



HAL
open science

Estimation des sensibilités des matériaux énergétiques soumis à divers stimuli. Interprétation de la sensibilité à l'aide de mécanismes cinétiques détaillés.

Aurélien Demenay

► To cite this version:

Aurélien Demenay. Estimation des sensibilités des matériaux énergétiques soumis à divers stimuli. Interprétation de la sensibilité à l'aide de mécanismes cinétiques détaillés.. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT : 2016SACL007 . tel-03208950

HAL Id: tel-03208950

<https://pastel.hal.science/tel-03208950>

Submitted on 27 Apr 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



SAFRAN
Herakles

université
PARIS-SACLAY



THÈSE DE DOCTORAT

préparée à

L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES TECHNIQUES AVANCÉES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY

Discipline : Chimie-Physique

par

Aurélien Demenay

Estimation des sensibilités des matériaux énergétiques soumis à divers stimuli.
Interprétation de la sensibilité à l'aide de mécanismes cinétiques détaillés.

Soutenue le 25 avril 2016, devant le jury composé de :

Antoine Osmont	Ingénieur de l'armement - CEA Gramat / Président du jury
Claude-Etienne Paillard	Professeur �m�rite - Université d'Orléans / Rapporteur
Gérard Baudin	HDR - CEA Gramat / Rapporteur
Yves Fabignon	Docteur Ingénieur - ONERA / Examineur
Rémi Boulanger	Expert Tête militaires - NEXTER Munitions / Examineur
Alexis Matynia	Maître de conférence - UPMC Paris VI / Examineur
Guy Jacob	Expert synthèse - SAFRAN Herakles / Encadrant
Laurent Catoire	Professeur - ENSTA Paristech / Directeur de thèse

Laboratoire d'accueil : Unité de Chimie et Procédés (UCP)   l'ENSTA Paristech

 cole doctorale : Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMAG)

AVANT-PROPOS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont fait l'objet d'une convention CIFRE entre la société SAFRAN Herakles et l'Unité de Chimie et Procédés (UCP) de l'ENSTA ParisTech. Je souhaite ici rendre hommage et exprimer ma profonde gratitude à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à sa réalisation et à son aboutissement.

Ce mémoire représente l'aboutissement de trois années de thèse, passées au sein de l'ENSTA ParisTech. Je tiens à remercier Walter Fürst de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

J'adresse également mes remerciements à Guy Jacob, expert synthèse chez SAFRAN-Herakles au Centre de Recherches du Bouchet (CRB) pour l'opportunité qu'il m'a donné de mener ce projet et de son encadrement durant cette thèse.

Je remercie Antoine Osmont du CEA Gramat pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Par la même, je remercie Claude-Étienne Paillard et Gérard Baudin, respectivement de l'Université d'Orléans et du CEA Gramat, qui ont accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont également à Yves Fabignon de l'ONERA, Rémi Boulanger de NEXTER Munitions et Alexis Matynia de l'Université de Pierre et Marie Curie (Paris VI) pour avoir examiner cette thèse.

J'adresse un remerciement tout particulier à mon Directeur de thèse Laurent Catoire pour son soutien avant et pendant cette thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordé, pour avoir su orienter mes recherches à l'aide de ses précieux conseils et de ses compétences scientifiques et pour les corrections apportées à ce manuscrit.

Je remercie l'ensemble des membres de l'UCP (Johnny, Patrice, Julian, Didier, Élise) pour leur sympathie et leur accueil chaleureux. Je tiens à remercier par la même mes anciens collègues doctorants, post-doctorants et stagiaires, qui m'ont accompagné durant cette thèse. Zhewei alias Jiji, amateur de Poulpo ; mon papa pipoune Roul ; le petit alchimiste Micky ; mon chouchou z'Amir ; mon fiancé room 816 JAB ; le gros tonneau Jérémy ; mon stagiaire swag Abdoul ; Casimir, Amir et qualité ; Karlito ; Kodjo ; Élodie ; Luis ; Ramy ; Amokrane ; Fabien ; Mansour ; Seymour ; Ayako ; Prasanth ; Jiri ; Mr Simon et le CSX.

Je termine par une profonde pensée à mes parents, ma famille et mes amis pour leur soutien sans faille durant ces trois ans.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	- 3 -
LISTE DES FIGURES	- 13 -
LISTE DES TABLEAUX	- 17 -
NOMENCLATURE.....	- 23 -
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	- 27 -
CHAPITRE I : MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUES ET SENSIBILITÉS	- 33 -
1. Les matériaux énergétiques (EMs)	- 33 -
1.1. Bref historique sur les matériaux énergétiques	- 33 -
1.2. Définitions et généralités.....	- 34 -
1.3. Formulation des matériaux énergétiques.....	- 35 -
1.4. Familles de composés	- 36 -
1.4.1. Explosifs.....	- 37 -
1.4.2. Propergols	- 37 -
1.4.3. Poudres	- 38 -
1.4.4. Compositions pyrotechniques.....	- 39 -
1.5. Informations sur les EMs	- 39 -
1.5.1. Notion de points chauds	- 39 -
1.5.2. Défauts structuraux.....	- 39 -
1.5.3. Paramètres rhéologiques et thermodynamiques	- 40 -
1.5.4. Liaison explosophore.....	- 40 -
1.5.5. Balance en oxygène.....	- 41 -
2. Les sensibilités des matériaux énergétiques.....	- 42 -
2.1. Généralités.....	- 42 -
2.2. Détermination expérimentale des sensibilités	- 43 -
2.2.1. De la sensibilité à l'impact.....	- 43 -
2.2.2. De la sensibilité à une onde de choc	- 45 -
2.2.3. De la sensibilité à l'énergie électrostatique	- 46 -
2.2.4. De la sensibilité au stress thermique	- 48 -
2.2.5. De la sensibilité à la friction	- 50 -

CHAPITRE II : ESTIMATION DE LA SENSIBILITÉ	53 -
1. Objectifs et démarche	53 -
2. Travaux antérieurs	55 -
2.1. Sensibilité à l'impact	56 -
2.1.1. Méthodes simples basées sur la formule brute et des paramètres liés à la structure moléculaire ..	56 -
2.1.2. Méthodes basées sur l'énergie de dissociation de la plus faible liaison	59 -
2.1.3. Méthodes basées sur le potentiel électrostatique.....	62 -
2.1.4. Méthodes QSAR/QSPR et réseaux de neurones	64 -
2.1.5. Méthodes basées sur la structure cristalline	67 -
2.1.6. Méthodes basées sur le taux de transfert d'énergie	68 -
2.1.7. Méthodes basées sur des propriétés électroniques	69 -
2.1.8. Modèles physico-chimiques	70 -
2.2. Sensibilité à une onde de choc	73 -
2.2.1. Méthodes basées sur la composition élémentaire et les paramètres de la structure moléculaire .	73 -
2.2.2. Méthodes basées sur l'énergie de dissociation de la plus faible liaison	75 -
2.2.3. Méthodes basées sur la structure cristalline	75 -
2.2.4. Méthodes basées sur le taux de transfert d'énergie	76 -
2.2.5. Méthodes basées sur l'énergie de résonance et les réactions homodesmiques et isodesmiques..	76 -
2.2.6. Méthodes basées sur des modèles physico-chimiques	77 -
2.3. Sensibilité à une décharge électrostatique.....	78 -
2.3.1. Méthodes basées sur les propriétés thermodynamiques.....	79 -
2.3.2. Méthodes basées sur la composition élémentaire et les paramètres de la structure moléculaire .	82 -
2.3.3. Méthodes basées sur les propriétés électroniques	83 -
2.3.4. Méthodes QSAR/QSPR et algorithmes génétiques	85 -
2.4. Sensibilité au stress thermique et stabilité thermique.....	86 -
2.4.1. Méthodes basées sur l'énergie de dissociation de la plus faible liaison	87 -
2.4.2. Méthodes basées sur la composition élémentaire et les paramètres de la structure moléculaire .	87 -
2.4.3. Méthodes QSAR/QSPR et algorithmes mathématiques	88 -
2.5. Sensibilité à la friction.....	90 -
3. Analyse critique et conclusions	92 -
4. Méthodes de calculs des propriétés susceptibles d'être mises en œuvre dans des corrélations	99 -
4.1. Méthodes semi-empiriques	99 -
4.1.1. La chimie quantique	99 -
4.1.1.1. Fondement de la chimie quantique et approximations	100 -
4.1.1.2. Méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.....	102 -
4.1.1.3. Choix de la méthode DFT-B3LYP/6-31G(d,p) pour l'étude des EMS.....	105 -
4.1.2. Mise en œuvre : logiciel Gaussian.....	107 -
4.1.2.1. Présentation du logiciel Gaussian.....	107 -

4.1.2.2.	La thermodynamique dans Gaussian.....	- 108 -
4.1.2.3.	Création et optimisation de la géométrie d'une molécule.....	- 109 -
4.1.2.4.	Calcul des enthalpies de formation et de décomposition	- 112 -
4.1.2.5.	Calcul des propriétés liées aux potentiels électrostatiques	- 118 -
4.1.2.6.	Calcul des enthalpies de changement d'états	- 125 -
4.1.2.7.	Calcul des enthalpies de formation en phase condensée	- 126 -
4.1.2.8.	Calcul de grandeurs thermodynamiques dépendant de la température	- 127 -
4.2.	Estimation de propriétés physico-chimiques par la méthode de Gani et al.....	- 129 -
5.	Etablissement de corrélations pour estimer la sensibilité des matériaux énergétiques soumis à divers stimuli.....	- 143 -
5.1.	Sensibilité à l'impact	- 143 -
5.1.1.	Création des sets de base et de validation	- 143 -
5.1.2.	Etablissement d'une corrélation générale	- 147 -
5.1.2.1.	Établissement de la corrélation	- 147 -
5.1.2.2.	Validation de la corrélation	- 154 -
5.1.3.	Etablissement de corrélations par zones de sensibilités	- 157 -
5.1.3.1.	Corrélations pour les composés « sensibles » (Z1, Z2 et Z3) et « insensibles » (Z4)	- 157 -
5.1.3.2.	Corrélations pour chaque zone de sensibilité	- 162 -
5.1.4.	Utilisation des corrélations à l'impact pour la prévision des $h_{50\%}$	- 165 -
5.2.	Sensibilité à une onde de choc	- 166 -
5.2.1.	Création des sets de base et de validation	- 166 -
5.2.2.	Etablissement des corrélations	- 167 -
5.3.	Sensibilité à une décharge électrostatique.....	- 170 -
5.3.1.	Création des sets de base et de validation.....	- 170 -
5.3.2.	Etablissement des corrélations	- 171 -
5.4.	Sensibilité au stress thermique.....	- 174 -
5.4.1.	Création des sets de base et de validation.....	- 174 -
5.4.2.	Etablissement des corrélations	- 175 -
5.5.	Sensibilité à la friction.....	- 179 -
5.5.1.	Création des sets de base et de validation.....	- 179 -
5.5.2.	Etablissement des corrélations	- 180 -
6.	Discussion	- 183 -
6.1.	Observations sur les résultats.....	- 183 -
6.2.	Incertitudes sur les données expérimentales	- 185 -
6.3.	Incertitudes sur les méthodes de calculs.....	- 188 -
6.3.1.	Incertitudes inhérentes aux méthodes semi-empiriques	- 189 -
6.3.2.	Incertitudes inhérentes aux méthodes d'additivité de groupements.....	- 190 -
CHAPITRE III :	- 197 -
MÉCANISMES DE DÉCOMPOSITION ET LIEN AVEC LA SENSIBILITÉ	- 197 -
1. Objectifs et démarches.....	- 197 -
2. CHEMKIN-Pro	- 134 -

2.1.	Les données thermodynamiques.....	- 135 -
2.1.1.	Principe.....	- 135 -
2.1.2.	Calcul des données thermodynamique au format NASA-Chemkin.....	- 136 -
2.2.	Le mécanisme cinétique	- 137 -
2.2.1.	Principe.....	- 137 -
2.2.2.	Estimation des constantes de vitesses	- 139 -
3.	Recherche et création de mécanismes cinétiques détaillés.....	- 198 -
3.1.	Mécanismes disponibles dans la littérature	- 198 -
3.2.	Créations de nouveaux mécanismes	- 199 -
3.2.1.	NG (Nitroglycérine ou Trinitrate de glycérol).....	- 200 -
3.2.2.	PETN (Tétranitrate de pentaérythritol)	- 202 -
3.2.3.	FOX-7 (DADNE ou 1,1-diamino-2,2-dinitroéthène).....	- 207 -
3.2.4.	NTO (3-nitro-1,2,4-triazole-5-one)	- 210 -
3.2.5.	CL-20 (HNIW ou Hexanitrohexaazaisowurtzitane)	- 214 -
3.2.6.	TNAZ (1,3,3-trinitroazetidine)	- 217 -
4.	Validation des mécanismes cinétiques détaillés (TNAZ, RDX, HMX, TNT, NG, PETN, NTO, CL-20).....	- 219 -
4.1.	Étude de Zhang et Bauer du TNAZ	- 219 -
4.2.	Étude de Brill et al.	- 222 -
4.2.1.	le RDX et le HMX	- 223 -
4.2.2.	le TNT	- 226 -
4.2.3.	la NG	- 227 -
4.2.4.	le PETN	- 227 -
4.2.5.	le NTO.....	- 228 -
4.2.6.	le CL-20.....	- 229 -
5.	Lien entre sensibilité à l'impact et délais d'auto-inflammation.....	- 231 -
	CONCLUSION.....	- 238 -
	RÉFÉRENCES	- 244 -
	ANNEXES.....	- 256 -
	Annexe I : Propriétés moléculaires des composés du set de base pour l'étude de la sensibilité à l'impact	- 256 -
	Annexe II : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des molécules du set de base pour l'étude de la sensibilité à l'impact	- 257 -
	Annexe III : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des molécules du set de base pour la sensibilité à l'impact	- 259 -

Annexe IV : Propriétés physico-chimiques des molécules du set de base pour l'étude de la sensibilité à l'impact	- 261 -
Annexe V : Comparaison des températures de fusion expérimentales et calculées par la méthode de Gani et al. pour les molécules du set de base pour l'impact.....	- 264 -
Annexe VI : Liste des molécules du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact avec leurs formules brut et leurs sensibilités	- 265 -
Annexe VII : Propriétés moléculaires des composés du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact	- 270 -
Annexe VIII : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact.....	- 273 -
Annexe IX : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des molécules du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact	- 278 -
Annexe X : Propriétés physico-chimiques des composés du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact	- 283 -
Annexe XI : Estimation de la sensibilité des composés du set de validation pour la sensibilité à l'impact. Résultats pour la corrélation générale, les corrélations « sensibles » (Z1, Z2 et Z3) et « insensibles » (Z4) et pour les corrélations par zones de sensibilités .	- 292 -
Annexe XII : Propriétés moléculaires des composés pour l'étude de la sensibilité à une onde de choc	- 295 -
Annexe XIII : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une onde de choc.....	- 296 -
Annexe XIV : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des composés pour l'étude de la sensibilité à une onde de choc	- 297 -
Annexe XV : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une onde de choc.....	- 298 -
Annexe XVI : Propriétés moléculaires des composés pour l'étude de la sensibilité à une décharge électrostatique	- 299 -
Annexe XVII : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une décharge électrostatique	- 300 -
Annexe XVIII : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des composés pour l'étude de la sensibilité à une décharge électrostatique	- 301 -

Annexe XIX : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une décharge électrostatique.....- 302 -

Annexe XX : Propriétés moléculaires des composés pour l'étude de la sensibilité au stress thermique- 303 -

Annexe XXI : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés pour l'étude de la sensibilité au stress thermique- 304 -

Annexe XXII : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des composés pour l'étude de la sensibilité au stress thermique- 305 -

Annexe XXIII : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité au stress thermique.....- 306 -

Annexe XXIV : Propriétés moléculaires des composés pour l'étude de la sensibilité à la friction.....- 308 -

Annexe XXV : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés pour l'étude de la sensibilité à la friction.....- 309 -

Annexe XXVI : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des composés pour l'étude de la sensibilité à la friction.....- 310 -

Annexe XXVII : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité à la friction- 311 -

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Objectifs de performance et de sensibilité pour la synthèse de nouveaux EMs. La recherche porte sur la synthèse de EMs simultanément performants et insensibles.....	27 -
Figure 2 : EMs communément utilisés.....	29 -
Figure 3 : CL-20 et NTO.....	29 -
Figure 4 : Démarche pour la synthèse de nouveaux matériaux énergétiques (Jacob 2014)	30 -
Figure 5 : Exemple de structure d'un propergol composite.....	38 -
Figure 6 : Stimuli d'intérêt pour la caractérisation des sensibilités des EMs.....	42 -
Figure 7 : Dispositif du mouton de choc (dispositif BFH10 (OZM-Research)).....	44 -
Figure 8 : Dispositif « small scale gap test ».....	46 -
Figure 9 : Dispositif petite échelle pour la détermination de la sensibilité à une décharge électrostatique (dispositif ESD 2008A (OZM-Research)).....	47 -
Figure 10 : Principe de fonctionnement d'une DSC.....	48 -
Figure 11 : Principe de fonctionnement d'une ATD.....	49 -
Figure 12 : Principe de fonctionnement d'une ATG.....	49 -
Figure 13 : Dispositif pour la détermination de la sensibilité à la friction (Dispositif FSKM 50-20K (OZM-Research)).....	50 -
Figure 14 : Potentiel électrostatique du 2,4,6-trinitropyridine sur la surface d'isodensité égale à $10^{-3} \text{ e.bohr}^{-3}$ (Poltzer and Murray 2014).....	62 -
Figure 15 : Conversion de la géométrie du TNT sur Gaussview en coordonnées cartésiennes.-	110 -
Figure 16 : Fichier d'entrée pour l'optimisation de géométrie du TNT.....	111 -
Figure 17 : Informations sur les énergies de la molécule dans le fichier de sortie du TNT-	112 -
Figure 18 : Cycle de Hess du méthane CH_4	113 -
Figure 19 : Fichier d'entrée pour le calcul de la densité électronique et du potentiel électrostatique du TNT.....	119 -
Figure 20 : Premières lignes du fichier de sortie des résultats de potentiels électrostatiques du TNT.....	120 -
Figure 21 : Potentiels électrostatiques du TNT sur la surface d'isodensité de $0,001 \text{ e.bohr}^{-3}$	121 -
Figure 22 : Intersection de la maille M et de la surface S donnant un hexagone.....	122 -
Figure 23 : Séparation des zones à potentiels positifs et négatifs.....	122 -
Figure 24 : Paramètres thermodynamiques du système à 298 K.....	127 -

Figure 25 : Fichier d'entrée pour le calcul des fréquences de vibration de 300 K à 5000 K.....	- 128 -
Figure 26 : Attribution des groupements pour le TNT avec la méthode de Gani et al. (Hukkerikar, Sarup et al. 2012).....	- 131 -
Figure 27 : Benzotrifuroxane (BTF)	- 148 -
Figure 28 : Qualité de la prévision de la sensibilité à l'impact pour le set de base (unité : cm).-	153 -
Figure 29 : Qualité de la prévision de la sensibilité à l'impact pour le set de validation (unité : cm).....	- 156 -
Figure 30 : Qualité de la prévision de la sensibilité à l'impact pour le set de base avec les corrélations pour les zones « sensibles » (Z1, Z2 et Z3) et « insensibles » (Z4) (unité : cm).....	- 159 -
Figure 31 : Qualité de la prévision de la sensibilité à l'impact pour le set de validation avec les corrélations pour les zones « sensibles » (Z1, Z2 et Z3) et « insensibles » (Z4) (unité : cm).....	- 161 -
Figure 32 : Qualité de la prévision de la sensibilité à l'impact pour le set de base avec les corrélations pour chaque zone de sensibilité (unité : cm)	- 164 -
Figure 33 : Qualité de la prévision de la sensibilité à l'impact pour le set de validation avec les corrélations pour chaque zone de sensibilité (unité : cm)	- 165 -
Figure 34 : Qualité de la prévision de la sensibilité à une onde de choc pour les sets de base et de validation (unité : kbar)	- 170 -
Figure 35 : Qualité de la prévision de la sensibilité à une décharge électrostatique pour les sets de base et de validation (unité : mJ).....	- 173 -
Figure 36 : Qualité de la prévision de la sensibilité au stress thermique pour les sets de base et de validation	- 179 -
Figure 37 : Qualité de la prévision de la sensibilité à la friction pour les sets de base et de validation (unité : N)	- 183 -
Figure 38 : Équilibre entre formes mésomères du 1-picryl-4,6-dinitrobenzotriazole expliquant la plus grande stabilité à l'impact de ce composé par rapport à la même molécule dépourvu de groupements NO ₂ (Mathieu and Alaïme 2015).....	- 186 -
Figure 39 : Influence de l'effet mésomère sur la sensibilité des isomères 1-picryl-1,2,3-triazole (h50%= 10 cm) et 2-picryl-1,2,3-triazole (h50%= 200 cm)	- 187 -
Figure 40 : Prise en compte de l'incertitude moyenne absolue sur la température de fusion pour la corrélation générale de la sensibilité à l'impact (unité : cm)	- 191 -
Figure 41 : Prise en compte de l'incertitude moyenne absolue sur la température de fusion pour la corrélation de la sensibilité au stress thermique (unité : K).....	- 192 -

