous permettent de calculer les 4 paramètres de la fonction (10) qui s'écrit:

$$E_A = \exp [3,96 - 2,398/(C_4 + 10) + 0,386 \cdot \ln(C_4 + 10) - 7,34 \cdot 10^{-4} \cdot (C_4 + 10)] - 200 \quad (11)$$

Sa variation est représentée dans la Fig. 4.

Expression du critère K

L'utilisation de l'expression (1) nécessite que toutes les valeurs de E_i soient positives, nous avons donc pris comme origine zéro du vecteur K la valeur -100 de E_i et $K = 150$ pour $E_i = 200$.

\bar{M} de l'expression (1a) étant égale à 75.

Dans ces conditions l'éqn. (1) exprimée dans la norme définie dans ce travail s'écrit:

$$K = \frac{150}{(75^2 \cdot n)^{1/2}} \left[\sum_{i=1}^{i=n} (0,5 E_i + 50)^2 \right]^{1/2} - 100 \quad (12)$$

Par définition nous avons donc pris:

Si $K \geq 0$ le système est potentiellement dangereux.

Si $K < 0$ le système est sans danger.

Le critère K ne doit pas être considéré comme un cinquième critère du programme, mais uniquement comme un outil de travail, facilitant la tâche de l'utilisateur, en particulier, dans l'étude comparative des systèmes chimiques réactifs.

3. Applications

3.1 Etude de mélanges binaires

Nitrate d'ammonium (NH_4NO_3)

Outre son importance dans l'industrie chimique des engrais, le nitrate d'ammonium est certainement le composé chimique responsable du plus grand nombre de victimes non intentionnelles. De ce fait, L. MEDARD [6], dans son remarquable ouvrage "Les explosifs occasionnels", consacre trois chapitres à l'étude de ce composé. En particulier, l'auteur signale: "il importe de faire une distinction entre le nitrate d'ammonium pur et le nitrate impur, parce que leurs propriétés explosives peuvent être très différentes, même pour des teneurs très faibles de certaines impuretés".

La réaction de décomposition du nitrate d'ammonium montre que ce composé est suroxygéné; on conçoit alors que la présence de matière combustible même inerte modifie considérablement son comportement.

Mélange de nitrate d'ammonium et d'hydrocarbures

Dès 1924, il avait été signalé que 1% de paraffine sensibilise de façon appréciable le nitrate d'ammonium. Ultérieurement, des études effectuées à la suite de divers accidents confirmèrent que la présence d'hydrocarbure avait augmenté les conséquences résultantes.

Le premier hydrocarbure envisagé est l'eicosane, $C_{20}H_{42}$, ce qui correspond pratiquement à considérer un polymère $(CH_2)_n$. En vue de vérifier l'influence de la nature de l'hydrocarbure, le mélange nitrate d'ammonium/benzène a été étudié.

Aucune contrainte n'est imposée au programme dans le choix des produits formés lors de la réaction.

Pour une composition suroxygénée contenant du carbone de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, les produits formés sont du dioxyde de carbone, de l'eau et de l'acide nitrique. Puis au fur et à mesure que la teneur en carbone et hydrogène augmente, la quantité d'acide nitrique diminue. Si la teneur en oxygène est insuffisante pour oxyder complètement le carbone et l'hydrogène, il apparaît d'abord du carbone libre enfin du méthane. Le programme ne prend pas en compte les divers équilibres qui peuvent exister en fonction de la température atteinte par le système.

En conséquence, le schéma réactionnel retenu correspond au dégagement maximal d'énergie.

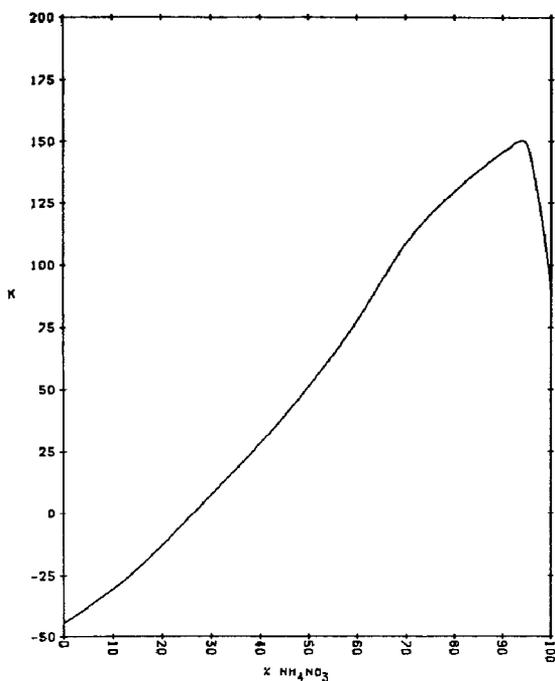


Fig. 5. Risque potentiel du mélange $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{C}_{20}\text{H}_{42}$.