Figure 42 : Prise en compte de l'incertitude moyenne absolue sur la température d'ébullition pour la corrélation de la sensibilité à une onde de choc (unité : kbar).....	- 193 -
Figure 43 : Fonctionnement de CHEMKIN pour la modélisation du comportement d'un système clos homogène + hypothèses (adiabaticité ou non).....	- 135 -
Figure 44 : Données thermodynamique du TNT au format NASA-Chemkin.....	- 136 -
Figure 45 : Fichier d'entrée pour la conversion des données thermodynamiques au format NASA-Chemkin.....	- 137 -
Figure 46 : Structure d'un mécanisme cinétique en prenant l'exemple du NTO.....	- 138 -
Figure 47 : Illustrations de la méthode de Senkan.....	- 141 -
Figure 48 : Concentration de NO ₂ en fonction du temps pour l'étude en tube à choc du TNAZ dilué dans l'argon.....	- 221 -
Figure 49 : Modélisation de la pyrolyse du RDX dans l'argon à 350 °C pour une pression de 0,5 MPa avec le mécanisme de Beckstead et al.....	- 224 -
Figure 50 : Modélisation de la pyrolyse du RDX dans l'argon à 350 °C pour une pression de 0,5 MPa avec le mécanisme de Chakraborty et al.....	- 224 -
Figure 51 : Modélisation de la pyrolyse du HMX dans l'argon à 350 °C pour une pression de 0,1 MPa avec le mécanisme de Beckstead et al.....	- 225 -
Figure 52 : Modélisation de la pyrolyse du HMX dans l'argon à 350 °C pour une pression de 0,1 MPa avec le mécanisme de Chakraborty et al.....	- 225 -
Figure 53 : Modélisation de la pyrolyse de la NG dans l'argon à 350 °C pour une pression de 0,5 MPa.....	- 227 -
Figure 54 : Modélisation de la pyrolyse du PETN dans l'argon à 350 °C pour une pression de 0,1 MPa.....	- 228 -
Figure 55 : Modélisation de la pyrolyse du NTO dans l'argon à 500 °C pour une pression de 2.1 MPa.....	- 229 -
Figure 56 : Modélisation de la pyrolyse du CL-20 dans l'argon à 330 °C pour une pression de 1 atm.....	- 230 -
Figure 57 : Evolution de la pression en fonction du temps lors de l'impact d'un mouton de choc d'une hauteur initiale de 1 mètre sur un échantillon de 25 mg de HNS (Mohan and Field 1984).....	- 232 -
Figure 58 : Détermination du délai d'auto-inflammation du TNAZ à T= 600K et P= 760 MPa-	233 -
Figure 59 : Logarithme népérien du délai d'auto-inflammation en fonction de l'inverse de la température pour la NG, le RDX, le HMX, le TNAZ, le TNT et le NTO. La pression initiale est de 760 MPa.....	- 234 -

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Récapitulatif succinct des avantages et inconvénients des méthodes utilisées pour estimer les différents types de sensibilités des matériaux énergétiques.....	- 97 -
Tableau 2 : Comparaison des temps de calcul et de la performance de différentes méthodes de chimie quantique	- 106 -
Tableau 3 : Coefficients c_i pour la méthode Explo	- 115 -
Tableau 4 : Groupements utilisés pour le TNT avec la méthode de Gani et al. (Hukkerikar, Sarup et al. 2012)	- 131 -
Tableau 5 : Calculs des propriétés physico-chimiques du TNT par la méthode de Gani et al. (Hukkerikar, Sarup et al. 2012).....	- 133 -
Tableau 6 : Création de la base de données pour l'établissement de corrélations (ou set de base) pour la prévision de sensibilité à l'impact	- 144 -
Tableau 7 : Molécules composant le set de base pour la sensibilité à l'impact	- 146 -
Tableau 8 : Propriétés utilisées pour établir les corrélations pour la sensibilité à l'impact. Les numéros correspondent aux molécules du tableau 7.....	- 149 -
Tableau 9 : Prévision de la sensibilité à l'impact pour le set de base	- 151 -
Tableau 10 : Résultats de validation pour la corrélation générale pour l'impact. Les annexes VI à XI accompagnent ce tableau	- 155 -
Tableau 11 : Qualité de la prévision de la sensibilité à l'impact pour le set de base avec les corrélations pour les zones « sensibles » (Z1, Z2 et Z3) et « insensibles » (Z4)	- 158 -
Tableau 12 : Résultats de validation pour différentes corrélations pour la sensibilité à l'impact	- 160 -
Tableau 13 : Prévision de la sensibilité à l'impact pour le set de base avec les corrélations pour chaque zone de sensibilité.....	- 163 -
Tableau 14 : Utilisation successive des corrélations à l'impact pour la prévision de la classification en zones	- 166 -
Tableau 15 : Molécules composant les sets de base et de validation pour le choc	- 167 -
Tableau 16 : Propriétés utilisées pour établir les corrélations au choc	- 168 -
Tableau 17 : Prévision de la sensibilité au choc pour les sets de base et de validation	- 169 -
Tableau 18 : Molécules composant les sets de base et de validation pour la sensibilité à une décharge électrostatique	- 171 -
Tableau 19 : Propriétés utilisées pour établir la corrélation pour la sensibilité à une décharge électrostatique.....	- 172 -
Tableau 20 : Prévision de la sensibilité à une décharge électrostatique pour les sets de base et de validation	- 173 -

Tableau 21 : Molécules composant les sets de base et de validation pour la sensibilité au stress thermique.....	- 175 -
Tableau 22 : Propriétés utilisées pour estimer la sensibilité au stress thermique.....	- 177 -
Tableau 23 : Prévision de la sensibilité au stress thermique pour les sets de base et de validation.....	- 178 -
Tableau 24 : Molécules composant les sets de base et de validation pour la sensibilité à la friction.....	- 180 -
Tableau 25 : Propriétés utilisées pour estimer la sensibilité à la friction.....	- 181 -
Tableau 26 : Prévision de la sensibilité à la friction pour les sets de base et de validation-	182 -
Tableau 27 : Récapitulatif des propriétés utilisées dans les corrélations présentées.....	- 184 -
Tableau 28 : Estimation de constantes de vitesse selon la méthode de Senkan.....	- 140 -
Tableau 29 : Espèces introduites dans le sous-mécanisme de décomposition de la NG ..	- 201 -
Tableau 30 : Espèces introduites dans le sous-mécanisme de décomposition du PETN..	- 205 -
Tableau 31 : Espèces introduites dans le sous-mécanisme de décomposition du FOX-7.	- 209 -
Tableau 32 : Espèces introduites dans le sous-mécanisme de décomposition du NTO....	- 212 -
Tableau 33 : Espèces introduites dans le sous-mécanisme de décomposition du CL-20 .	- 216 -
Tableau 34 : Espèces introduites dans le sous-mécanisme du TNAZ.....	- 218 -
Tableau 35 : Délais d'auto-inflammation exprimés en seconde pour la NG, le RDX, le HMX, le TNAZ, le NTO et le TNT à une pression de 760 MPa pour des températures de 500 K à 1000 K pour une simulation sur 20 secondes.....	- 234 -
Tableau 36 : Propriétés moléculaires des composés du set de base pour l'étude de la sensibilité à l'impact.....	- 256 -
Tableau 37 : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des molécules du set de base pour l'étude de la sensibilité à l'impact.....	- 258 -
Tableau 38 : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des molécules du set de base pour l'étude de la sensibilité à l'impact.....	- 260 -
Tableau 39 : Propriétés physico-chimiques des composés du set de base pour l'étude de la sensibilité à l'impact – Partie 1.....	- 262 -
Tableau 40 : Propriétés physico-chimiques des composés du set de base pour l'étude de la sensibilité à l'impact – Partie 2.....	- 263 -
Tableau 41 : Comparaison des températures de fusion expérimentales et calculées par la méthode de Gani et al. pour les molécules du set de base pour l'impact.....	- 264 -
Tableau 42 : Liste des molécules du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact avec leurs formules brutes et leurs sensibilités.....	- 269 -

Tableau 43 : Propriétés moléculaires pour les molécules du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact.....	- 272 -
Tableau 44 : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact.....	- 277 -
Tableau 45 : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des molécules du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact	- 282 -
Tableau 46 : Propriétés physico-chimiques des composés du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact – Partie 1	- 287 -
Tableau 47 : Propriétés physico-chimiques des composés du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact – Partie 2	- 291 -
Tableau 48 : Estimation de la sensibilité des composés du set de validation pour la sensibilité à l'impact à l'aide des différentes corrélations établies	- 294 -
Tableau 49 : Propriétés moléculaires des composés pour l'étude de la sensibilité à une onde de choc	- 295 -
Tableau 50 : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une onde de choc	- 296 -
Tableau 51 : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des composés pour l'étude de la sensibilité à une onde de choc	- 297 -
Tableau 52 : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une onde de choc – Partie 1	- 298 -
Tableau 53 : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une onde de choc – Partie 2	- 298 -
Tableau 54 : Propriétés moléculaires des composés pour l'étude de la sensibilité à une décharge électrostatique	- 299 -
Tableau 55 : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une décharge électrostatique	- 300 -
Tableau 56 : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des composés pour l'étude de la sensibilité à une décharge électrostatique.....	- 301 -
Tableau 57 : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une décharge électrostatique – Partie 1	- 302 -
Tableau 58 : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une décharge électrostatique – Partie 2.....	- 302 -
Tableau 59 : Propriétés moléculaires des composés pour l'étude de la sensibilité au stress thermique.....	- 303 -
Tableau 60 : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés pour l'étude de la sensibilité au stress thermique.....	- 304 -

Tableau 61 : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des composés pour l'étude de la sensibilité au stress thermique - 305 -

Tableau 62 : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité au stress thermique – Partie 1 - 306 -

Tableau 63 : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité au stress thermique – Partie 2 - 307 -

Tableau 64 : Propriétés moléculaires des composés pour l'étude de la sensibilité à la friction . - 308 -

Tableau 65 : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés pour l'étude de la sensibilité à la friction - 309 -

Tableau 66 : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des composés pour l'étude de la sensibilité à la friction - 310 -

Tableau 67 : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité à la friction - Partie 1 - 311 -

Tableau 68 : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité à la friction - Partie 2 - 311 -

NOMENCLATURE

Abréviations :

- EM : matériau énergétique, « Energetic Material »
- EMs : matériaux énergétiques, « Energetic Materials »
- IS : impulsion spécifique
- T_D : température de décomposition
- OB_{100} : balance en oxygène
- $h_{50\%}$ ou h_{50} : sensibilité à l'impact, hauteur à laquelle un EM se décompose avec une probabilité de 50%
- ISI : indice de sensibilité à l'impact
- $P_{X\%TMD}$ ou $P_{X\%}$: sensibilité à une onde de choc, pression permettant d'initier la décomposition, sous l'effet d'une onde de choc, d'un EM comprimé à X% de sa densité maximale théorique (TMD)
- TMD : densité maximale théorique, « Theoretical Maximal Density »
- $G_{50\%}$: sensibilité à une onde de choc, épaisseur de vide entre le EM testé et le EM utilisé pour créer l'onde de choc donnant une probabilité d'inflammation de 50%
- PMMA : polyméthacrylate de méthyle
- E_{ES} : sensibilité à une décharge électrostatique, énergie de la décharge électrostatique nécessaire à l'initiation d'un EM
- DCS : calorimétrie différentielle à balayage, « Differential Scanning Calorimetry »
- ATD : analyse thermique différentielle
- ATG : analyse thermo-gravimétrique
- Z1, Z2, Z3 et Z4 : zone 1, zone 2, zone 3 et zone 4
- CHNO : composés organiques composés d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote
- BDE : énergie de dissociation de la plus faible liaison, « Bond Dissociation Energy »
- HOMO : orbitale moléculaire la plus haute occupée, « highest occupied molecular orbital »
- LUMO : orbitale moléculaire la plus basse inoccupée, « lowest unoccupied molecular orbital »
- QSAR : « Quantitative Structure Activity Relationship »
- QSPR : « Quantitative Structure Property Relationship »

- HF
- DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité, « Density Functional Theory»
- ISF : sensibilité à la friction
- MP : « Moller-Plesset »
- G2, G4 : Gaussian-2, Gaussian-4
- B3LYP : « Becke 3 Lee Yang Parr »
- Input : Fichier d'entrée
- Output : Fichier de sortie
- Zone/Total : nombre de composés en zones sur le nombre total de composés
- Zone+/Total : nombre de composés en zones élargies sur le nombre total de composés
- CAL : calculé
- EXP : expérimental
- GRI : « Gas Research Institute »
- JANAF : « Joint Army-Navy-Air Force»
- NIST : « National Institute of Standards and Technology»

Matériaux énergétiques communément mis en oeuvre :

- HMX : octogène, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane
- TATB : 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzène
- NG : nitroglycérine, ester trinitrique du glycérol, 1,2,3-tris-nitrooxy-propane
- PETN : tétranitrate de pentaérythritol
- TNT : 1-méthyl-2,4,6-trinitrobenzène
- RDX : hexogène, 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane
- CL-20 : HNIW, hexanitrohexaazaisowurtzitane
- NTO : 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one
- GAP : « glycidyl azide polymer »
- PBXs : explosifs en poudres polymérisés
- TNAZ : 1,3,3-trinitroazétidine
- BCHMX : cis-1,3,4,6-tétranitrooctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole
- DIPAM : diaminohexanitrobiphényle
- FOX-7 : DADNE, DADE, 1,1-diamino-2,2-dinitroéthène

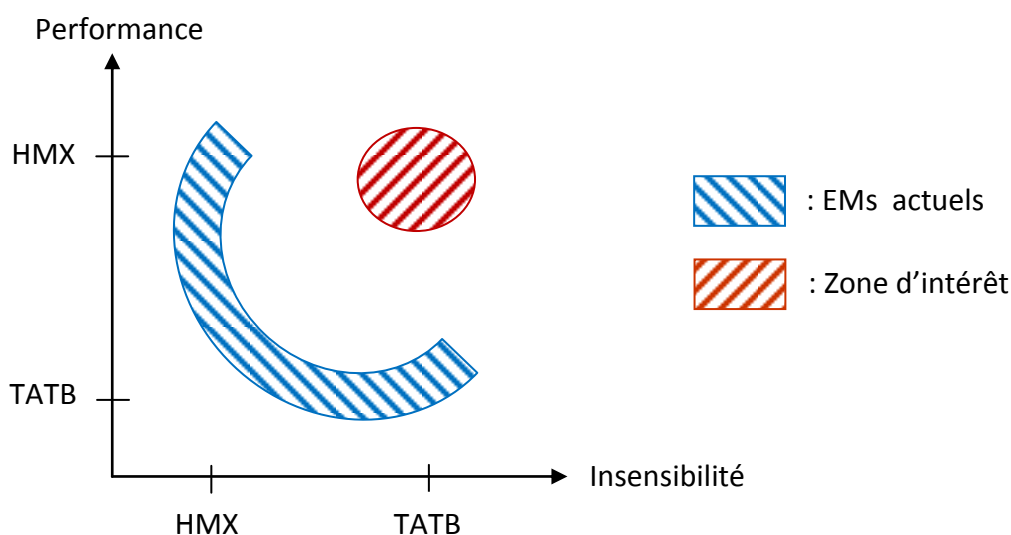
- HNS : hexanitrostilbène,
- Tetryl : 1-methylnitramino-2,4,6-trinitrobenzene

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans les activités de SAFRAN Herakles sur la recherche de matériaux énergétiques purs.

Le terme « Matériaux énergétiques » (EMs) a remplacé depuis une trentaine d'années l'appellation traditionnelle de « poudres, explosifs et propergols solides à usage civil et militaire ». Ce changement n'est pas anodin et reflète la prise en compte récente de l'importance des aspects « matériaux » dans la conception et l'emploi de EMs. Les EMs sont définis comme des produits qui, sous l'effet de sollicitations diverses, sont susceptibles de se décomposer brutalement avec un dégagement important de gaz à température élevée. Les domaines d'applications des EMs sont civil(s) ou militaire(s) pour la fabrication d'armes ou encore la propulsion.

Depuis l'essor des EMs à la suite de la seconde guerre mondiale, de nombreux scientifiques cherchent à élaborer de nouvelles molécules ayant un potentiel énergétique de plus en plus grand. La performance d'un EM fait référence à sa capacité à accomplir sa mission, on parle d'effets utiles. Les performances détoniques (célérité et pression de détonation) et propulsives (volumique et impulsion spécifique (défini partie 1.4.2.)) sont généralement recherchées. À côté de cela, le contrôle et la maîtrise de tels composés nécessitent une bonne connaissance de leurs propriétés, notamment la sensibilité. Elle se définit comme la propension qu'à un EM à se décomposer sous l'effet d'une sollicitation extérieure, volontaire ou non. Les termes de performance et de sensibilité sont donc les points cruciaux des EMs. Ces deux objectifs contradictoires illustrent tout l'intérêt des études qui



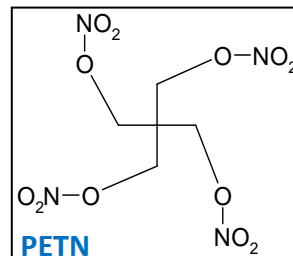
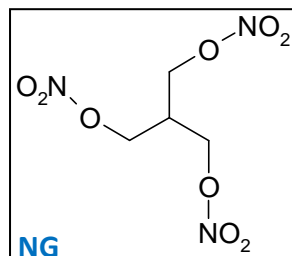
portent sur la confection de nouveaux EMs. Deux EMs actuellement utilisés que sont le HMX (haute performance, haute sensibilité) et le TATB (faible performance, faible sensibilité) illustrent cette problématique (voir la Figure 1). La stabilité dans le temps est un troisième point à considérer pour la recherche de nouveaux EMs.

L'enjeu majeur est de développer des EMs liant performance et insensibilité. La performance de ce type de composé est évaluée en fonction de plusieurs propriétés. La densité est un paramètre fondamental puisque plus la densité est élevée, plus le travail fourni par les produits de détonation est important. Un bon EM doit avoir une densité supérieure à 1,6. Ensuite, l'enthalpie de formation est un autre paramètre majeur, plus elle est élevée et positive, plus l'énergie libérée sera importante. La vitesse et la pression de détonation sont aussi des indicateurs de performance. La chaleur d'explosion, qui correspond à l'énergie libérée par la réaction chimique, doit être la plus élevée en valeur absolue et la plus négative.

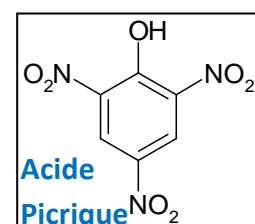
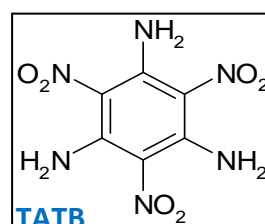
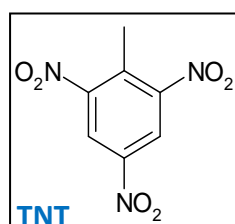
Outre une bonne performance, la sensibilité est un paramètre important pour l'obtention et l'utilisation des EMs. La décomposition de ces composés doit se faire de façon contrôlée. La sécurité et le respect de l'environnement sont pris en compte. La sensibilité correspond au comportement d'un EM face aux agressions de diverses natures : un impact, une onde de choc, une friction, une décharge électrostatique ou encore un stress thermique. Ce manuscrit est consacré à la sensibilité des EMs.

Les EMs actuels sont présentés sur la figure ci-dessous. Les plus communément utilisés sont les esters nitriques avec la nitroglycérine (NG) ou le PETN, les nitroaromatiques comme le TNT, le TETRYL, l'acide picrique ou encore le TATB, et les nitramines tels que le RDX et le HMX.

Esters nitriques :



Nitroaromatiques :



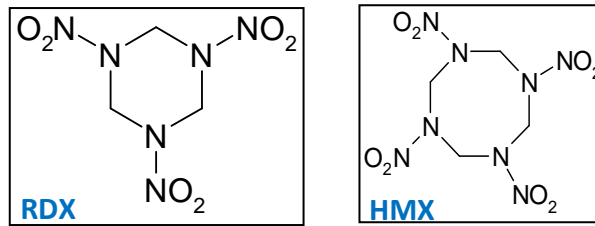
Nitramines :

Figure 2 : EMs communément utilisés

Comme il a été évoqué auparavant sur la figure 1 avec les exemples du HMX et du TATB, ces composés ne remplissent pas les deux conditions simultanées de performance et de sensibilité. Ces composés sont en conséquence souvent utilisés dans des formulations pour combler ce manque. La tendance actuelle est donc de chercher de nouvelles molécules de structures différentes. Il y a une dizaine d'années, le CL-20 a été synthétisé. C'est l'explosif utilisé le plus puissant mais ayant une sensibilité encore trop importante même si sa structure de type « cage » polyazotés permet une bonne stabilité du composé. Dans le but d'obtenir des EMs performants et insensibles, les composés aromatiques fortement azotés et fonctionnalisés par des groupes NO₂ sont en plein essor. Ils ont une forte densité, une enthalpie de formation élevée et sont stables. Les recherches actuelles sont basées sur les pyrazoles, les furazanes, les imidazoles ou encore les triazoles. Le NTO présenté sur la figure 3, de la famille chimique des 1,2,4-triazoles, est un exemple de nouvel EM intéressant.

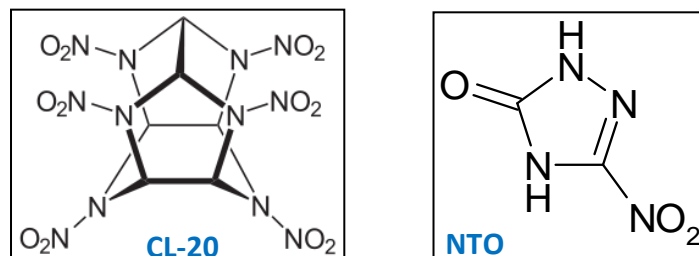


Figure 3 : CL-20 et NTO

Les étapes à suivre pour le développement de nouveaux matériaux énergétiques sont répertoriées sur la figure 4 :

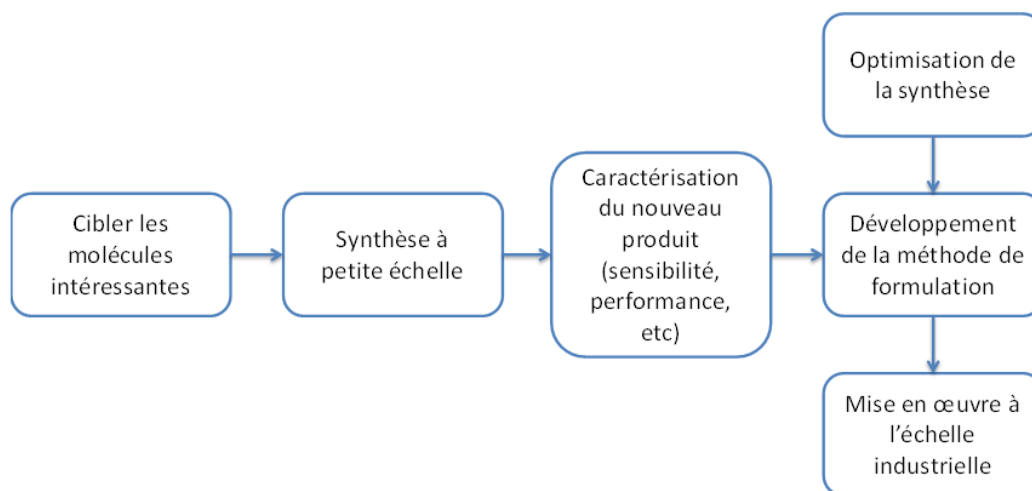


Figure 4 : Démarche pour la synthèse de nouveaux matériaux énergétiques (Jacob 2014)

La première étape consiste à cibler les molécules intéressantes en termes de performance énergétique. Si la molécule remplit cette condition, la sensibilité et l'aptitude à respecter l'environnement seront évaluées. Les nitroaromatiques et les nitramines sont synthétisés à grande échelle puisqu'ils respectent ces conditions (le TNT et le RDX par exemple). Actuellement, les familles des dérivés nitrés de pyrazoles, d'imidazoles et de triazoles font l'objet de recherches puisqu'elles offrent une structure dont les propriétés sont modulables (substitution de groupements fonctionnels). Le taux d'azote élevé, du fait de sa présence dans le cycle, permet d'obtenir une grande enthalpie de formation. La structure de base est ensuite substituée avec des groupements énergétiques tels que NO_2 , NH_2 et N_3 .

Dans un second temps, les molécules ciblées sont synthétisées à petite échelle dans un laboratoire. Une sélection se fait suivant la faisabilité ou non de la synthèse des produits. Ensuite, les produits obtenus sont caractérisés. Les composés sont soumis à des tests expérimentaux de performance, de sensibilité et de respect de l'environnement. Un produit commercialisable doit avoir une densité supérieure à 1,6 et une enthalpie standard de formation à 298,15 K comprise entre 10 et 40 kcal.mol^{-1} .

Les produits sont utilisables dans différentes compositions énergétiques de propergols ou d'explosifs. Des méthodes de formulations sont alors développées. Enfin, toutes ces étapes sont mises en œuvre à l'échelle industrielle. Au fur et à mesure des avancées sur le développement des techniques de synthèse, une optimisation de la synthèse des produits peut se faire afin de limiter le nombre d'étapes et ainsi réduire les coûts de production.

La finalité de ce travail est d'estimer la sensibilité des EMs par des méthodes prédictives, notamment semi-empiriques. Cela permettra d'éviter la synthèse et la

caractérisation de composés trop sensibles non utilisables au final, mais également de favoriser un gain de temps et de coût en se focalisant sur l'étude des composés peu sensibles. Une première sélection pourra se faire en soumettant les molécules ciblées aux méthodes prédictives. Les avantages des méthodes empiriques et semi-empiriques sont multiples :

- Eviter les risques liés à la manipulation de EMs
- Eviter partiellement les coûts générés par les études expérimentales
- Générer des gains de temps par rapport aux manipulations grâce à des moyens numériques de plus en plus poussés.
- Permettre la prise en compte d'une gamme plus étendue de composés
- Permettre le travail sur des molécules jamais synthétisées

L'établissement des méthodes empiriques et semi-empiriques peut profiter de l'essor de la chimie quantique qui permet d'entreprendre des calculs précis sur des édifices moléculaires complexes. De plus, il y a un besoin pour le calcul de données thermodynamiques de radicaux et de molécules intervenant dans les processus de combustion. L'étude expérimentale est difficile à mettre en œuvre sur des composés ayant une durée de vie limitée. Cela aide à l'optimisation du processus de combustion dans les moteurs ou autres dispositifs pour obtenir le meilleur rendement et la plus faible formation de polluants. L'optimisation nécessite la connaissance des mécanismes cinétiques détaillés de combustion des EMs qui sont à ce jour peu connus par manque de données thermodynamiques et cinétiques.

Une deuxième partie de ce travail s'intéresse aux liens qui peuvent être faits, ou pas, entre la sensibilité à l'impact et la cinétique chimique. À côté des équations empiriques, d'autres outils doivent être développés. L'approche de la cinétique chimique détaillée, largement mise en œuvre pour les carburants et combustibles gazeux, doit aussi être intéressante pour les EMs puisque des réactions en phase gazeuse interviennent lors de leurs combustions ou plus largement, de leurs réactivités.

Chapitre I :

MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUES ET SENSIBILITÉS

1. Les matériaux énergétiques (EMs)

1.1. *Bref historique sur les matériaux énergétiques*

Les matériaux énergétiques ont une très longue histoire mais sont assez souvent mal connus. La dénomination matériaux énergétiques date d'une vingtaine d'années et remplace l'ancienne appellation « poudres, explosifs et propergols solides à usages civil et militaire ».

Il est admis que les chinois ont inventé la poudre noire au 1^{er} siècle avant J.C. Ce matériau se présente sous forme de particules fines de faible granulométrie et est utilisé comme agent propulsif de fusées d'artifice. Sa formulation consiste en l'ajout de 75% de salpêtre à 12,5% de soufre et à 12,5% de charbon de bois.

Du 19^{ème} siècle au milieu du 20^{ème}, l'essor de la chimie conduit à la synthèse de nouvelles substances. Pour les EMs, les découvertes sont souvent basées sur la réaction de nitration. La nitration de la glycérine faite par Sorberot en 1847 permet l'obtention de la nitroglycérine (NG). La gélatinisation de la nitrocellulose par Paul Vieille permettait d'obtenir des poudres dite « sans fumée », à simple base ou poudre B. À la même époque, Alfred Nobel réalisa lui aussi la gélatinisation de la nitrocellulose par un plastifiant et a obtenu une poudre à double base sans solvant dite poudre SD. Des poudres simple, double ou triple base existent de nos jours. On désigne par « base » les principaux constituants chimiques des poudres (GFC 2004):

- simple base : contient essentiellement une base énergétique : la nitrocellulose
- double base : contient essentiellement deux bases énergétiques : la nitrocellulose + plastifiant (énergétique ou non) tel que la NG (pour gélatiniser la formulation)
- triple base : contient essentiellement trois bases énergétiques nitrocellulose + plastifiant (énergétique ou non) + charge énergétique comme la nitroguanidine (apport énergétique supplémentaire)

La gélatinisation consiste à transformer la nitrocellulose fibreuse en un matériau dense et non poreux ayant l'aspect de la cellulose et pouvant prendre une géométrie parfaitement définie pour maîtriser la combustion. Les poudres B et SD sont encore utilisées de nos jours.

En 1884, Alfred Nobel a fait absorber de la NG par de la terre infusoire. Cette technique est dite de « flegmatisation » et permet de rendre la NG beaucoup moins sensible aux agressions mécaniques. Cette NG flegmatisée est connue sous le nom de dynamite et est utilisée comme explosif de carrière.

La période précédant la première guerre mondiale a vu la naissance des explosifs modernes tels que le TNT (nitration du toluène) et l'acide picrique (dont la matière première est facile d'accès à partir de la distillation de la houille). Ce dernier explosif a été l'explosif français le plus utilisé lors de la première guerre mondiale. Quelques années plus tard, la famille des nitramines a fait son apparition avec notamment l'hexogène (RDX) et l'octogène (HMX).

À la fin de la seconde guerre mondiale, pendant la guerre froide, la propulsion par moteur fusées à propergols solides a connu un essor considérable. Le propergol est constitué d'un ou plusieurs ergols, séparés ou réunis, apte à fournir l'énergie nécessaire à la propulsion (GFC 2004). Les propergols composites, la classe de propergols la plus utilisée de nos jours, ont alors vu le jour. Ceux-ci consistent en un mélange intime d'un liant plastique souvent combustible et de charges solides pulvérulentes. Ils sont particulièrement employés dans les moteurs des missiles tactiques et stratégiques.

L'après-guerre froide a ensuite apporté son lot de nouvelles exigences. Non seulement la performance était toujours recherchée, mais il était aussi important d'accentuer la protection contre des effets indésirables des EMs. Les agressions redoutées sont par exemple la chute, l'échauffement par incendie, l'impact par balles ou la détonation par influence. Cette préoccupation a conduit la France au concept MURAT (MUnitions à Risques ATténués). Ainsi la synthèse de nouveaux EMs peu sensibles tels que le Triamino-Trinitro-Benzène (TATB) ou l'Hexanitro-Hexaza-Isowurtzitane (CL-20).

1.2. Définitions et généralités

Par définition, un matériau énergétique est un produit qui, sous l'effet de sollicitations diverses, est susceptible de se décomposer brutalement avec un dégagement important de gaz à température élevée. Les matériaux énergétiques sont des matériaux, le plus souvent solides, basés sur des molécules ou des formulations dont l'enthalpie de formation est aussi élevée que possible. De ce fait, ces matériaux sont capables de restituer à la demande et de façon maîtrisée, l'énergie chimique emmagasinée dans les édifices moléculaires qui les composent.

La restitution d'énergie se produit grâce à différents mécanismes tels que l'oxydoréduction intramoléculaire, l'oxydoréduction entre molécules voisines ou par décomposition rapide avec production d'un grand volume de gaz. Les produits de décomposition sont des molécules simples, légères et très stables avec une enthalpie de formation très négative, permettant de récupérer un maximum d'énergie stockée dans le matériau. La restitution de l'énergie peut avoir lieu grâce à différents mécanismes de combustion tels que la déflagration ou la détonation qui se distinguent d'après la vitesse de propagation de la zone en combustion. La déflagration est un mode de propagation autonome subsonique de la réaction dans un milieu combustible grâce à son couplage avec les mécanismes de transport de chaleur et de matière. Tandis que la détonation est une propagation plus ou moins autonome d'une zone de combustion couplée à un complexe d'ondes de choc qui la précède, se faisant avec une vitesse supérieure à la célérité du son par rapport au milieu réactif (GFC 2004). Les EMs sont généralement solides mais il est possible de les trouver sous forme liquide, gélifiée ou pulvérulente. Un EM ne nécessite pas l'apport d'oxygène externe puisque qu'il contient les molécules ou groupements nécessaires. Ils sont donc utilisés dans les zones dépourvues d'oxygène (espace) ou dans le cas où une grande puissance est nécessaire pour obtenir des effets mécaniques intenses.

Les EMs trouvent des applications dans différents domaines comme :

- la défense : têtes militaires et charges explosives, poudres pour armes à tubes, etc
- le génie civil : propulsions tactique, stratégique et spatiale
- l'automobile : générateur de gaz (airbags)

Ces matériaux ont des propriétés spécifiques liées à leur formulation.

1.3. Formulation des matériaux énergétiques

Un EM doit être capable de se décomposer sans apport d'oxygène extérieur. Il est souvent le mélange d'un oxydant et d'un réducteur. Mais il est plus intéressant d'avoir l'oxydant et le réducteur présents sur la même molécule pour rendre la décomposition plus aisée : la chaîne carbonée fait office de réducteur et les groupements spécifiques tels que NO_2 ou NO_3 ont le rôle d'oxydant. La tendance actuelle est de remplacer les atomes de carbone par des atomes d'azote dans le but d'augmenter l'énergie contenue dans la molécule.

Ainsi que précisé précédemment, la performance n'est pas la seule propriété recherchée, la sûreté d'emploi est aussi un paramètre fondamental. Ainsi, les explosifs sont

souvent des molécules aromatiques, ou tout du moins conjuguées, ce qui permet d'obtenir la stabilité souhaitée. L'ajout de groupements amines peut aussi augmenter cette stabilité, le TATB (voir figure 2) contenant trois de ces groupements est l'explosif le plus stable thermiquement. De plus, les cycles triazoles ou tétrazoles, eux aussi conjugués, augmentent considérablement la stabilité.

Selon les applications désirées, la formulation sera différente, ce qui permet d'obtenir des composés que l'on peut classer en différentes familles.

1.4. Familles de composés

De nos jours, les EMs regroupent les explosifs, les propergols, les compositions pyrotechniques et les poudres. La différence majeure permettant de classer les EMs est leur comportement à l'amorçage.

La décomposition d'un matériau énergétique peut se faire de trois manières différentes : la combustion, la déflagration ou la détonation (Mathieu and Beaucamp 2004).

La combustion est plus ou moins rapide avec une production de produits gazeux, solides ou fondus. Une zone de réaction se propage à une vitesse de quelques millimètres à quelques mètres par seconde. La combustion est seulement observée pour des mélanges d'explosifs.

La déflagration est une combustion rapide à vitesse de propagation variant de quelques mètres par seconde à des centaines de mètres par seconde mais à vitesse inférieure à celle du son dans le matériau. La montée en pression dans le milieu environnant est progressive en fonction du temps.

La détonation quant à elle se propage à une vitesse supérieure à celle du son. La surpression maximale est atteinte instantanément. Elle est obtenue après initiation de la décomposition si l'apport d'énergie est suffisant pour entraîner l'apparition d'une onde de choc ou bien par transition déflagration-détonation. Ce phénomène a lieu dans un milieu confiné lorsque les produits gazeux engendrent une augmentation de la pression au niveau de la zone de réaction. La vitesse de décomposition augmente alors jusqu'à dépasser la vitesse du son entraînant l'apparition d'une onde de choc. Dans le cas où les pertes d'énergie sont faibles, la propagation de l'onde de choc se fait à vitesse constante dans le matériau.

1.4.1. Explosifs

Les explosifs sont définis comme des corps ou mélanges énergétiques pour lesquels le régime de combustion est uniquement la détonation. Ce sont des molécules explosives pouvant être mélangées pour obtenir des effets particuliers. Elles sont généralement constituées de groupements nitro (NO_2) ou nitrates (NO_3). On distingue les explosifs primaires des explosifs secondaires (GFC 2004).

Les explosifs primaires sont des explosifs d'amorçage, très sensibles aux stimuli donc manipulés en faible quantité. On distingue les dérivés métalliques (en majorité) et organiques. Parmi les dérivés métalliques les sels de fulminate, d'azoture, d'acétylure et de styphnate. Les plus utilisés sont le fulminate de mercure et l'azoture de plomb. Les dérivés organiques employés en tant qu'explosifs primaires sont pour la plupart des dérivés diazoïques comme par exemple le tétrazène ($\text{H}_2\text{N-NH-N=NH}$) et font partie de la composition de détonateurs pyrotechniques ou électriques.

Les explosifs secondaires, contrairement aux primaires, nécessitent une énergie d'activation suffisamment élevée pour détoner. Ils sont composés de corps purs ou de mélanges. Ce sont des molécules nitrés, nitrates, ou des mélanges de combustibles avec des nitrates. On distingue alors les explosifs militaires comme le TNT, le RDX et le HMX ou des mélanges de ces composés, et les explosifs industriels qui comprennent des constituants inorganiques. Le plus répandu est le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 additionné à une matière combustible, qui même en faible quantité permet de lui donner un caractère explosif.

1.4.2. Propergols

Les propergols sont des corps se décomposant en régime de déflagration. Leur but est d'obtenir une propulsion par mélange d'un ou plusieurs réactifs de liquides ou solides (GFC 2004).

Les liquides sont le plus souvent des systèmes de deux ergols liquides comme les couples peroxyde d'azote - monométhyldiazine (MMH) ou oxygène liquide (LO_x) - hydrogène liquide (LH_2).

Pour les solides, le mélange est constitué d'une ou plusieurs charges et d'un liant. Les charges peuvent être énergétiques, oxydantes ou métalliques. Le perchlorate d'ammonium NH_4ClO_4 est utilisé dans la plupart des cas. Les liants sont constitués de polymères, de plastifiants énergétiques et d'additifs. Leurs fonctions premières sont d'assurer la tenue

mécanique du matériau. Parfois la charge et le liant sont au sein d'une même molécule, c'est alors un propergol homogène. Les propergols hétérogènes ou composites comportent une séparation physique de la charge et du liant. La figure 5 schématise la structure d'un propergol composite :

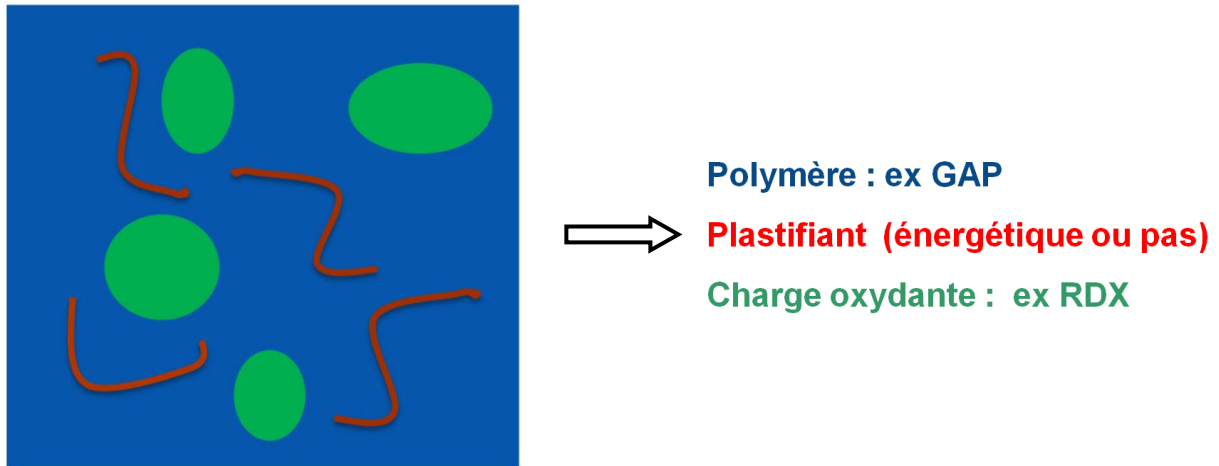


Figure 5 : Exemple de structure d'un propergol composite

Les caractéristiques recherchées sont une grande impulsion spécifique et une haute densité. L'impulsion spécifique (IS) permet de comparer la valeur énergétique des propergols. Elle est définie par le temps (en secondes) pendant lequel un moteur-fusée peut assurer au niveau de la mer une poussée égale à un kilogramme-force par kilogramme de propergol consommé (GFC 2004). Cela correspond au rapport de la poussée délivrée sur le débit-poids du propergol consommé. De ce fait, plus l'impulsion spécifique est grande, moins il faudra de propergol pour produire une poussée pendant un temps donné.