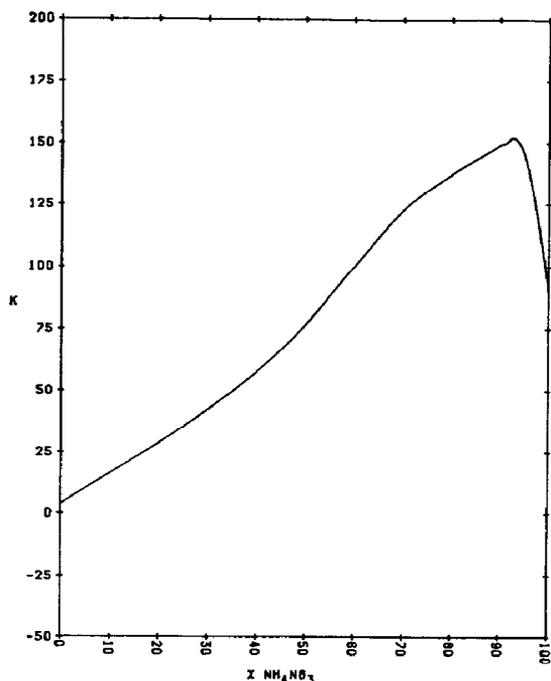


Fig. 6. Risque potentiel du mélange $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$.

La courbe dans Fig. 5 représente la variation du critère K , tel qu'il a été défini au chapitre précédent, en fonction de la composition pondérale du mélange étudié. Le risque potentiel maximal apparaît pour un mélange contenant entre 5 et 6% d'hydrocarbure. Ce résultat en parfait accord avec la valeur expérimentale (5,6%) correspond au mélange explosif le plus puissant.

Dans le cas du mélange nitrate d'ammonium/benzène, pour lequel nous ne possédons pas de valeur expérimentale, le maximum de la courbe se situe aux environs d'une teneur de 7% en hydrocarbure (Fig. 6).

Mélange de nitrate d'ammonium et de cellulose

Considérant d'une part que toute substance combustible sensibilise le nitrate d'ammonium et d'autre part que son transport s'effectue parfois dans des emballages en papier, nous avons pensé qu'il serait intéressant de soumettre aux calculs du programme CHETAH des mélanges de nitrate d'ammonium et de cellulose.

Comme précédemment, nous avons porté la variation du critère K en fonction de la composition pondérale du mélange étudié. La courbe représentative est donnée sur la Fig. 7 sur laquelle on remarque que le risque potentiel maximal se situe à une composition renfermant 15% de cellulose.

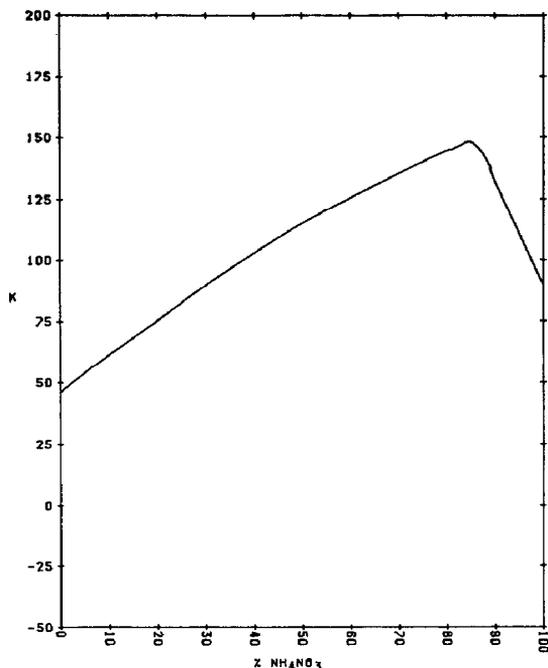


Fig. 7. Risque potentiel du mélange $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.