1.4.3. Poudres

Comme il a été vu dans la partie 1.1., les poudres ont été les premiers EMs confectionnés et utilisés, avec la poudre noire ainsi que les poudres B et SD encore utilisées aujourd'hui.

Les poudres sont utilisées comme générateurs de gaz dans un canon dans le but d'engendrer une surpression permettant l'éjection d'un projectile (GFC 2004). Ces substances déflagrantes se distinguent en poudres colloïdales et poudres composites. Les colloïdales, pour armes à feu, sont à base de nitrocellulose et sont sensibles aux chocs et frottements. Les poudres composites diffèrent des poudres pour armes à feu par la géométrie de leur chargement. Les poudres pour armes à feu brûlent instantanément alors que les poudres pour engins balistiques brûlent progressivement pour assurer une propulsion constante.

1.4.4. Compositions pyrotechniques

Contrairement aux autres familles, les compositions pyrotechniques se décomposent à faible vitesse et libèrent des produits solides. Ces mélanges intimes sont mis en œuvre pour produire un effet particulier. Il peut s'agir de bruit, de lumière, de flamme, de fumée. On les retrouve dans les feux d'artifices, les fumigènes et les systèmes de mise à feu et sont essentiellement de composition minérale.

La poudre noire est encore utilisée dans ce domaine et peut être mélangée à des sels métalliques ou des métaux afin d'obtenir des effets de couleur. La poudre noire est aussi utilisée pour transmettre l'allumage dans des mèches lentes.

1.5. Informations sur les EMs

1.5.1. Notion de points chauds

Cette notion repose sur le constat que si l'énergie fournie par le stimulus était répartie uniformément dans le volume du EM, elle serait insuffisante pour rompre les liaisons chimiques et initier la décomposition. Une théorie, dite des points chauds, explique que des poches situées dans certaines régions du EM peuvent accumuler de l'énergie (Sikder and Sikder 2004). L'existence de ces points chauds dont les dimensions sont de l'ordre du micromètre a pu être vérifiée expérimentalement par Coffey et al. (Coffey 1987). Après un temps d'induction lié à leurs apparitions, ces zones vont voir leurs températures augmenter et pour certaines atteindre une valeur seuil permettant la décomposition thermique du matériau.

D'une part, l'apparition d'un point chaud et sa température sont régies par la morphologie des matériaux, ainsi que par l'abondance de défauts structuraux et des propriétés rhéologiques (sujets présentés dans les parties suivantes). D'autre part, la décomposition dans ce point chaud sera liée à la stabilité thermique du matériau. Un modèle visant à prédire la sensibilité à l'impact des EMs en admettant cette théorie doit donc prendre en compte à la fois la structure chimique du matériau, ses propriétés rhéologiques et thermodynamiques dans le but d'étudier deux étapes, l'apparition du point chaud et la décomposition thermique dans ce point chaud.

1.5.2. Défauts structuraux

Il a été vu dans la partie précédente que la concentration en défauts d'un EM est un facteur important pour l'apparition de points chauds et qu'elle est donc directement liée à la sensibilité de celui-ci. La majorité des EMs sont des solides cristallins. La densité de la

structure cristalline influe sur la concentration en défauts. Plus la densité d'un EM est élevée, moins de défauts structuraux seront présents. Cela s'explique par le fait que l'on a une réduction des cavités, autrement dit du volume libre pouvant accueillir des points chauds. La surface spécifique de la matière active et la réactivité seront moins importantes. Néanmoins, il est possible qu'un matériau contenant un grand nombre de défauts soit peu sensible. Si lors d'un impact, l'énergie engendrée se répartit sur l'ensemble des cavités, les températures de celles-ci ne pourraient être suffisantes pour initier la décomposition du matériau (dans le cas où l'énergie se propage de façon homogène dans la totalité des défauts). L'existence d'une valeur seuil du nombre de défauts est envisageable.

D'un point de vue microscopique, ces défauts sont présents soit ponctuellement, soit linéairement et se présentent sous forme de lacunes, de dislocations, d'inclusions ou de pores (Mathieu and Beucamp 2004). À l'échelle macroscopique, les points chauds se constituent au niveau des joints de grains, des interfaces entre cristaux ou entre cristaux et liants. Dans un liquide, ce sont les bulles qui peuvent être le siège de l'apparition de points chauds.

1.5.3. Paramètres rhéologiques et thermodynamiques

La sensibilité des EMs peut être reliée aux propriétés rhéologiques, telles que la viscosité, la porosité et les modules élastiques. Par exemple une initiation thermique par écrasement de pores se fera ou pas selon la taille des pores.

Tout comme les propriétés rhéologiques, les propriétés thermodynamiques comme par exemple la conductivité et la capacité thermique jouent un rôle sur la sensibilité des EMs. Une conductivité thermique faible provoquera une accumulation de chaleur au niveau d'un point chaud et pourra jouer sur la sensibilité.

Belmas et Plotard ont mis en évidence des facteurs influençant la formation de points chauds comme la viscosité, la taille des pores, la capacité et conductivité thermique ainsi que d'autres paramètres comme la densité du cristal (Belmas and Plotard 1995). Il est donc possible de simuler l'initiation de la décomposition à l'aide de modèles rhéologiques et de lier ces propriétés à la sensibilité des EMs.

1.5.4. Liaison explosophore

La décomposition d'un EM s'effectue via un nombre important de réactions dont les énergies d'activation E_a ne sont pas le plus souvent connues. Dans ce cas, certaines hypothèses sont considérées afin de relier les caractéristiques moléculaires du système et la

sensibilité du matériau. Il est admis, et c'est logique, que la décomposition débute par la rupture de liaisons fragiles dites explosophores et que cette étape sera déterminante pour la cinétique de décomposition.

Ainsi, de nombreux modèles tendent à relier la sensibilité aux liaisons chimiques des EMs. L'énergie de dissociation de la plus faible liaison est un paramètre souvent mis en relation avec la sensibilité. Toutefois, ce paramètre seul ne permet pas de rendre compte de la sensibilité d'un composé. Le transfert d'énergie à travers les liaisons lors d'un choc ou impact pourrait également contribuer aux différences de sensibilité de certains composés.

Les liaisons dites explosophores sont différentes suivant les composés. La liaison X-NO₂ des composés contenant un ou plusieurs groupements nitrés est souvent la plus faible.

1.5.5. Balance en oxygène

Par définition, les EMs n'ont pas besoin de l'oxygène de l'air pour leur combustion. La balance en oxygène (OB₁₀₀) est une valeur qui indique le degré auquel un EM peut être oxydé. Cette valeur permet une approximation de la stœchiométrie du matériau et constitue un critère de performance des EMs. En d'autres termes, cet indice empirique caractérise la quantité d'oxygène nécessaire pour la conversion complète du carbone et de l'hydrogène en dioxyde de carbone et eau. Pour 100 grammes de EM, la balance en oxygène est définie en pourcentage selon la formule suivante (Mathieu and Beaucamp 2004) :

$$OB_{100} = \frac{-1600}{MW} (2a + (b/2) + M - d)$$

Où

- a : nombre d'atomes de carbone
- b : nombre d'atomes d'hydrogène
- d : nombre d'atomes d'oxygène
- M : nombre d'atomes de métaux (retrouvé après décomposition du EM sous forme d'oxydes métalliques)
- MW : masse molaire du composé énergétique (g.mol⁻¹)

Pour exemple, le TNT de formule brute C₇H₅N₃O₆ a une balance en oxygène égale à OB₁₀₀=74%. Ce paramètre constitue un critère de performance des EMs. Quand la balance en oxygène est proche de zéro, l'oxygène au sein de la molécule est suffisant pour oxyder le

composé entièrement et minimiser la production d'oxydes d'azotes et de monoxyde de carbone. Ces espèces se forment lorsque une molécule est suroxygénée (OB₁₀₀ largement positive). Au contraire si la balance en oxygène est inférieure à -200% (molécule sous-oxygénée), le composé n'est pas éligible pour un classement parmi les substances explosibles.

2. Les sensibilités des matériaux énergétiques

2.1. Généralités

Depuis leur découverte, les EMs présentent un danger potentiel pour ceux qui les élaborent et pour ceux qui les utilisent. Ceci constitue ainsi une préoccupation évidente et donc omniprésente dans les professions qui utilisent les EMs. Les risques encourus sont évalués par l'utilisation de tests de sécurité normalisés, complétés de codes de simulation numérique (calcul des ondes de pression aérienne, vitesses et masses des éclats). La mise en place du concept MURAT permet d'inclure dans les EM des molécules peu sensibles et des dispositifs qui atténuent fortement les effets sur l'environnement humain et matériel.

La sensibilité d'un EM est définie comme le degré de réponse à un stimulus externe. Ces stimuli peuvent être de différentes natures, comme le montre la figure 6. Ces perturbations peuvent être un impact, une onde de choc, une décharge électrostatique, du stress thermique ou de la friction. On définit donc plusieurs sensibilités selon les types d'agression.

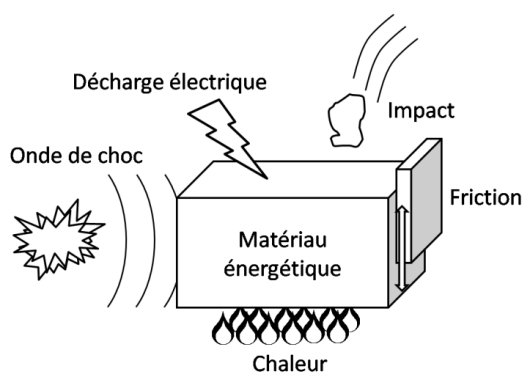


Figure 6 : Stimuli d'intérêt pour la caractérisation des sensibilités des EMs

La décomposition thermique d'un EM est régie par la thermodynamique, la cinétique chimique et ses propriétés rhéologiques. Pourtant, il est difficile d'évaluer la sensibilité de ce dernier de façon théorique, d'autant plus qu'un matériau subit rarement qu'un seul type de perturbation à la fois (Sikder, Maddala et al. 2001). Il est important de relier les propriétés des molécules énergétiques, qu'elles concernent la structure moléculaire, les liaisons chimiques,

la structure électronique, le taux de transfert d'énergie, avec la sensibilité aux différents stimuli (Yan and Zeman 2012).

Les exigences au sujet de la sécurité imposent d'effectuer des tests normalisés pour déterminer la sensibilité des EMs aux différentes sollicitations extérieures. La partie 2.2. est consacrée aux tests mis en œuvre pour caractériser la sensibilité des matériaux.

2.2. Détermination expérimentale des sensibilités

Les tests expérimentaux décrits ici sont destinés à caractériser le comportement des EMs dans les conditions réelles d'utilisation, de stockage et de transport. Ils nécessitent donc des quantités significatives de matière (quelques grammes à plusieurs kilogrammes). Des tests sont réalisés à plusieurs échelles selon les quantités mises en jeu. Le but étant de montrer qu'une substance n'est en aucun cas susceptible de se décomposer explosivement de manière inattendue.

D'une manière générale, il s'agit de soumettre un échantillon de EM au stimulus et d'analyser son comportement (Hsu, Hust et al. 2012). Les mesures effectuées permettent alors de caractériser la sensibilité des EMs, et constituent de fait des bases de données nécessaires à l'établissement de modèles numériques.

2.2.1. De la sensibilité à l'impact

Les tests expérimentaux permettant la détermination de la sensibilité à l'impact des EMs sont cruciaux pour leurs manipulations (mise en œuvre, stockage, utilisation, transport) ainsi que leurs développements.

Toutes les méthodes reposent sur le même principe, c'est-à-dire mesurer la tendance d'un matériau à se décomposer sous l'effet d'un impact bien défini. Le plus pratiqué est appelé « drop-weight impact test » que l'on peut traduire par la méthode du mouton de choc (Balzer, Field et al. 2002). La mesure se base sur le fait que l'amorçage d'un EM soumis à un choc mécanique dépend de l'énergie mise en jeu lors de l'impact. Ce test dispose d'une masse calibrée, dit mouton, que l'on laisse tomber le long d'une colonne sur un échantillon de matériau ainsi que décrit sur la figure 7. On détermine ainsi la hauteur de chute libre nécessaire pour le faire réagir (Simpson and Foltz 1995).

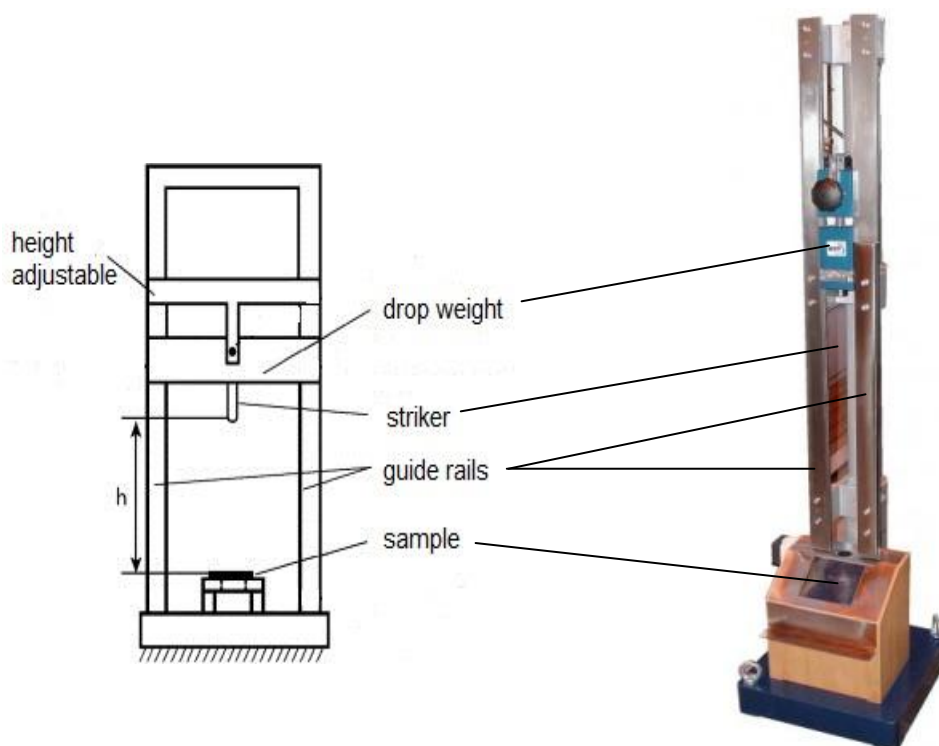


Figure 7 : Dispositif du mouton de choc (dispositif BFH10 (OZM-Research))

Le dispositif respecte les normes STANAG 4489, UN « Recommendations on Transport of Dangerous Goods » et EN 13631-4 :2002
 height adjustable=hauteur ajustable ; drop weight=mouton de choc ; striker=percuteur ; guide rails=rails de guidage ;
 sample=échantillon

Pour un EM donné, plusieurs séries d'essais sont effectuées. Un essai sera positif si une réaction est observée au niveau de l'échantillon. Cela peut aller du bruit, à l'apparition de fumées jusqu'à l'explosion. Cela peut aussi se traduire de manière autre comme, par exemple, un changement de couleur. Il s'agit ensuite de déterminer la hauteur à laquelle 50% des tests au moins sont positifs. Cette valeur notée $h_{50\%}$, est définie comme la hauteur de chute pour laquelle une décomposition est observée avec une probabilité de 50%. Elle est la plupart du temps exprimée en centimètres. Ce test simple est la méthode la plus courante pour estimer la sensibilité à l'impact. Les molécules énergétiques ayant des $h_{50\%}$ faibles sont dites très sensibles vis-à-vis d'un impact. Les valeurs de $h_{50\%}$ sont généralement comprises entre 0 cm et 320 cm (au-delà le EM est insensible). À titre d'exemple la NG, le TNT et le TATB ont des sensibilités respectives de 20 cm, 98 cm et >320 cm. Cette mesure est utilisée dans la majorité des cas pour établir des modèles prédictifs sur la sensibilité à l'impact. Dans certains cas, on utilise l'indice de sensibilité à l'impact (I.S.I.) exprimé en Joule et égal à :

$$ISI = m \cdot g \cdot h_{50\%}$$

Avec

- m : masse du mouton de choc (kg)
- g : accélération de la pesanteur ($9,81 \text{ m.s}^{-2}$)
- $h_{50\%}$: (m)

2.2.2. De la sensibilité à une onde de choc

Le dispositif nommé « gap test » mesure la sensibilité à une onde de choc d'un EM. Le dispositif utilisé dit « gap test » s'applique à deux échelles, petite et grande. Dans les deux cas, l'échantillon de EM est soumis à une onde de choc d'intensité contrôlée. La pression de choc d'intensité uniforme est produite par un explosif détonant et est transmise au matériau testé.

À petite échelle, le dispositif dit « small scale gap test » mesure la valeur de la pression ($P_{x\% TMD}$) requise initier la décomposition du EM compressé à X% de sa densité maximale théorique (TMD). Les résultats obtenus sont reproductibles. Pour une compression à 90% de la densité maximale théorique, les valeurs $P_{90\%}$ mesurées sont généralement comprises entre 0 et 70 kbar. En guise d'exemple, le PETN, le TNT et le TATB ont des sensibilités respectives de 7 kbar, 18 kbar et 70 kbar.

À grande échelle la méthode dite « large scale gap test » est utilisée. L'épaisseur de vide entre l'explosif allumeur et l'explosif testé peut varier. L'épaisseur de vide entre les deux EMs est mesurée pour une probabilité d'inflammation de 50% ($G_{50\%}$).

La figure 8 reproduit le dispositif « small scale gap test » (Proud, Williamson et al. 2015). L'échantillon est placé dans une colonne explosive pressé entre des plaques de matériau inerte (polyméthacrylate de méthyle ou PMMA). Ces plaques compressent le matériau testé sous l'influence d'une onde de choc d'intensité contrôlée créée par un détonateur C8.

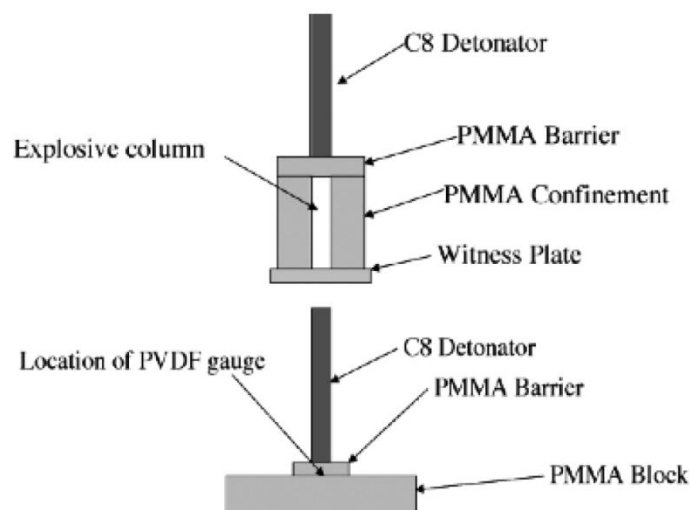


Figure 8 : Dispositif « small scale gap test »

C8 Detonator=Détonateur C8 ; Explosive column=Colonne explosive ; PMMA=polyméthacrylate de méthyle ; PMMA Barrier=barrière de PMMA ; PMMA Confinement=Confinement en PMMA ; Witness Plate=Plaque de référence en laiton ; Location of PVDF gauge=Localisation de la jauge de pression

2.2.3. De la sensibilité à l'énergie électrostatique

Certains dispositifs de mise à feu reposent sur la sensibilité électrique. Il est alors important de connaître la sensibilité des matériaux à de tels stimuli. Les EMs peuvent être exposés à une décharge électrique ou électrostatique. La valeur associée à cette sensibilité, notée E_{ES} , quantifie le degré de sensibilité du matériau à une telle décharge. On la détermine expérimentalement en appliquant une décharge électrique de haute tension à un échantillon qu'il soit à l'état liquide ou solide, à l'aide d'une capacité. L'énergie E_{ES} de la décharge, exprimée en Joule, permettant d'initier la décomposition avec une probabilité de 50% au sein du matériau est alors mesurée (Foltz and Simpson 1999). Comme pour l'impact, l'initiation de la décomposition peut se caractériser par la détection d'un simple bruit, d'apparition de fumée ou d'une explosion.

La figure 9 illustre le fonctionnement d'un appareillage permettant la détermination de la sensibilité à une décharge électrique :

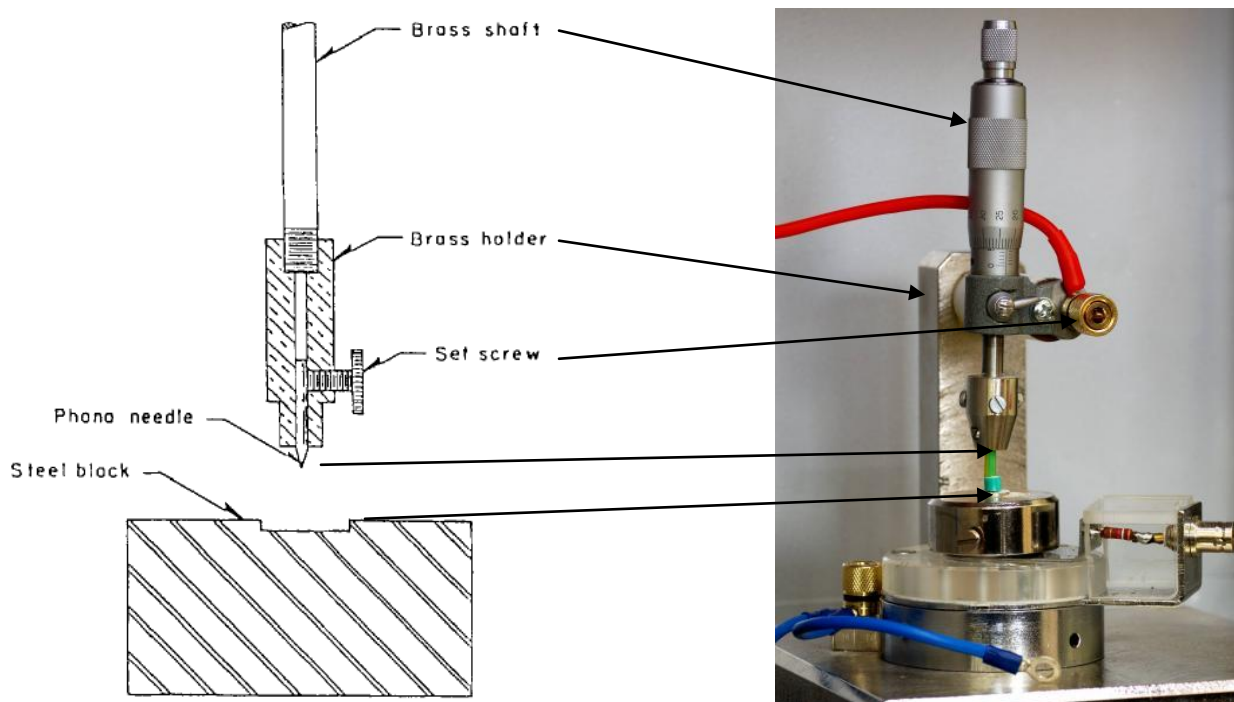


Figure 9 : Dispositif petite échelle pour la détermination de la sensibilité à une décharge électrostatique (dispositif ESD 2008A (OZM-Research))

Brass shaft=arbre en laiton ; brass holder=partie porteuse en laiton ; set screw=vis de réglage ; phono needle=électrode ; steel block=bloc d'acier

Le principe de ce dispositif est simple, une décharge électrostatique est appliquée sur un échantillon de matériau. Il permet de mesurer à la fois l'énergie électrostatique totale déchargée ainsi que la fraction réelle absorbée par l'échantillon de matériau qui engendre ou non sa décomposition. La valeur E_{ES} peut ainsi être déterminée. Elle est généralement comprise entre 50 et 750 mJ. Par exemple, le CL-20 a une sensibilité de 150 mJ, alors que la sensibilité de l'hexamine (ou méthénamine $C_6H_{12}N_4$) est égale à 600 mJ.

Pour ce type de dispositif, la forme des électrodes et leur surface influencent la densité d'énergie déployée lors de la décharge. Les conditions expérimentales comme la température, l'humidité ou le confinement affectent aussi les mesures. De plus, les propriétés physiques comme la granulométrie et le degré de défauts structuraux cristallins sont des paramètres engendrant une incertitude sur la mesure.

Le phénomène d'initiation et le mécanisme de décomposition dus à une décharge électrostatique ne sont pas complètement compris. Certains avancent d'ailleurs que cette énergie est convertie en chaleur par effet Joule. Ceci provoque la formation de points chauds, qui comme évoqués précédemment, sont des zones d'initiation de la décomposition. D'autres

expliquent que le transfert d'énergie s'effectue de manière plus complexe (onde de choc, micro-arcs électriques).

2.2.4. De la sensibilité au stress thermique

Un échantillon soumis à un stress thermique peut entraîner la libération incontrôlée de chaleur lors de la décomposition d'un EM. Pour évaluer expérimentalement la réponse à un stress thermique, des analyses calorimétriques sont réalisées sur les EMs. Un essai typique est la calorimétrie différentielle à balayage dite « Differential Scanning Calorimetry » (DSC) (Hemminger and Sarge 1998). Elle consiste à chauffer un échantillon de matériau et une référence à une même vitesse de montée en température. Les flux de chaleur sont contrôlés afin de maintenir la même température au niveau de l'échantillon et de la référence. La figure 10 explique le fonctionnement de la DSC.

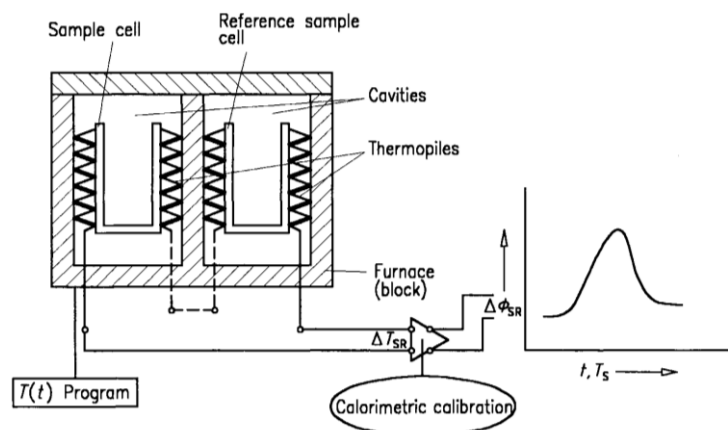


Figure 10 : Principe de fonctionnement d'une DSC

Sample cell=cellule contenant l'échantillon ; reference sample cell ; cellule contenant l'échantillon de référence ; cavities=cavités ; thermopiles=piles thermiques ; furnace (block)=four ; calorimetric calibration=étalonnage calorimétrique ; program=programme ; T_S =température de l'échantillon ; ΔT_{SR} =différence de température entre la référence et l'échantillon ; $\Delta \Phi_{SR}$ =différence de flux thermique entre la référence et l'échantillon

La différence de flux nécessaire pour que l'échantillon et la référence soient à la même température permet d'évaluer la chaleur captée ou libérée par l'échantillon. Ainsi, la DSC permet la détermination de la température de décomposition (T_D), de la chaleur de décomposition ainsi que les changements de phases ou d'états cristallins. Les températures de décompositions des EMs sont souvent comprises entre 400 K et 600 K. Celles de l'acide picrique, du TNT et du TATB sont respectivement de 501 K, 519 K et 583 K.

La stabilité thermique, les changements d'état et les paramètres de décomposition d'un EM peuvent être déterminés de même par analyse thermique différentielle (ATD) dite « Differential Thermal Analysis (DTA) ». Cette technique est utilisée pour le contrôle de la

qualité des EMs, la caractérisation et la qualification de nouvelles molécules et la surveillance de matériaux en cours d'utilisation. Comme pour une DSC, un échantillon test et un échantillon de référence sont placés dans un four. La différence de température entre les deux est analysée lorsqu'ils sont sujets à un changement de température du four. La figure 11 décrit le principe de fonctionnement d'une ATD :

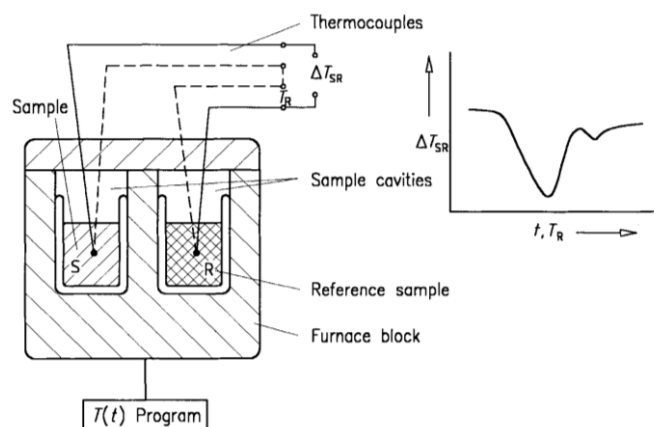


Figure 11 : Principe de fonctionnement d'une ATD

Sample=échantillon ; thermocouples=thermocouples ; sample cavities=cavités contenant l'échantillon ; reference sample=échantillon de référence ; furnace (block)=four ; program=programme ; T_R =température de l'échantillon de référence ; ΔT_{SR} =différence de température entre la référence et l'échantillon

Une « dernière » technique utilisée pour étudier la stabilité et la sensibilité au stress thermique d'un composé est l'analyse thermo-gravimétrique (ATG). Un échantillon est soumis à une programmation en température tout comme en DSC ou ATD et la perte de masse consécutive est enregistrée. Une perte de masse indique la formation de produits gazeux lors de la décomposition. La figure 12 illustre le fonctionnement d'une ATG.

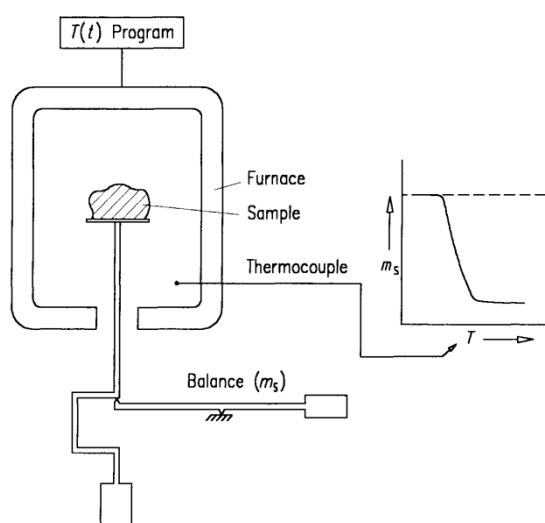


Figure 12 : Principe de fonctionnement d'une ATG

furnace=four ; sample=échantillon ; thermocouple=thermocouple ; balance (m_s)=balance ; program=programme

2.2.5. De la sensibilité à la friction

La friction est initiée par le frottement entre le EM et son support. C'est une des causes d'accident par explosion la plus fréquente mais elle est souvent couplée à un autre stimulus. Un impact ou une onde de choc engendre de la friction avec le support du matériau.

La détermination de la friction est alors une étape nécessaire de la caractérisation des nouveaux EMs (Simpson and Foltz 1996). La figure 13 présente le test FSKM 50-20K de la sensibilité à la friction.

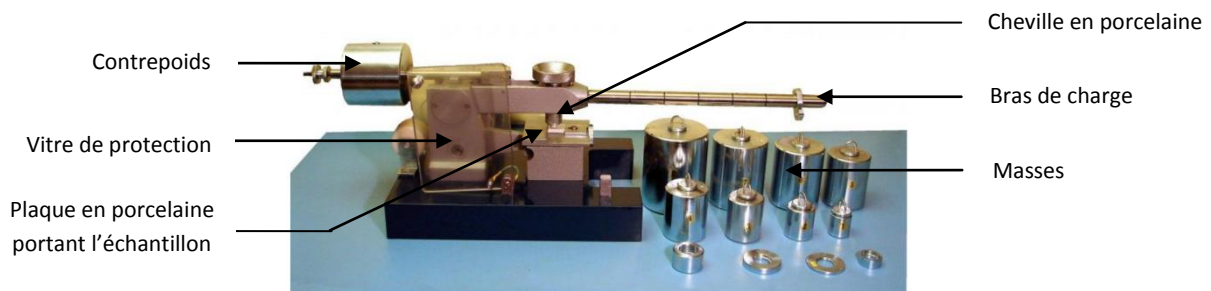


Figure 13 : Dispositif pour la détermination de la sensibilité à la friction (Dispositif FSKM 50-20K (OZM-Research))

Le dispositif respecte les normes STANAG 4487, UN « Recommendations on Transport of Dangerous Goods » et EN 13631-3 :2004

Dans ce dispositif, la friction est forcée entre une plaque mobile et une cheville fixe toutes deux en porcelaine. Suivant la masse appliquée, l'amplitude de la friction peut aller de 0,5 à 360 N. Elle est notée ISF pour « indice de sensibilité à la friction ». Les valeurs expérimentales du RDX, du HMX et du CL-20 sont respectivement mesurées à 58 N, 161 N et 192 N. Comme vu précédemment, fumée, lumière ou explosion sont des caractéristiques de la décomposition du matériau qui servent aux mesures. Cette visualisation de la réactivité se fait aussi grâce à un détecteur de produits gazeux comme le CO ou les oxydes d'azote NO_x.

En conclusion, cette partie permet de rendre compte des dispositifs utilisés pour caractériser le comportement des EMs vis-à-vis de stimuli. Les données expérimentales récoltées permettent ensuite d'élaborer des modèles ayant le même objectif. Ceci fait l'objet du chapitre II où un état de l'art est présenté.

Chapitre II :

OBEJCTIFS ET ÉTAT DE L'ART SUR LA SENSIBILITE

1. Objectifs et démarche

Dans le but de déterminer la sensibilité des molécules énergétiques, des tests sont effectués. Ils ont été décrits au chapitre I. La synthèse, la manipulation, le transport et le stockage des EMs engendrent un risque potentiel. Cependant, l'approche expérimentale n'est plus suffisante de nos jours car on doit pouvoir « prévoir » en amont les propriétés de substances non encore synthétisées. C'est pourquoi, depuis quelques années, des méthodes empiriques et semi-empiriques sont proposées. Cela évite de manipuler des substances dangereuses, les coûts engendrés par de lourds dispositifs expérimentaux sont réduits et la gamme de composés pouvant être étudiée est élargie. Le développement continu de la puissance des ordinateurs contribue à l'amélioration de ces méthodes.

L'objectif général est d'estimer la sensibilité des EMs à diverses perturbations à l'aide de méthodes prédictives de natures empiriques. Ceci implique de cibler les propriétés des EMs susceptibles de pouvoir être reliées à la sensibilité. Ces propriétés sont ensuite calculées si besoin est. Une forme mathématique doit être choisie pour exprimer aussi simplement que possible les différentes corrélations qui seront établies. La corrélation choisie ici est dérivée de la loi d'Arrhénius $k = A \exp(-Ea/RT)$. Cette même forme ou ses variantes ont été mises en œuvre dans le domaine de l'énergie pour l'expression des délais d'auto-inflammation en tube à choc et aussi pour l'expression des points-éclairs des combustibles purs (Catoire and Naudet 2004) et celle des mélanges de combustibles. La forme retenue est :

$$\text{Sensibilité} = K \cdot P1^\alpha \cdot P2^\beta \cdot P3^\gamma \cdot P4^\delta \cdot \exp\left(+\frac{Ea}{RT}\right)$$

Dans les tests de sensibilités, la température initiale T est constante et égale à la température ambiante. Le terme $\exp\left(+\frac{Ea}{RT}\right)$ est alors constant. On peut alors définir une nouvelle constante K' :

$$K' = K \cdot \exp\left(+\frac{Ea}{RT}\right)$$

Soit
$$\text{Sensibilité} = K' \cdot P1^\alpha \cdot P2^\beta \cdot P3^\gamma \cdot P4^\delta$$

Où :

- *Sensibilité* : Type de stimulus considéré
- *P1, P2, P3 et P4* : Propriétés liées aux EM
- *K, α , β , γ et δ* : Constantes obtenues par multi-régressions linéaires
- *Ea* : énergie d'activation obtenue par multi-régressions linéaires

Le but n'est pas d'obtenir une estimation précise de la sensibilité, mais une évaluation correcte pour une grande gamme de composés. Par exemple, dans le cas de la sensibilité à l'impact, une classification des molécules en 4 zones de $h_{50\%}$ est satisfaisante. Pour cela, trois EMs communs de sensibilités connues sont utilisés pour délimiter ces zones de sensibilités. Il s'agit du PETN ($h_{50\%}=13$ cm), du RDX ($h_{50\%}=28$ cm) et du TNT ($h_{50\%}=98$ cm) qui permettent la classification suivante :

- Z1 – zone 1 : $h_{50\%} \leq \text{PETN}$ ($h_{50\%} \leq 13$ cm)
- Z2 – zone 2 : $\text{PETN} < h_{50\%} \leq \text{RDX}$ ($13 \text{ cm} < h_{50\%} \leq 28$ cm)
- Z3 – zone 3 : $\text{RDX} < h_{50\%} \leq \text{TNT}$ ($28 \text{ cm} < h_{50\%} \leq 98$ cm)
- Z4 – zone 3 : $\text{TNT} < h_{50\%}$ ($h_{50\%} > 98$ cm)

La qualité de l'estimation peut être jugée sur le nombre de composés correctement classés. Néanmoins, un composé de sensibilité expérimentale égale à 27 cm mais estimée à 29 cm n'est pas classé dans la bonne zone de sensibilité. Un autre point est qu'il est important d'avoir une bonne prévision pour les zones les plus sensibles (Z1 et Z2), ce qui est moins le cas pour les zones de moindre sensibilité (Z3 et Z4). Par exemple un composé de sensibilité expérimentale égale à 200 cm et estimée à 100 cm reste dans la zone 4 malgré une erreur sur la prévision de 50% par rapport à la valeur expérimentale.

La démarche suivie ici pour obtenir les différentes corrélations pour estimer la sensibilité des EMs a été la suivante :

- Faire une bibliographie conséquente des travaux précédents sur le sujet
- Faire une analyse critique de ces travaux
- Rechercher des valeurs expérimentales de sensibilités pour établir des bases de données pour l'établissement et la validation des corrélations
- Rechercher les propriétés physiques ou physico-chimiques à prendre en compte dans les corrélations

- Choisir les méthodes permettant l'estimation au besoin des propriétés évoquées ci-dessus si les données expérimentales sont inexistantes, uniques ou controversées (si par exemple les deux données expérimentales existantes sont contradictoires)
- Calculer les propriétés
- Établir les corrélations à l'aide des « sets de bases » (données de la base expérimentale sélectionnées pour l'établissement)
- Valider les corrélations avec les « sets de validations » (données de la base expérimentale hors set de base)

La première étape, ainsi qu'annoncé ci-dessus, est de faire une bibliographie la plus exhaustive possible des travaux précédents sur cette thématique, ce qui fait l'objet de la section suivante.

2. Travaux antérieurs

L'intention ici n'est pas de juger les travaux antérieurs mais de les présenter. Cependant, assez souvent, les articles ont été publiés dans des revues de faible facteur d'impact et manipulent des concepts souvent mal définis.

De nombreux scientifiques se sont penchés sur l'élaboration de modèles visant à évaluer la performance et la sensibilité de EMs. Ainsi l'intérêt d'un composé est évalué en amont, ce qui peut permettre d'éviter les étapes expérimentales visant à synthétiser et caractériser la molécule.

Le processus de décomposition des EMs au niveau microscopique est mal connu (Sharma and Beard 1992). (Sharma and Beard 1992). Il est difficile d'élaborer des modèles pour prédire la sensibilité puisque beaucoup de propriétés entrent en jeu (moléculaires, cristallines, électroniques, ...) et sont souvent très différentes suivant la famille de composés, la présence de groupements fonctionnels et autres facteurs.