Mélange d'un hydrocarbure aliphatique ou aromatique avec divers composés suroxygénés

A titre de comparaison avec le nitrate d'ammonium nous avons étudié à l'aide du programme CHETAH, l'évolution du risque potentiel que présentent les mélanges d'un hydrocarbure aliphatique ou aromatique l'acide nitrique pur, le peroxyde d'hydrogène pur et le perchlorate d'ammonium. En ce qui concerne ce dernier nous ne disposons pas de données thermodynamiques en phase gazeuse, ceci nous a conduit à considérer un mélange équimoléculaire d'acide perchlorique et d'ammoniaque.

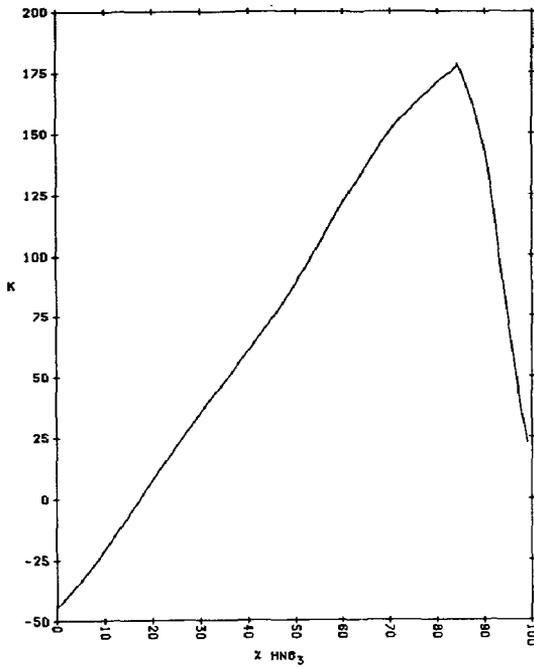
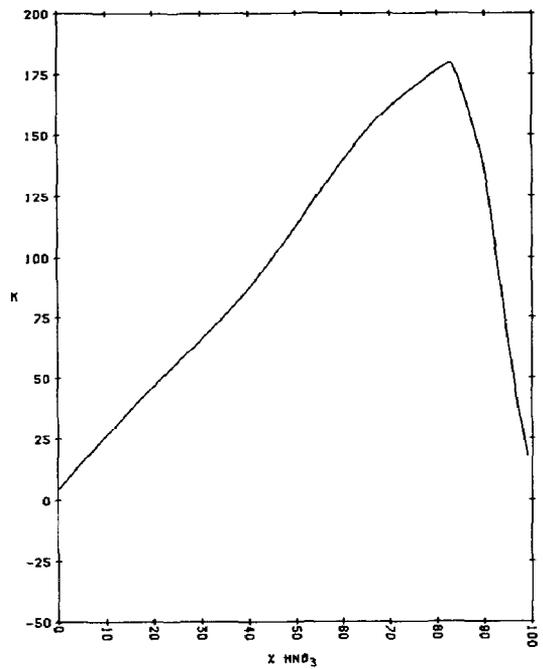
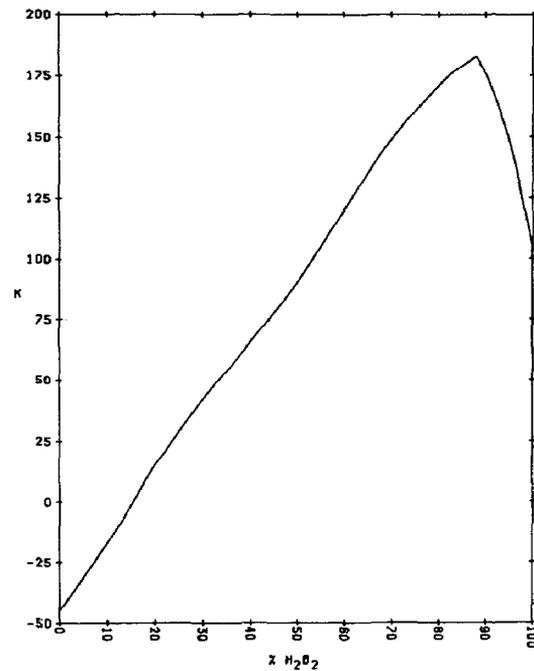
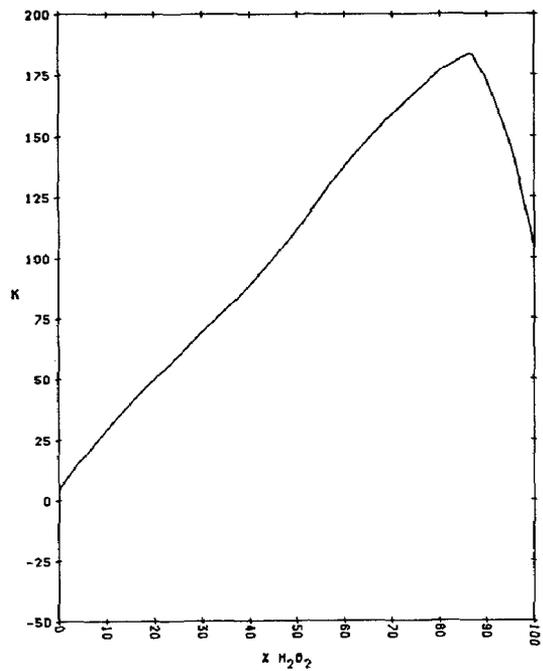
Les courbes des Figs. 8 à 13 représentent les variations du critère K en fonction de la composition des divers mélanges. On remarque que toutes les courbes présentent un maximum très prononcé pour de faibles concentrations en hydrocarbure et que la zone de risque élevé recouvre des teneurs supérieures ou égales à 50% en composés oxygénés.