La construction de modèles pour estimer la sensibilité se fait à partir des résultats expérimentaux. Cette section est consacrée à la présentation des études faites pour les différents types de sensibilités. Le but est de cibler les propriétés ayant l'influence, au moins apparente, la plus importante sur la prévision de la sensibilité ainsi que les méthodes utilisées pour les calculer. La sensibilité la plus largement étudiée à ce niveau est la sensibilité à l'impact du fait d'une base de données conséquente.

2.1. Sensibilité à l'impact

L'évaluation de la sensibilité à l'impact des EMs constitue depuis des années un sujet d'intérêt pour les scientifiques. Le processus microscopique lié à cette sensibilité est compliqué et n'est pas entièrement compris. De fait, les modèles élaborés ces dernières années sont basés sur des approches variées. Les propriétés de EMs impliquées dans les modèles sont diverses comme par exemple la composition élémentaire, l'énergie de la plus faible liaison ou encore le potentiel électrostatique.

Cette partie expose en détail les modèles développés précédemment pour la prévision de la sensibilité à l'impact et chaque sous partie présente les différentes approches.

2.1.1. Méthodes simples basées sur la formule brute et des paramètres liés à la structure moléculaire

Les premiers travaux sur la sensibilité ont visé à établir des relations simples à l'aide de la composition élémentaire, de propriétés communes de EMs et de la présence de groupements fonctionnels pouvant avoir un effet sur la sensibilité.

La réflexion de Kamlet, Adolph et Sicker en 1962 a amené à penser que la vitesse de décomposition des explosifs organiques sous l'action du mouton de choc peut être corrélée à la sensibilité. Ils ont observé que les composés de structures proches ont des mécanismes de décomposition similaires. L'idée est alors d'établir des relations linéaires pour chaque famille chimique. La balance en oxygène (OB_{100}) a été reliée au logarithme de la sensibilité ($\log h_{50}$) pour des molécules de type $C_aH_bN_cO_d$. Pour ce type de molécules de masse molaire MW (en $g.mol^{-1}$), elle est calculée par la relation suivante (voir partie 1.5.5.) :

$$OB_{100} = \frac{-1600}{MW} (2a + (b/2) - d)$$

En 1979, d'autres résultats expérimentaux ont permis d'affiner les relations précédentes et d'en élaborer de nouvelles en incluant les nitramines (Kamlet and Adolph 1979) :

- Aromatiques nitrés : $\log h_{50}(cm) = 1,73 - 0,32 OB_{100}$
- Aromatiques nitrés avec liaisons CH en α du cycle : $\log h_{50}(cm) = 1,33 - 0,26 OB_{100}$
- Aliphatiques nitrés : $\log h_{50}(cm) = 1,74 - 0,23 OB_{100}$

- Nitramines : $\log h_{50}(cm) = 1,37 - 0,17 OB_{100}$

La distinction est faite entre aromatiques nitrés avec ou sans groupement CH en position α du noyau aromatique puisque ces derniers sont observés plus sensibles. C'est le cas du TNT qui possède un groupement méthyl substitué sur le cycle aromatique.

En 1989, Storm et al. ont établi une grande base de données expérimentales composée d'environ 350 molécules. Elle sera grandement utilisée par de nombreux scientifiques pour l'élaboration de modèles (Storm, Stine et al. 1990). Avec l'approche de Kamlet et al., ils ont établi plusieurs relations impliquant la balance en oxygène. Puis, ces auteurs ont considéré un nouveau paramètre afin d'affiner la qualité de l'estimation. L'indice de sensibilité dit « sensitivity index » (*SI*) est aussi basé sur la composition élémentaire. *SI* est une valeur sans unité qui est défini pour un EM de type $C_aH_bN_cO_d$ par la relation suivante :

$$SI = 100 \frac{(d - a - (\frac{b}{2}) - n_{CO})}{b(a + b + c + d)}$$

Où :

- n_{CO} : nombre de groupements CO

Pour 40 composés de plusieurs familles chimiques, une relation linéaire a été trouvée entre *SI* et h_{50} sans donner satisfaction avec un coefficient de régression linéaire médiocre ($R^2=0,639$). Ce set de données a donc été divisé en plusieurs classes de composés afin d'obtenir des relations plus fiables :

- Anilines nitrés: $\log h_{50}(cm) = 1,75 - 0,24 SI$; $R^2 = 0,997$

- Benzènes nitrés: $\log h_{50}(cm) = 1,70 - 0,13 SI$; $R^2 = 0,938$

- Polyaminobenzènes nitrés: $\log h_{50}(cm) = 0,58 - 0,84 SI$; $R^2 = 0,998$

- Phénols nitrés: $\log h_{50}(cm) = 1,72 - 0,28 SI$; $R^2 = 0,895$

Plus récemment, Keshavarz et al. ont mené des études dans le but d'établir des relations simples à utiliser pour des EMs de type $C_aH_bN_cO_d$. Leurs premiers travaux en 2005 donnent des corrélations utilisant la composition élémentaire et la masse molaire. Ainsi des relations sont établies pour les aromatiques (avec ou sans CH en position α), les aliphatiques, les nitramines et les benzofuroxanes (Keshavarz and Pouretedal 2005). Ils rejoignent les travaux de Kamlet et al. sur les propriétés utilisées puisque la balance en oxygène se calcule à partir de ces paramètres, tout comme la classification en famille chimique. Les déviations

moyennes absolues sont meilleures que celles obtenues par Kamlet et al. mais restent élevées pour une telle classification.

Par la suite cette même équipe a décidé d'inclure les paramètres importants de la structure moléculaire de chaque famille chimique. En ce sens, une relation incluant le nombre de groupements R-C(NO₂)₂-CH₂- (R est un alkyl) a été introduite pour les composés linéaires regroupant les aliphatiques (avec et sans groupes fonctionnels spécifiques) et les esters nitrés (Keshavarz 2007). De plus, une corrélation pour les composés hétérocycliques a mis en valeur l'intérêt du nombre de liaisons -CNC- (n_{CNC-}) et -CNNC- (n_{CNNC-}) dans le cycle aromatique (Keshavarz, Pouretedal et al. 2007).

Le modèle issu de ces travaux (Keshavarz 2010) est essentiellement basé sur deux paramètres «*DSSP* : Decrease Specific Structural Parameter» et «*ISSP* : Increase Specific Structural Parameter», dont les initiales D et I font respectivement référence à « Decrease » et « Increase ». La faculté qu'a une structure moléculaire à augmenter ou diminuer la sensibilité est quantifiée. Ainsi la relation suivante a été établie pour un matériau de type C_aH_bN_cO_d :

$$\log h_{50}(cm) = \frac{48,81a + 25,94b + 13,73c - 4,786d + 111,6DSSP + 132,3ISSP}{MW}$$

Les paramètres *DSSP* et *ISSP* sont définis suivant la famille du composé, la présence ou non de groupements et de liaisons spécifiques. Au final, cela ne revient pas à établir un modèle global, mais à faire une synthèse de plusieurs corrélations en utilisant des paramètres à ajuster suivant la famille chimique des composés. Une déviation moyenne absolue de 23 cm avec l'expérience est obtenue pour une base de données de 120 molécules. Pour les 6 familles étudiées, soit une moyenne de 20 composés par familles, la déviation reste élevée.

En suivant la même démarche, la sensibilité à l'impact des hétéroarènes regroupant les pyridines, les imidazoles, les pyrazoles, les furazanes, les oxadiazoles, les triazoles et les pyrimidines est déterminée en prenant les nombres d'atomes de carbones et d'hydrogène et les paramètres de structures spécifiques appelés «*SSPi* : Specific Structural Parameter» (Keshavarz, Zali et al. 2009). Ce terme est calculé suivant les groupes spécifiques de chaque famille chimique et les incréments du composé étudié. Par exemple, les groupements picryl substitués sur les cycles aromatiques sont pris en compte.

Dans la continuité des travaux faits par les équipes de Kamlet, Storm et Keshavarz, Lai et al. ont étudié des aromatiques (avec et sans liaisons α -CH), des benzofuroxanes, des

aliphatiques, des nitramines et des esters nitrés (Lai, Lian et al. 2010). La relation établie se rapproche des travaux de Keshavarz et al. en se basant sur la composition élémentaire et la présence de structures et liaisons spécifiques. Le nouveau point de cette étude repose sur l'introduction d'un facteur correctif noté F :

$$\log h_{50}(cm) = Aa' + Bb' + Cc' + Dd' + E + F$$

Avec

- A, B, C, D et E : coefficients à ajuster pour obtenir l'erreur la plus faible en comparaison avec l'expérience pour une classe de composés
- a', b', c' et d' : rapport entre le numéro atomique respectif de C, H, N et O (soit 6, 1, 7 et 8) et la masse molaire du composé en g.mol^{-1} .
- F : facteur correctif prenant en compte l'influence de groupements tels que NO_2 , NH_2 , OH ou encore CH en leur attribuant une valeur suivant leurs positions sur le cycle aromatique (ortho, méta, ou para).

L'introduction de ce paramètre F donne de meilleurs résultats par rapport à la relation de Keshavarz et al. C'est pourquoi ces derniers ont récemment repris cette idée en utilisant des facteurs correctifs (F^+ et F^-) pouvant respectivement augmenter ou diminuer la sensibilité calculée (Keshavarz 2013). Une déviation moyenne absolue de 24 cm pour 90 explosifs est obtenue. En 2014, Keshavarz et al. ont poursuivi leurs travaux en exposant des relations similaires pour les hétéroarènes (Keshavarz, Motamedoshariati et al. 2014). Ainsi la majorité des familles chimiques est concernée. Ils ont alors développé un code nommé « EDPHT 3.0 » qui permet d'utiliser facilement les relations établies. Ce code regroupe les travaux sur l'impact, l'onde de choc et la décharge électrostatique. Ainsi il suffit de fournir la formule brute de la molécule et les fragments spécifiques afin d'obtenir une estimation de la sensibilité.

2.1.2. Méthodes basées sur l'énergie de dissociation de la plus faible liaison

Différentes études ont permis d'évaluer l'influence de la réaction d'initiation de la décomposition du matériau. Plusieurs équipes ont cherché une relation entre cette première rupture de liaison et la performance et la sensibilité (Zeman 2000; Zeman and Krupka 2003) (Fried, Manaa et al. 2001; Song, Cheng et al. 2006).

L'énergie de la plus faible liaison qui initie la décomposition est nommée BDE pour « Bond Dissociation Energy ». Elle est celle de la liaison dite « explosophore » qui correspond généralement à la perte d'un NO₂. Au moyen de calculs DFT, ils ont calculé la BDE des liaisons de type X-NO₂.

La liaison C-NO₂ s'avère être la plus faible. Des relations linéaires ont été établies pour différentes familles chimiques pour lesquelles la BDE est exprimée en kcal.mol⁻¹ alors que l'énergie totale E est en Hartree (Song, Cheng et al. 2008) :

- Nitroaromatiques : $h_{50}(cm) = -108,8512 + 353,1166 \left(\frac{BDE}{E}\right)$; R = 0,99
- Esters nitrés : $h_{50}(cm) = -764,58918 + 2215,88295 \left(\frac{BDE}{E}\right)$; R = 0,98
- Nitramines : $h_{50}(cm) = -60,1806 + 20,22296 \left(\frac{BDE}{E}\right)$; R = 0,99
- Nitrobenzoates : $h_{50}(cm) = -524,83252 + 154,26028 \left(\frac{BDE}{E}\right)$; R = 0,99

Les coefficients R obtenus sont très satisfaisants. Néanmoins les corrélations ont été développées à l'aide de 4 à 6 molécules pour chaque relation ce qui explique probablement les bons coefficients de corrélation obtenus. La fiabilité de la méthode est à confirmer d'autant qu'une étude d'Atalar et al. en 2009 a repris ce rapport ($\frac{BDE}{E}$) pour des nitramines cycliques sans réussir à dégager une relation convenable (Atalar, Jungova et al. 2009). L'explication donnée est que les forces intermoléculaires entre cristaux ne peuvent être prises en compte puisque les calculs de DFT se font dans le cas d'une molécule gazeuse isolée. Si cette explication est valable, la structure cristalline des EMs peut jouer un rôle important vis-à-vis de la sensibilité.

En 2009, Li a étudié 10 EMs communs en utilisant la DFT avec différents niveaux de théorie pour le calcul de l'énergie BDE corrigée au point zéro notée BDE_{ZPE} (Li 2010). ISI la sensibilité à l'impact exprimée en énergie ($ISI(J) = m \cdot g \cdot h_{50\%}$) est reliée à la balance en oxygène et à l'énergie BDE_{ZPE} par la relation :

$$\frac{1}{ISI} = a_1 + a_2 BDE_{ZPE} + a_3 OB_{100} + a_4 BDE_{ZPE}OB_{100}$$

Les coefficients a_1 , a_2 , a_3 et a_4 sont ajustés suivant le niveau de théorie de DFT. L'ajout de la balance en oxygène améliore les résultats. Il semble donc judicieux de choisir un modèle hybride impliquant des propriétés différentes pour estimer la sensibilité.

Zhang et al. ont proposé une autre méthode (Zhang, Shu et al. 2005; Zhang, Shu et al. 2005; Zhang, Shu et al. 2005; Zhang 2009). La méthode associée porte le nom de « Nitro Group Charge Method ». Le calcul se fait en déterminant la charge de chaque atome du groupement NO₂ (Q_N , Q_{O1} et Q_{O2}) par DFT :

$$Q_{NO_2} (eV) = Q_N + Q_{O1} + Q_{O2}$$

Cette quantité représente la capacité du groupement à attirer les électrons. Plus la charge est négative, moins le groupement attire les électrons et plus le composé est stable. Cette méthode est valable à condition que la liaison R-NO₂ (C-NO₂, N-NO₂ ou O-NO₂) soit la plus faible au sein de la molécule. Ainsi le paramètre Q_{NO_2} a été lié à l'inverse de $h_{50\%}$:

$$\frac{1}{h_{50}(m)} = 5,88 + 17,22Q_{NO_2} \quad R = 0,83$$

Le coefficient de régression linéaire R n'est pas optimal. Ils expliquent cela par l'influence d'autres paramètres importants pour la sensibilité tels que la structure moléculaire ou cristalline et les propriétés physico-chimiques. D'après ces études, même si la plus faible liaison joue un rôle sur la sensibilité, elle n'est pas suffisante pour obtenir une bonne prévision.

Koch partage le point de vue que l'initiation de la décomposition se fait par la rupture d'une liaison X-NO₂ même si des exceptions montrent que la scission se fait par l'attaque de groupements labiles tels que -N₃ ou -N₂- provoquant la rupture du cycle aromatique (Koch 2005). Il s'est penché sur l'étude des dérivés du 1,3,5-trinitrobenzène en utilisant le formalisme des réactions acido-basiques. Dans un premier temps, il a utilisé le concept HSAB (Hard and Soft Acid-Base principle) pour la prévision d'enthalpies de réaction et de la stabilité des systèmes qu'il a étudiés. Ces déterminations passent par le calcul du nombre d'électrons transférés ΔN lors de la rupture de la première liaison. Ainsi une relation linéaire fiable ($R=0,979$) a été établie entre la sensibilité à l'impact et ΔN pour les dérivés du 1,3,5-trinitrobenzène :

$$h_{50\%}(cm) = 0,55141 \Delta N + 6,79592. 10^{-4}$$

L'approche semble pertinente mais demande à être élargie sur des composés de structures différentes puisqu'il est aisé d'obtenir de bons résultats pour les dérivés d'un même composé.

2.1.3. Méthodes basées sur le potentiel électrostatique

Owens et al. ont été les premiers à utiliser des propriétés liées au potentiel électrostatique pour l'étude de la sensibilité (Owens, Jayasuriya et al. 1985). Ils ont tout d'abord étudié le potentiel noté V_{mid} pour des nitroaromatiques au point médian de la liaison explosophore (C-NO₂). Il se détermine à partir des charges des atomes C et N (Q_C et Q_N) et de la longueur de la liaison C-NO₂ (R) qui varie suivant la structure cristalline de la molécule. V_{mid} s'exprime en unité atomique (au) :

$$V_{mid} (au) = \frac{Q_C}{0.5R} + \frac{Q_N}{0.5R}$$

Ce travail induit une relation entre la force de la liaison explosophore et le potentiel électrostatique au point médian. Plus V_{mid} est positif, plus la sensibilité à l'impact augmente. Ce paramètre cible la liaison explosophore sans prendre en compte le reste de la molécule qui peut avoir un effet sur la sensibilité comme la présence de substituants donneurs de charges tels que -NH₂ ou -CH₃ augmentant la stabilité d'un composé.

Par la suite, les études se sont concentrées sur la surface de la molécule où la densité électronique est égale à 10^{-3} e.bohr⁻³, dite surface d'isodensité. Elle englobe 95% de la charge électronique de la molécule (Bader, Carroll et al. 1987). La figure 14 montre l'isosurface du 2,4,6-trinitropyridine :

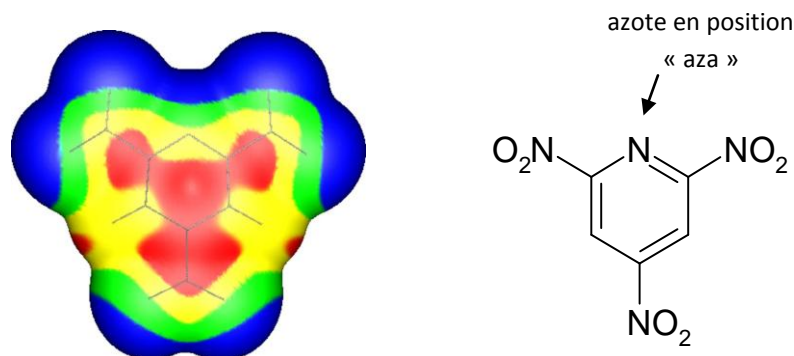


Figure 14 : Potentiel électrostatique du 2,4,6-trinitropyridine sur la surface d'isodensité égale à 10^{-3} e.bohr⁻³ (Politzer and Murray 2014)

Les zones qui tendent vers le rouge sont pauvres en électrons (potentiel positif) alors que les zones riches en électrons sont en bleu (potentiel négatif). La majorité des EMs de type CHNO ont des potentiels moyens positifs. Dans cet exemple, les liaisons C-NO₂ et le cycle aromatique sont les zones où le potentiel est le plus positif, alors que l'azote du cycle et les paires d'électrons des oxygènes des groupes NO₂ confèrent un potentiel négatif.

Du point de vue théorique, Murray et al. ont défini le potentiel électrostatique $V(r)$ créé autour d'une molécule au point r de l'isosurface (Murray, Lane et al. 1995). De ce potentiel découlent (Murray, Lane et al. 1998) (Murray, Concha et al. 2009) :

- $V_{S,max}$: le maximum local du potentiel, différent pour chaque composés (par exemple, le maximum de potentiel des nitrohétérocycles se situe au niveau de la liaison C-NO₂) (kcal.mol⁻¹)
- \bar{V}_S^+ et \bar{V}_S^- : valeurs moyennes positives et négatives de $V(r)$ sur la surface (kcal.mol⁻¹)
- Π : déviation moyenne du potentiel sur la surface d'isodensité (kcal.mol⁻¹)
- σ_{tot}^2 : variance totale du potentiel sur l'isosurface, s'exprime en terme de composants positifs et négatifs ($\sigma_{tot}^2 = \sigma_+^2 + \sigma_-^2$) (kcal.mol⁻¹)
- ν : « balance parameter », autrement dit le paramètre de déséquilibre du potentiel sur la surface. Il quantifie le déséquilibre entre les zones de potentiels positives par rapport aux zones négatives (sans unité)

Ces propriétés seront calculées dans notre étude et les formes mathématiques seront présentées dans la partie 4.1.2.5. du chapitre II.

Murray et son équipe ont tout d'abord essayé de lier des propriétés comme V_{mid} et $V_{S,max}$ à la sensibilité. Leurs travaux se sont axés sur le calcul de propriétés plus globales comme σ_{tot}^2 et ν . Cette dernière permet de calculer des propriétés physiques de solides et de liquides comme les températures de fusion et d'ébullition, les enthalpies de vaporisation et de sublimation, la solubilité, etc.

Ces études sont intéressantes, néanmoins, les relations sont spécifiques à une famille chimique. Un autre groupe de recherche a établi 5 modèles à partir de 34 nitroaromatiques et benzofuroxanes et utilisé 15 EMs de différentes familles chimiques pour la validation (Rice and Hare 2002). Le premier modèle implique V_{mid} , le second la différence entre les valeurs moyennes positives et négatives du potentiel électrostatique ($|\bar{V}_S^+ - \bar{V}_S^-|$), le troisième ν , le quatrième la chaleur de détonation Q_{det} (exprimée en kcal.g⁻¹ et calculée à partir des enthalpies de formation des réactifs et produits de détonation et de leurs masses molaires) et le cinquième est un modèle hybride avec Q_{det} et ν :

$$\text{Modèle 1 : } h_{50} (cm) = y_0 + a \exp(-bV_{mid}) + cV_{mid}$$

$$\text{Modèle 2 : } h_{50} (cm) = a_1 + a_2 \exp(-a_3|\bar{V}_S^+ - |\bar{V}_S^-||)$$

$$\text{Modèle 3 : } h_{50} (cm) = a_1 + a_2 \exp(a_3v)$$

$$\text{Modèle 4 : } h_{50} (cm) = a_1 + a_2 \exp[-a_3[Q_{det} - a_4]]$$

$$\text{Modèle 5 : } h_{50} (cm) = a_1 \exp(a_2v - a_3[Q_{det} - a_4])$$

Les modèles 1 et 4 donnent de mauvais résultats pour le set de validation (EMs plus variés que pour le set de base). Les erreurs obtenues pour ces modèles sont satisfaisantes même si elles sont, bien évidemment, plus élevées par rapport à des modèles par familles. Au final, le modèle 5 est le plus fiable dans l'ensemble puisqu'il donne des résultats corrects pour les deux sets utilisés même si de gros écarts sont observés sur certaines molécules. Le choix d'un modèle hybride semble judicieux pour estimer un paramètre aussi complexe que la sensibilité.

Pospisil et al. ont examiné l'influence du volume libre au sein du cristal (ΔV) qu'ils déterminent à partir du potentiel électrostatique (Pospíšil, Vávra et al. 2010; Pospisil, Vavra et al. 2011; Politzer and Murray 2014; Politzer and Murray 2014; Politzer and Murray 2015). Ce paramètre implique la structure cristalline. Néanmoins, la détermination de ΔV nécessite la connaissance de la densité du cristal et de la structure du composé, propriétés déterminées après synthèse du matériau.

2.1.4. Méthodes QSAR/QSPR et réseaux de neurones

Ces méthodes utilisent des paramètres appelés descripteurs (Bénazet 2004). Il existe des descripteurs structuraux (nombre de sites hydrogène donneur/accepteur, etc), électroniques (énergies des orbitales HOMO, LUMO, moment dipolaire, etc), topologiques (rend compte des enchainements des atomes, présence de cycles ou de groupes, etc) ou encore spatiaux (aire de la molécule, densité, etc). Deux méthodes utilisent ces descripteurs. Tout d'abord, la méthode dite « artificial neural network » ou NN autrement appelée réseaux de neurones et les méthodes QSAR/QSPR respectivement pour Quantitative Structure Activity Relationship / Quantitative Structure Property Relationship.

Les réseaux neurones sont des algorithmes mathématiques qui permettent d'établir des corrélations avec ici le logarithme de la sensibilité. Nefati et al. ont utilisé cette technique sur 204 composés de différentes familles (Nefati, Cense et al. 1996). 34 descripteurs

topologiques et électroniques ont été pris en compte permettant de dégager un modèle de 13 paramètres. Cho et al. ont eux utilisé 17 descripteurs moléculaires et topologiques sur 234 molécules (Cho, No et al. 2005). La meilleure relation implique 10 descripteurs tels que la balance en oxygène, le nombre de fonctions nitramines, etc. Keshavarz et al. dégagent 10 descripteurs structuraux incluant le caractère aromatique, le caractère hétéroaromatique, le nombre de liaison N-NO₂ et le nombre d'atomes α -hydrogène (Keshavarz and Jaafari 2006). Jun et al. ont montré l'importance de descripteurs tels que l'énergie d'atomisation, le moment dipolaire ou encore l'énergie de la plus faible liaison (Jun, Xin-lu et al. 2006).

La seconde approche dite QSPR utilise une vision multi-paramètres et non forcément linéaire (Bénazet 2004). En d'autres termes, les paramètres peuvent évoluer en sens contraire et annuler leurs effets. Les corrélations qui en résultent sont sous forme d'une équation qui lie la sensibilité à une combinaison linéaire de variables incluant les paramètres les plus pertinents dans la base de descripteurs.

Afanas'ev a utilisé des descripteurs topologiques dans différentes études sans obtenir de résultats concluants sur la sensibilité (Afanas'ev 1993). Il en est de même pour Badders et al. sur l'étude de nitroaromatiques où l'implication de descripteurs électroniques tels que l'énergie des orbitales HOMO et LUMO, ou encore le potentiel au point médian de la liaison (V_{mid}) ont donné des relations à faibles coefficients R² (Badders, Wei et al. 2006). Plus récemment, Wang et al. ont utilisé des descripteurs structuraux combinés à des caractéristiques électroniques et topologiques (Wang, Jiang et al. 2009; Wang, Jiang et al. 2012). Les résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, à l'exception de quelques familles de composés (exemple des nitrohétérocycles), et ne s'appliquent donc pas à tous les EMs.

Kim et al. ont repris les 5 modèles impliquant les propriétés liées aux potentiels électrostatiques de Rice et Hare (Rice and Hare 2002; Kim, Cho et al. 2011). L'objectif est de simplifier le calcul du potentiel électrostatique de la surface moléculaire en utilisant une simple surface de van der Waals à partir des fréquences de vibrations (Kim, Lee et al. 2004). À l'aide de l'approche QSPR pour le même set de molécules, ils ont créé une relation combinant 5 propriétés topologiques et électroniques. Si on retrouve dans la relation les propriétés liées aux potentiels électrostatiques que sont la variance des valeurs positives du potentiel sur la surface (σ^2_+) et la somme des valeurs de potentiel sur la surface, ils introduisent la surface polaire de la molécule (*PSA*) et le nombre de donneurs de liaisons

hydrogènes (*HBD*) qui sont difficilement calculables pour un nombre important de composés. Le dernier paramètre est simplement le nombre d'atomes d'hydrogène (*H*). Le modèle donne une meilleure estimation des composés ayant une grande sensibilité alors que le meilleur modèle de Rice et Hare est plus performant pour les composés moins sensibles (modèle 5).

Plus récemment, Fayet et al. ont développé des relations par familles de composés mais aussi un modèle global (Fayet, Rotureau et al. 2012; Prana, Fayet et al. 2012). Les descripteurs choisis sont pertinents d'un point de vue chimique dans le sens où ils sont liés (directement ou indirectement) aux propriétés des groupements nitrés. Le modèle global estime la sensibilité par le logarithme du h_{50} en centimètres :

$$\log h_{50} = 0,60 - 0,013 OB_{100} + 42,9 N_{O,avg} - 2,4 Q_{min} + 0,011 WPSA3 + 0,15 n_{NH_2}$$

- OB_{100} : balance en oxygène
- $N_{O,avg}$: réactivité moyenne nucléophile de O
- Q_{min} : charge partielle minimum
- n_{NH_2} : nombre de groupements NH_2
- $WPSA3$: la moyenne pondérée partielle des charges positives sur la surface

La prévision est correcte pour les nitramines et les aliphatiques mais pas pour les nitroaromatiques. Là encore, il est difficile d'estimer certains paramètres comme $WPSA3$ et $N_{O,avg}$.

Bénazet et al. ont étudié des composés de toutes familles chimiques afin d'établir des relations entre l'énergie à l'impact (*ISI*) (Bénazet, Jacob et al. 2003; Bénazet 2004; Bénazet, Jacob et al. 2009). Pour cela, des descripteurs variés ont été analysés pour dégager les propriétés pouvant être corrélées. On retrouve des descripteurs topologiques, spatiaux, thermodynamiques, électroniques ou encore cristallins. Ces derniers ont été calculés sur des structures 3D avec le logiciel GenMol à l'aide de données obtenues par diffraction des rayons X. Différentes relations ont été établies dégageant l'importance du pourcentage massique d'azote ou de l'énergie de l'orbitale LUMO. La relation la plus probante implique des propriétés liées à la structure cristalline :

$$ISI = 3,8368 + 0,926068(bond_H_intra)^2 + 0,162337(bond_H_gpNRJ)^2 + 1,08771(Ec_crystal + 3,06)^2$$

Où

- *bond_H_intra* : Nombre de liaisons hydrogènes intramoléculaires
- *bond_H_gpNRJ* : Nombre moyen de liaisons hydrogènes par groupement énergétique
- *Ec_crystal* : Énergie de la structure cristalline

Cette corrélation globale est satisfaisante avec un R^2 de 0,9 pour des EMs variés. Les études de Bénazet et al. exposent l'importance des liaisons hydrogènes au sein de la structure de la molécule vis-à-vis de la sensibilité. De plus, la structure cristalline joue aussi un rôle important. C'est pourquoi certains chercheurs ont exploré cette piste qui fait l'objet de la partie 2.1.5.

2.1.5. Méthodes basées sur la structure cristalline

Les EMs étant pour la majorité sous forme solide, la structure cristalline est à prendre en compte pour la détermination de la sensibilité. La présence de défauts structuraux au sein du cristal engendre l'apparition de points chauds responsables de la décomposition.

Odiot et al. ont mis en évidence l'influence de l'environnement cristallin en comparant les forces de liaisons du nitrométhane en phase gazeuse et solide (Odiot, Blain et al. 1993). Cette comparaison entre phases solide et gazeuse est reprise par Kohno et ses collaborateurs sur l'étude des polymorphes du HMX (Kohno, Maekawa et al. 1994). Le rôle de la compressibilité (liée à la longueur des liaisons N-N du cristal) de la molécule sur la sensibilité montre l'importance des interactions intramoléculaires. Elle est définie comme la variation du volume de la structure cristalline sous une variation de pression. Néanmoins aucune estimation quantitative n'est faite.

Haskins et al. énoncent en plusieurs étapes le déroulement de l'initiation de la décomposition d'un EM (Haskins, Cook et al. 2006). L'impact fournit de l'énergie à la structure cristalline, va engendrer la rupture des liaisons les plus faibles et finalement libérer l'énergie qui va permettre à la réaction chimique de s'auto-entretenir. Ces auteurs préconisent d'impliquer trois propriétés pour rendre compte de ce processus : l'énergie de la plus faible liaison, l'énergie de la structure cristalline et l'énergie de la réaction de décomposition. L'idée est judicieuse, mais peu de composés sont étudiés, ce qui ne permet pas une validation correcte.

Cartwright et Wilkinson ont étudié 13 azotures inorganiques (dépourvus d'atomes C, H et O) et développé un modèle basé sur la connaissance des distances interatomiques dans une structure cellulaire unitaire idéale (structure cristalline parfaite) (Cartwright and Wilkinson 2010; Cartwright and Wilkinson 2011; Cartwright 2012). Ce modèle permet de prendre en compte la présence de défauts structuraux. Une relation forte entre la sensibilité et la distance entre atomes N-N non liés est observée. Plus elle est faible, plus la sensibilité augmente. Certes, cette étude sur des composés inorganiques ne permet pas de faire un lien avec notre étude basé sur des molécules organiques. En revanche, elle montre l'importance des défauts structuraux pour l'étude de la sensibilité.

Dienes et al. ont exposé une approche intéressante du sujet mais non quantitative (Dienes, Zuo et al. 2006). Les défauts structuraux sont représentés dans leur modèle par des microfissures. L'hypothèse du modèle repose sur le fait que l'impact engendre de la friction entre les faces d'une fissure fermée, augmentant ainsi ponctuellement la température et créant un point chaud. Cela a permis de mettre en évidence l'effet de l'orientation des fissures par rapport à l'impact sur la sensibilité. Wu et ses collaborateurs ont eux aussi étudié l'effet de la friction à l'aide d'un code numérique (ALE3D : Arbitrary Lagrangian-Eulerian) (Wu, Piggott et al. 2006). La friction engendrée joue un rôle important sur la formation de bandes de cisaillement et la formation de points chauds. Sans friction, la déformation due à l'impact provoque une déformation plastique homogène. Sous l'influence de la friction, l'augmentation locale de la température est proportionnelle à la limite d'élasticité. De multiples zones ont une température qui dépasse cette limite permettant d'initier la décomposition. Ceci est cohérent avec les observations expérimentales de Mulford et al. sur des explosifs en poudre polymérisés (PBX) (Mulford, Sheffield et al. 1993). L'ajout de liants plastiques réduit alors la limite d'élasticité et la sensibilité à l'impact.

Ce type de modèles reflète parfaitement les études liées à la structure cristalline pour l'estimation de la sensibilité à l'impact. Les approches sont intéressantes et souvent basées sur des observations expérimentales. Néanmoins, il est difficile de dégager des propriétés pour obtenir une estimation quantitative. Les modèles sont complexes et difficiles à mettre en œuvre pour l'étude d'un grand nombre de molécules.

2.1.6. Méthodes basées sur le taux de transfert d'énergie

Mohan and Field ont étudié les méthodes basées sur le taux de transfert d'énergie (Mohan and Field 1984; Tokmakoff, Fayer et al. 1993; Ye, Tonokura et al. 2003; Ge, Cheng

et al. 2007). Les explosifs secondaires sont des molécules organiques, solides, stables ayant une barrière énergétique élevée. Lorsqu'un EM est choqué sous l'effet d'un impact ou d'une onde de choc, les phénomènes de transfert d'énergie et la réactivité chimique entrent en jeu. Ce transfert d'énergie s'effectue à partir de phonons qui permettent le transfert du front de choc aux états de vibrations internes de la molécule. Les phonons sont des modes de vibration basses fréquences de la structure cristalline. L'énergie des phonons est convertie en vibrations de plus hautes fréquences (appelées vibrons) pour initier la décomposition par un processus nommé « multi-phonon up-pumping » qui ne sera pas détaillé ici. Ensuite, une série de réactions exothermiques vont s'enchaîner après la rupture endothermique de la liaison et engendrer une combustion.

Les vibrations moléculaires entre les limites basse et haute fréquences (entre phonons et vibrons) sont appelées « doorway mode ». Les études plus récentes tentent de faire un lien qualitatif entre la sensibilité et le taux de transfert d'énergie (Ye, Tonokura et al. 2003; Ge, Cheng et al. 2007). Même si cela est complexe, le nombre de « doorway mode » peut se calculer par DFT en prenant l'hypothèse que le taux de transfert est proportionnel au nombre de modes normaux de vibrations. Des relations linéaires entre h_{50} et le nombre de « doorway mode » ont pu être établies pour quelques explosifs secondaires pour des domaines de fréquences de vibrations différentes (Ge, Cheng et al. 2007). Aucune précision sur la fiabilité des relations ou sur la validation n'est évoquée.

La détermination du taux de transfert d'énergie est complexe et difficile à mettre en œuvre. Les études récentes permettent une estimation quantitative, mais tout comme pour les méthodes basées sur la structure cristalline, il est encore trop compliqué d'appliquer ces méthodes pour l'étude d'une large gamme de composés.

2.1.7. Méthodes basées sur des propriétés électroniques

Un scientifique a exploré la piste des orbitales moléculaires pour estimer la sensibilité à l'impact (Türker 2005). Des dérivés 1,3,5-trinitrobenzène sont étudiés avec la méthode de Hückel pour les molécules conjuguées. Ce qui permet le calcul de l'énergie totale des électrons π (E_π). Elle est définie par la somme des énergies des orbitales moléculaires occupées. Par définition, U est la limite énergétique supérieure de l'orbitale moléculaire la plus profonde x_1 . La plus grande contribution de l'énergie E_π est apportée par cette orbitale. Les relations suivantes présentent le calcul de U et son implication dans le calcul de la sensibilité :

$$x_1 \leq \sqrt[4]{e^2 - 2a_4} \equiv U$$

$$h_{50}(cm) = 15,82227 U - 4246,844 \quad R^2=0,97$$

e est le nombre de cotés du graphique moléculaire associés aux électrons π du système. a_4 est un coefficient qui dépend des sommets de la structure moléculaire.

Récemment, Türker a modifié sa relation en ajoutant le nombre des groupes de NO_2 , de NH_2 et d'hétéroatomes notés respectivement k_{NO_2} , k_{NH_2} et k_X . m dépend de la topologie de la molécule et les coefficients de régressions A , B , C , D et E sont obtenus à partir des données expérimentales (Türker 2009) :

$$h_{50}(cm) = A \sqrt{\sqrt{4ma_4} + e} + Bk_{\text{NO}_2} + Ck_{\text{NH}_2} + Dk_X + E \quad R^2=0,99$$

Enfin, Türker évoque l'importance des réactions d'oxydoréductions sur le processus de détonation. En gardant cette approche électronique du problème, il a impliqué les énergies des orbitales moléculaires frontières $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ et $\varepsilon_{\text{LUMO}}$ en eV (la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse inoccupée (LUMO)) pour estimer h_{50} .

$$h_{50}(cm) = 1584,0180 + 53,4677 \varepsilon_{\text{HOMO}} + 274,2812 \varepsilon_{\text{LUMO}} \quad R^2=0,97$$

Pour cette méthode, les coefficients R^2 ne sont pas optimaux sachant que les études sont faites sur un nombre de composés restreints et de même structure. Les propriétés électroniques doivent être combinées à d'autres paramètres pour obtenir une bonne estimation, ce qui est le cas dans l'équation impliquant des groupements spécifiques. À noter ici que ces études semblent focalisées sur la détonation.

2.1.8. Modèles physico-chimiques

Dubovik a élaboré un modèle sur l'effet d'un impact sur un EM et ses conséquences en termes de dissipation et libération de chaleur (Dubovik 1999; Dubovik 1999). Les conditions critiques sont définies à l'aide d'un concept général sur la déformation mécanique et la destruction de la fine couche viscoplastique du EM. En utilisant la valeur de sensibilité à l'impact, il détermine les paramètres critiques tels que la pression, l'énergie ou encore l'épaisseur de charge (Dubovik 2001; Dubovik 2002).

En 2011, Taylor a utilisé la théorie des perturbations pour déterminer les énergies de réactions intermoléculaires de EMs (Taylor 2011). Par DFT, il a recherché la valeur de

l'énergie totale d'interaction du système. Il en a déduit la stabilité relative de chacun en prenant comme composé de référence le plus stable de son étude.

Vaullerlin et al. définissent le critère de sensibilité CS (Vaullerlin 1998). Il est basé sur la prévision de l'enthalpie maximale de réaction (ou de décomposition) en fonction des produits pris à l'état stable :

$$CS(kcal^2.mol^{-1}) = \frac{10\Delta H_{max}^2.M}{n}$$

Où

- ΔH_{max} : chaleur maximale de réaction ($kcal.mol^{-1}$) calculée en fonction de la réaction de décomposition d'une molécule de type CHNO en N_2 , H_2O , CO_2 et $C_{(s)}$.
- M : masse molaire ($g.mol^{-1}$)
- n : nombre d'atomes de la molécule par gramme (g^{-1})

En comparant les valeurs calculées aux valeurs expérimentales, 3 zones de sensibilité se dégagent (haute, moyenne et basse).

Récemment, Smirnov et al. ont calculé des paramètres de détonation et des propriétés physico-chimiques (densité du cristal et enthalpie de formation) pour estimer la sensibilité à l'impact (Smirnov 2013). Ils avancent que la sensibilité d'un composé doit être définie à l'aide de la thermodynamique et de la cinétique chimique. La température de fusion peut être liée à la sensibilité car elle est liée à la résistance des liaisons intramoléculaires lors de l'impact et donc par une haute stabilité thermodynamique. De plus, des études ont montré l'implication de la cinétique de décomposition aux points chauds, le rôle de la chimie est non négligeable. Une relation incluant 15 EMs communs a été établie :

$$h_{50} (kg.m) = 0,01(\rho.B)^{1,617} Q_{max}^{-0,9022} (500 - T_{mel})^{0,5565} ; R^2 = 0,994$$

Avec

- ρ : densité du monocristal ($g.cm^{-3}$)
- B : « gross-sum : the quantity of gram atoms of chemical elements in 1kg of the substance » ($g-atom.kg^{-1}$)
- T_{mel} : température de fusion ($^{\circ}C$)
- Q_{max} : chaleur d'explosion maximale ($kcal.kg^{-1}$)

Cette étude traite aussi de la sensibilité à la friction. Les auteurs ont défini 4 niveaux de dangers suivant les résultats expérimentaux d'impact et de friction obtenus. Le PETN, le RDX et le TNT font office de références pour définir ces 4 zones.

L'étude thermodynamique de nitrates et de cubanes nitrés par Nesterenko et ses collaborateurs a permis d'établir des fonctions affines entre la sensibilité et la chaleur d'explosion (Nesterenko, Garanin et al. 2014).