3.2. Limite d'inflammabilité

Notions de limites d'inflammabilité

Les limites d'inflammabilité dans l'air, d'un gaz ou d'une vapeur apportent une contribution importante à la prévention des risques professionnels.

Actuellement, les données disponibles résultent d'un schéma expérimental

Fig. 8. Risque potentiel du mélange $\text{HNO}_3 + \text{C}_{20}\text{H}_{42}$.Fig. 9. Risque potentiel du mélange $\text{HNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$.Fig. 10. Risque potentiel du mélange $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_{20}\text{H}_{42}$.Fig. 11. Risque potentiel du mélange $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$.

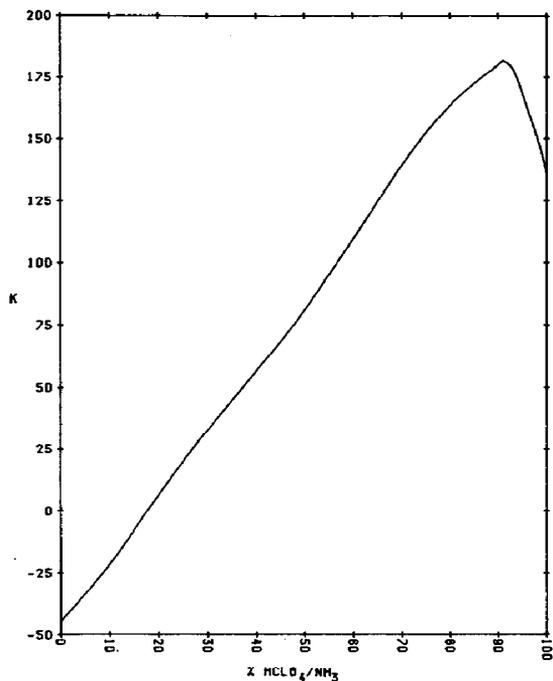


Fig. 12. Risque potentiel du mélange $\text{HClO}_4/\text{NH}_3 + \text{C}_{20}\text{H}_{42}$.

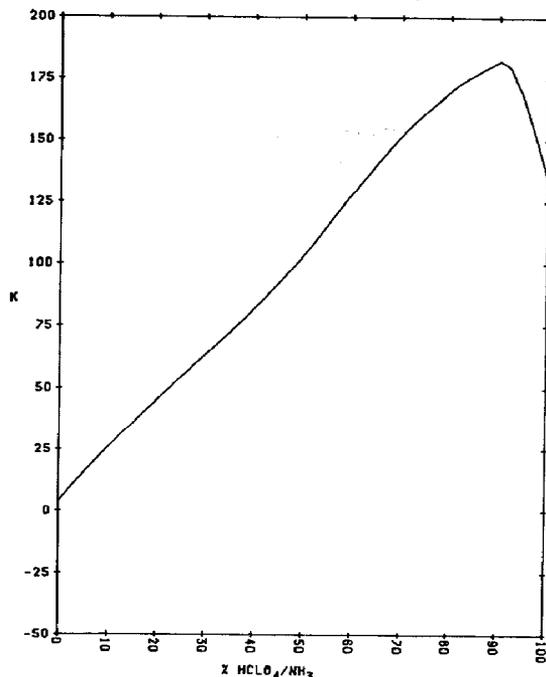


Fig. 13. Risque potentiel du mélange $\text{HClO}_4/\text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$.

bien précis [7]. On admet communément comme limites conventionnelles les valeurs issues de la propagation ascendante dans un tube possédant un diamètre au moins égal à 5 cm [6].

Qu'en est-il des méthodes d'estimation?

Il n'existe pas de théorie satisfaisante pour relier les limites d'inflammabilité aux structures chimiques des composés étudiés. En revanche, la règle de LE-CHATELIER et BOUDOUARD [8,9] constitue une des rares possibilités d'estimation des limites inférieures d'inflammabilité.

On peut admettre qu'il n'y a aucune justification pour distinguer un mélange gazeux inflammable d'un mélange explosif. En effet, dans leur intervalle d'inflammabilité, la distinction entre la combustion et l'explosion ne peut pas être faite: tous les mélanges dont la composition se situe dans cette zone sont explosifs.

Considérant que la finalité du programme CHETAH a pour objectif d'estimer les critères caractérisant le danger potentiel d'un système chimique, il nous paraissait intéressant de confronter les résultats de ce programme avec la notion d'inflammabilité.

Mode de calcul et résultats

L'estimation de la limite inférieure d'inflammabilité s'effectue en faisant calculer par le programme les critères de risque potentiel à différentes concentrations du composé étudié dans l'air.

Il a été indiqué précédemment que le programme offre deux possibilités dans l'introduction des données. L'utilisateur peut:

- Choisir la nature des produits formés, en respectant naturellement la stochiométrie de la réaction.
- Laisser le programme déterminer la nature des produits formés conduisant au dégagement d'énergie maximale. Dans ce cas la réaction formulée peut être hypothétique.

La limite d'inflammabilité est une grandeur expérimentale correspondant à une réaction parfaitement déterminée. En conséquence, il s'avère nécessaire de fixer la composition finale des produits de la réaction. Le plus souvent, le problème est aisément résolu puisque l'état initial correspond à un mélange suroxygéné. On envisage donc la formation d'eau et de dioxyde de carbone, l'azote se trouvant sous forme moléculaire. Cependant, pour des molécules très riches en carbone ou caractérisées par des limites inférieures relativement élevées, les mélanges sont sous oxygénés et on doit alors tenir compte de la formation de monoxyde de carbone.

Par exemple, dans le cas du n-heptane on traitera les quatre équations suivantes (les pourcentages indiqués avant chaque équation correspondent à la concentration du n-heptane en volume dans l'air).

0,5%



1%



1,5%



2%



Etant donné le grand excès d'oxygène présent dans le mélange initial et dont une part importante se retrouve dans les produits de réaction, on est conduit à définir un critère K' dans lequel le critère 3 du programme CHETAH n'est pas pris en compte. La variation de K' dans l'intervalle de concentration peut être considéré linéaire et la limite inférieure d'inflammabilité résulte d'une simple interpolation pour déterminer la concentration à la valeur de $K' = 0$.

Les résultats obtenus pour divers composés organiques figurent dans le Tableau 1.

TABLEAU 2

Limites inférieures d'inflammabilité

Composés	valeurs	
	expérimentales	calculées
méthane	5,0	5,2
éthane	3,0/2,9	3,0
Propane	2,1	2,1
n-butane	1,8	1,6
n-pentane	1,4	1,3
n-héxane	1,2	1,1
n-heptane	1,05/1,0	0,96
n-pentène-1	1,4	1,3
méthanol	6,7/6,0	6,4
éthanol	3,3	3,4
propanol-1	2,3	2,3
n-butanol-1	1,8	1,7
acétaldéhyde	4,0	3,9
oxyde de diéthyle	1,9	1,7
acétone	2,6	2,6
oxyde de vinyle	1,7	1,9
benzène	1,3	1,3
éthyl benzène	1,0	0,97
aniline	1,3	1,3
diéthylamine	1,8	1,7
triéthylamine	1,2	1,0
acrylonitrile	2,9/3,05	2,5
éthyl cyclohexane	1,15	0,89
méthyl cyclohexane	1,11	0,98
chlorobenzène	1,4	1,4/1,4
chloro 2-propane	2,5	2,3/2,3
chloro 1-butane	1,8	1,7/1,7
chloro 1-propane	2,4	2,3/2,4
chlorure de méthyle	7,5/8,1	6,7/7,0
chlorure de vinyle	3,6/4,0	3,8/3,9
bromure de méthyle	10	< 9
bromure d'éthyle	6,7	< 5
fluorure de vinyle	3,5	3,7

On remarque qu'il y a un accord satisfaisant entre les valeurs de la littérature et les valeurs calculées pour les molécules contenant du carbone, de l'hydrogène, l'oxygène et de l'azote.

Lorsque la molécule étudiée contient un halogène, on doit prendre en considération la nature de l'halogène dans la formulation de la réaction. En effet, un composé fluoré conduit à la formation d'acide fluorhydrique alors qu'avec

un composé chloré il se forme un mélange d'acide chlorhydrique et de chlore moléculaire. Un composé bromé donne uniquement du brome moléculaire.

La limite d'inflammabilité n'a été calculée que pour un seul dérivé fluoré, le fluorure de vinyle. Bien que la valeur obtenue soit proche de la valeur expérimentale, il convient de confirmer la méthode avec un plus grand nombre de molécules. Il en est de même dans le cas des dérivés bromés. Cependant, les résultats relatifs aux bromures de méthyle et d'éthyle apparaissent beaucoup trop faibles. Aucune justification satisfaisante n'a pu être donnée à cette anomalie.

En ce qui concerne chaque dérivé chloré, deux valeurs calculées figure dans le Tableau 2.

La première correspond à une réaction conduisant à la formation de chlore moléculaire, la seconde à l'acide chlorhydrique. L'écart observé entre ces deux valeurs n'apparaît pas significatif, sauf peut-être pour le chlorure de méthyle. Par ailleurs, l'accord avec les données expérimentales est satisfaisant.

Conclusion

Nous avons pu montrer que l'utilisation des données thermodynamiques de systèmes chimiques réactifs conduit à l'aide du programme CHETAH, à l'estimation du risque potentiel présentée par de tels systèmes.

Dans le cas des mélanges binaires ou ternaires, l'étude se trouve facilitée par l'introduction d'un critère unique. Cependant, ce nouveau critère ne se substitue pas aux quatre critères fournis par le programme dont un examen attentif peut seul conduire l'opérateur à des conclusions raisonnables et l'inciter à poursuivre éventuellement l'étude à l'aide de tests expérimentaux.

En revanche, les limites inférieures d'inflammabilité d'un grand nombre de composés organiques peuvent être estimées par le calcul avec une limite de confiance très acceptable. La recherche en ce domaine devrait se poursuivre d'une part dans l'étude des molécules contenant des hétéroatomes (B, P, Si ...) et d'autre part en vue de la prévision des limites supérieures pour lesquelles les résultats jusqu' alors obtenus se révèlent très souvent aberrants.

Bibliographie

- 1 W.H. Seaton, E. Freedman et D.N. Treweek, *The ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Nuclear Evaluation, Program ASTM*, Philadelphia, 1974.
- 2 S.W. Benson (Ed.), *Thermochemical Kinetics* (2ème édition), John Wiley & Sons, New York, NY, 1976.
- 3 M. Ducros, J.F. Gruson et H. Sannier, *Thermochimica Acta*, 48 (1981) 351-359.
- 4 W.C. Lothrop et C.R. Handrick, *Chem. Rev.*, 44 (1949) 419.
- 5 D. Treweek, *Estimation of explosive hazard by computer*, Batelle, Columbus Laboratory, Ohio, 1975.
- 6 *Les explosifs occasionnels* par Louis Medard (Ed.), Vol. 1 Propriétés, IPE, Technique et Documentation, 1979.

- 7 H.F. Coward et G.W. Jones, Bulletin 503, Bureau of Mines, 1952.
- 8 H. Le Chatelier et O. Boudouard, Compt. rend. Acad. Sci., 126 (1898) 1510.
- 9 M.J. Burgess et R.V. Wheeler, J. Chem. Soc., 99 (1911) 2013.