Mathieu et Alaïme ont développé un modèle physique. L'estimation de la sensibilité se fait en prenant en compte l'énergie contenue dans la structure et ses liaisons chimiques (Mathieu 2013; Mathieu and Alaïme 2014; Mathieu and Alaïme 2015). Ils ont établi un lien de proportionnalité entre la valeur expérimentale h_{50} et le logarithme népérien de la constante de vitesse de la propagation de la décomposition k_{pr} . Cette constante se calcule à l'aide de la BDE de la liaison (X-NO₂) et de l'énergie de la structure cristalline au moyen d'approximations. Une base de données conséquente de 127 molécules organiques contenant toutes un groupement explosif a permis d'établir la relation suivante :

$$\ln(h_{50}) = (-4 \pm 0,1) \ln(k_{pr}) - 5,5 \pm 0,8 \quad R^2=0,789$$

29 molécules ont servi pour la validation. Le coefficient R² est un peu faible sachant que les logarithmes sont utilisés à la fois pour h_{50} et k_{pr} , ce qui « lisse » les résultats. Néanmoins, ce modèle est global pour différentes familles chimiques et prend en compte un nombre important de composés. Ce qui est un bon point que l'on trouve très rarement dans l'étude de la sensibilité et qui devrait être la base de toute étude sur le sujet pour qu'elle soit exhaustive. Cependant, il serait souhaitable que la base de données de validation soit plus conséquente que celle ayant servi à l'établissement de la relation. Un autre point important est mentionné par Mathieu et Allaire concernant les valeurs expérimentales. Sur l'ensemble des données pour lesquelles au moins deux valeurs sont retrouvées dans la littérature, une déviation moyenne absolue de 27% est calculée. La déviation maximale obtenue est de 62 cm. Cela montre la complexité de l'étude de la sensibilité, même à l'échelle expérimentale. Il est donc assez difficile d'obtenir un modèle précis pour l'étude d'une large gamme de molécules énergétiques.

Pour conclure sur cette partie, la sensibilité à l'impact a été largement étudiée et des pistes de recherches très variées ont été suivies. Les avantages et les inconvénients de chacune seront discutés dans une autre partie. Les suivantes traitent des autres sensibilités qui ont été

bien moins étudiées. Les pistes envisagées sont assez semblables à celles sur l'impact et ne seront pas détaillées outre mesure.

2.2. Sensibilité à une onde de choc

Les études sur la sensibilité à une onde de choc consistent à interpréter les résultats obtenus par « gap test » à petite ($P_{X\%}$) et grande échelle ($G_{50\%}$). Pour rappel, le premier paramètre correspond à la pression requise pour initier la décomposition du EM compresser à X% de sa densité maximale théorique et le second à l'épaisseur de vide entre deux EMs donnant une probabilité d'inflammation de 50%.

Les premières études sur la sensibilité au choc étaient axées sur un possible lien avec la sensibilité à l'impact (Storm, Stine et al. 1990). Les résultats obtenus ont rapidement permis de conclure sur la non linéarité des deux paramètres et donc le besoin d'effectuer des recherches spécifiques sur le choc.

2.2.1. Méthodes basées sur la composition élémentaire et les paramètres de la structure moléculaire

L'équipe de Keshavarz et al. a fourni de nombreuses publications sur l'étude de la sensibilité à l'impact en impliquant des paramètres de structures « simples ». Ils ont fait de même sur la sensibilité à une onde de choc pour des résultats expérimentaux à petite et grande échelles.

L'estimation des pressions $P_{X\%}$ à petite échelle est faite pour des compressions de 90%, 95% et 98% (Keshavarz, Motamedoshariati et al. 2007). Dans les trois cas, peu de valeurs sont utilisées par manque de données expérimentales. La relation pour un EM de type $C_aH_bN_cO_d$ est donnée par :

$$P_{X\%} (\text{kbar}) = x_1 + x_2 \left(a + \frac{b}{2} - d \right) + x_3 E_{\alpha CH/NNO_2}^0 + x_4 (A n_{NH_2} - n_{NO_2})_{pure}$$

Avec

- x_1 à x_4 : paramètres ajustables permettant d'obtenir la meilleure régression linéaire à partir des valeurs expérimentales
- $E_{\alpha CH/NNO_2}^0$: paramètre lié à l'existence d'une liaison α -C-H ou N-NO₂ dans un nitroaromatique. Égal à 1 pour les nitramines ou nitroaromatiques présentant une liaison α -C-H. Égal à 0 pour les EMs dépourvus de groupe N-NO₂

- $(A n_{NH_2} - n_{NO_2})_{pure}$: paramètre mettant en valeur la différence entre le nombre de groupements NH_2 et celui de NO_2 . A est une constante, n_{NH_2} est le nombre de groupements NH_2 et n_{NO_2} le nombre de groupements NO_2

Les coefficients de régressions linéaires sont satisfaisants (respectivement 0,93, 0,97 et 0,97 pour des compressions de 90%, 95% et 98%). Les paramètres impliqués sont peu variés (présence de NH_2 , NO_2 et de liaisons α -C-H ou N- NO_2) et les relations seraient certainement différentes pour un set plus large. Comme pour l'impact, ces équations sont insérées dans le code EDPHT 3.0 développé par Keshavarz et al. regroupant différents types de sensibilités (Keshavarz, Motamedoshariati et al. 2014).

Ensuite, Keshavarz et al. se sont penchés sur les résultats obtenus avec le dispositif à grande échelle pour des explosifs purs ou mélangés de type $C_aH_bN_cO_d$ (Keshavarz, Pouretedal et al. 2008). Une relation établie avec 17 explosifs est présentée :

$$G_{50}(mm^{-1}) = 171,47 - 69,10 \rho_0 - 2,61 \left(a + \frac{b}{2} - d \right) - 0,961 Void_{theo} + 12,32 (C - N(NO_2) -)_{pure} \quad ; \quad R^2 = 0,87$$

$$Void_{theo}(\%) = \frac{1/\rho_0 - 1/\rho_{TM}}{1/\rho_0} \times 100$$

Avec

- ρ_0 : densité initiale de l'explosif ($g.cm^{-3}$)
- $(C - N(NO_2) - C)_{pure}$: nombre de groupements C-N(NO_2)-C
- $Void_{theo}$: pourcentage de vide théorique au sein de la structure cristalline (%)
- ρ_{TM} : maximum de densité théorique ($g.cm^{-3}$)

La sensibilité au choc à grande échelle dépend de paramètres de structures physiques et chimiques. Le paramètre calculé $Void_{theo}$ permet de décrire la structure cristalline du composé et semble judicieux pour estimer une propriété liée à la compressibilité (présentée dans la partie 2.1.5.).

2.2.2. Méthodes basées sur l'énergie de dissociation de la plus faible liaison

L'étude de Li et al. sur 11 EMs typiques met en lumière la BDE corrigée au point zéro. Une relation polynômiale a été établie pour une compression de 98% où a_i ($i = 1, 2, 3, \dots, m$) sont des paramètres ajustables par multi-régressions linéaires (Li 2010) :

$$\ln P_{98} (kbar) = a_1 + a_2 BDE_{ZPE} + a_3 BDE_{ZPE}^2 + \dots + a_m BDE_{ZPE}^m$$

Les pressions $P_{X\%}$ augmentent avec l'énergie BDE_{ZPE} . Il faut une valeur de n supérieure ou égale à 4 afin d'obtenir des résultats satisfaisants.

L'étude de Tan et al. (Tan, Long et al. 2010) sur 14 composés nitrés (incluant des aliphatiques, des aromatiques, des nitramines et esters) étudie la liaison X-NO₂ (avec X = C, N, O) et plus particulièrement la charge des groupements NO₂ (Q_{NO_2}) exprimée en eV. Voici la relation :

$$\ln P_{cal} (kbar) = 6,84 \cdot 10^{-4} BDE + 0,532 Q_{NO_2} \quad R^2 = 0,948$$

La contribution de BDE est très faible par rapport à Q_{NO_2} . Plus Q_{NO_2} est grand, plus la sensibilité est élevée. Le coefficient de régression est satisfaisant. Néanmoins, la relation n'est pas convenable pour les molécules azotées non-nitrées. L'étude est donc à compléter en utilisant une base de données plus large.

2.2.3. Méthodes basées sur la structure cristalline

Dans la partie 2.2.1., le pourcentage de vide théorique du cristal a été utilisé pour estimer la sensibilité à une onde de choc qui est en lien avec la compressibilité du matériau. Cela semble judicieux, mais peu d'études se basant sur la structure cristalline ont été faites.

Yoo et al. ont étudié les caractéristiques du PETN subissant un choc avec un spectrophotomètre (Yoo, Holmes et al. 2000). Un modèle thermique basé sur la température post choc a permis de montrer une forte dépendance de la sensibilité du PETN avec l'orientation du cristal : très sensible pour une orientation (110) et peu sensible suivant la direction (100). Au contraire la température de détonation est indépendante de l'orientation du cristal.

Bellito et al. se sont eux penchés sur la surface de 7 RDX cristallins par DSC (Differential Scanning Calorimetry) et AFM (Atomic Force Microscopy) (Bellito, Melnik et

al. 2010; Bellitto and Melnik 2010). Les observations faites sur la surface révèlent une diversité de défauts sur la surface du RDX qui sont quantifiés par des calculs de rugosité. Le degré d'impureté est aussi mesuré. Il n'y a pas de lien statistique entre ces deux propriétés. Le degré d'impureté n'est pas un facteur clé pour l'étude de la sensibilité alors que la rugosité semble avoir une influence. Cette dernière propriété pourrait être insérée dans une relation. Le problème est que la rugosité n'est généralement pas mesurée en amont des tests de sensibilité.

2.2.4. Méthodes basées sur le taux de transfert d'énergie

Wu et al. ont étudié théoriquement la collision entre 2 molécules de PETN pour différentes orientations moléculaires (Wu, Ree et al. 2004). Ils ont observé que la dissociation après collision binaire est de nature unimoléculaire. Le rôle de cette collision est de transférer l'énergie cinétique pour exciter les différents degrés de libertés des deux molécules. Dans ce cas, il y a une absence de transfert ou d'échange d'atomes entre les deux molécules. La dissociation est insensible aux orientations moléculaires et identique à celle pour une molécule de PETN seule.

L'excitation vibrationnelle par choc a été étudiée par McGrane et al. (McGrane, Barber et al. 2005) avec le principe « multiphonons up-pumping » présenté pour l'impact. Ils ont utilisé la spectroscopie Raman pour lier la sensibilité au moyen de couplages anharmoniques entre phonons thermiquement peuplés et vibrons hautes fréquences. Les données obtenues sont comparées à celles calculées par la théorie des collisions pour le PETN, le HMX, le TATB. Tout comme pour la théorie des perturbations, aucune différence fondamentale n'est observée entre les trois EMs. Les calculs effectués sur la densité des états d'un ou plusieurs phonons n'ont donné aucune piste pour un possible lien avec la sensibilité au choc.

2.2.5. Méthodes basées sur l'énergie de résonance et les réactions homodesmiques et isodesmiques

Dernièrement, une nouvelle approche a été proposée pour l'étude de la sensibilité via l'énergie de résonance. C'est une énergie de stabilisation due à la délocalisation des électrons. L'étude est menée par Tan et al. sur 8 composés contenant un cycle benzénique et trois azahétérocycles (Tan, Peng et al. 2012). L'aromaticité des cycles benzéniques et autres hétérocycles est fortement en relation avec l'énergie de résonance (RE).

Pour calculer cette énergie, des séries de réactions homodesmiques et isodesmiques sont élaborées. Une réaction isodesmique conserve le nombre de liaisons de chaque type et le nombre de paires d'électrons (ex : $\text{CH}_3^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{Cl}^-$). Une réaction homodesmique ajoute la prise en compte de la conservation du nombre d'atomes partagés avec les atomes voisins. L'erreur systématique est diminuée de manière significative lors de l'utilisation de ces réactions.

Les calculs d'énergie de résonance sont effectués par DFT et comparés aux valeurs expérimentales $P_{X\%}$. En globalité, plus l'énergie de résonance est élevée, plus la sensibilité au choc sera faible. Les molécules ayant une structure résonante (énergie de résonance élevée) peuvent disperser l'énergie causée par le choc par un mouvement de délocalisation des électrons π . Les points chauds sont plus difficiles à former, la sensibilité est donc plus faible. Si une liaison explosophore est impliquée dans la structure de résonance, sa force va augmenter par délocalisation des électrons π . L'énergie du choc peut rapidement être transférée au sein de la structure de résonance et diminuer la sensibilité.

Ils ont ensuite étudié des azahétérocycles à 4 ou 6 cycles en déterminant les énergies de résonance, les énergies rotationnelles, les énergies BDE et les charges des groupements NO_2 (Tan, Long et al. 2012). La barrière énergétique pour effectuer une rotation est plus élevée pour la liaison N-NO_2 que pour la liaison C-NO_2 . La rotation permet de dissiper l'énergie causée par le choc. La rupture d'une liaison N-NO_2 est donc plus aisée qu'une liaison C-NO_2 et augmente la sensibilité.

Cette étude sur l'énergie de résonance est intéressante et novatrice pour la sensibilité. Contrairement aux méthodes locales (étude des groupements nitrés), c'est une propriété représentative de la globabilité de la molécule. Le problème majeur est que tous les EMs ne possèdent pas de cycles aromatiques. Cette méthode n'est donc pas applicable à tous les composés. Néanmoins, elle est intéressante pour voir l'effet d'une liaison ou d'un groupement lors de la conception de nouveaux EMs en amont.

2.2.6. Méthodes basées sur des modèles physico-chimiques

En 1985, une des premières études sur la sensibilité au choc de Price a lié les valeurs expérimentales G_{50} avec un paramètre important des EMs, le diamètre critique de détonation (Price 1985). Pour cela, plusieurs paramètres mesurés expérimentalement sont utilisés successivement pour estimer le diamètre critique et la sensibilité.

$$\log d_C (mm) = 2,0316 - 0,03437 G_{50}(mm)$$

$$d_C(mm) = 0,685 a$$

$$x^*(8,3)(mm) = a$$

- d_C : diamètre critique permettant la propagation d'une détonation (mm)
- $x^*(8,3)$: distance permettant l'obtention d'une détonation à partir du test « wedge test » où la pression initiale est de 8,3 GPa (mm)
- a : rayon « Extex primer » dans le test (Minimum Primer Test)

Les estimations ne sont pas fiables. Chaque corrélation menant à un paramètre ajoute une erreur supplémentaire à l'estimation de la sensibilité. Toutefois, il faut souligner l'effort fait pour introduire une propriété physique alors qu'à cette époque les relations impliquaient seulement la composition élémentaire.

Pour conclure, la sensibilité à une onde choc a été beaucoup moins étudiée que l'impact. L'attention portée est moindre et peu de données expérimentales sont disponibles. Il est donc aisé d'obtenir des relations convenables avec des coefficients de régressions linéaires satisfaisants. Il est nécessaire d'utiliser une base de données plus vaste et variée afin de valider correctement les corrélations.

2.3. Sensibilité à une décharge électrostatique

Un matériau solide dans un champ électrique agit comme un matériau diélectrique. Une fissure électrique ou électrothermique est créée lorsque qu'un champ électrique est suffisamment intense (Türker 2009). Une fissure électrique peut être le résultat d'interactions de particules libres chargées (électrons ou ions) qui accélèrent sous l'effet d'un champ électrique ou bien le résultat du déplacement de liaisons chargées sous l'action d'un champ électrique externe.

Peu importe le type de décharge, une molécule organique exposée à un champ électrique intense est affectée à cause de sa polarisabilité qui dépend de l'intensité du champ. La polarisabilité augmente avec la taille des atomes et le nombre d'électrons que possède la molécule. Une molécule polaire a un moment dipolaire permanent et la majorité des explosifs font partie de cette classe. Les groupements nitrés ou autres groupes explosophores permettent aux explosifs d'avoir un moment dipolaire électrique permanent aussi longtemps que leur géométrie et leur symétrie le permettent.

2.3.1. Méthodes basées sur les propriétés thermodynamiques

La sensibilité des EMs est déterminée expérimentalement par estimation de l'énergie de la décharge électrostatique E_{ES} nécessaire à l'initiation du matériau. Plusieurs études ont montré une conversion possible entre l'énergie E_{ES} en énergie thermique via un mécanisme thermolytique basse température qui initie la décomposition de la molécule. Au vue de la complexité de ce mécanisme encore méconnu, il doit être considéré comme un problème pluridisciplinaire. Les premières recherches sur la sensibilité à une décharge électrostatique ont alors été effectuées sur les structures moléculaires et la réactivité thermique.

Zeman et al. ont étudié la sensibilité à une décharge électrostatique de 32 arènes nitrés et des nitramines (Zeman, Koci et al. 1999; Zeman, Koci et al. 1999). Ainsi, ils ont établi une relation de forme Evans-Polanyi-Semenov liant le carré de la vitesse de détonation D en $\text{km}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ et l'énergie E_{ES} en J :

$$D^2 = A \cdot E_{ES} + B$$

La vitesse de détonation est calculée au moyen de la densité maximale théorique et les constantes A et B sont déterminées pour les différentes classes de composés étudiées. Zeman et collaborateurs voient en ces résultats de modélisation que la sensibilité à une décharge électrostatique est affectée par la nature des réactions intermoléculaires (mécanisme de décomposition). Mis à part les nitramines, les résultats sont convenables.

Les données expérimentales E_{50} mesurées par Skinner et al. sur poudres explosives secondaires sont définies comme l'énergie nécessaire pour initier la décomposition d'un EM avec une probabilité de 50% (Skinner, Olson et al. 1998). Ils posent que la décharge électrostatique porte la température des particules explosives au point où la réaction se poursuit thermiquement. Pour chaque composé, deux paramètres ont été calculés utilisant un coefficient de vitesse de décomposition thermique globale.

Dans un premier temps, les températures dites « critiques » T_c (pour l'initiation de la décomposition) ont été déterminées suivant la formule de Frank-Kamenetskii pour des particules de 20 microns (en considérant les matériaux sous forme de poudres) :

$$T_c(K) = \frac{Ea/R}{\ln \left[\frac{r^2 \rho Q A E a}{T_c^2 \lambda S h R} \right]}$$

Avec

- E_a : énergie d'activation (J.mol^{-1})
- R : constante des gaz parfait ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
- A : facteur pré-exponentiel (s^{-1})
- r : rayon ou mi-épaisseur des particules (cm)
- ρ : densité (g.cm^{-3})
- Q : chaleur de décomposition (J.g^{-1})
- λ : conductivité thermique ($\text{W}/(\text{cm.K})$)
- Sh : facteur de forme égale à 3,32 pour une sphère (adimensionné)

L'énergie E_{50} est tracée en fonction du rapport $\frac{1000}{T_c}$ et donne un coefficient de régression linéaire satisfaisant de 0,925. Talawar et al. ont utilisé le rapport $\frac{E_a}{T_c}$ et établi une relation linéaire avec la sensibilité, mais aussi des propriétés de détonations (vitesse, chaleur et pression) (Talawar, Agrawal et al. 2006).

Dans un deuxième temps, ils ont déterminé les températures pour lesquelles la constante de vitesse est égale à 10^3 s^{-1} en présentant l'hypothèse que la décomposition est décrite par une cinétique du 1^{er} ordre. On admet que 5% de la décomposition permet d'initier le processus global de décomposition et que la durée de chauffe est de 50 microsecondes. Une corrélation est alors établie entre l'énergie E_{50} et l'inverse de la température $\frac{1000}{T}$ donnant un coefficient de régression linéaire de 0,894. Les résultats sont obtenus sur l'étude de 12 poudres. Cette dernière hypothèse a été reprise par Zeman et al. dans le but de réévaluer la relation précédente pour 53 EMs (Zeman and Koci 2000). Mais les relations pour différentes familles de composés ne sont pas pertinentes.

Les relations de Kamlet-Jacobs sont utilisées par Wand et al. pour déterminer les vitesses et pressions de détonation (Wang, Xiao et al. 2006).

$$D = \Phi^{0,5}(1,011 + 1,312\rho)$$

$$\Phi = N\bar{M}^{0,5}Q^{0,5}$$

$$P = 1,558\Phi\rho^2$$

Avec

- Φ : « characteristic value of explosive »
- P : pression de détonation (GPa)
- D : vitesse de détonation (km.s⁻¹)
- ρ : densité (g.cm⁻³)
- N : nombre de moles de gaz produit par gramme d'explosif (mol.g⁻¹)
- \bar{M} : masse molaire moyenne des produits de détonation (g.mol⁻¹)
- Q : chaleur de détonation (kJ.g⁻¹)

La pression et la vitesse de détonation ont été liées à la sensibilité par des équations linéaires pour 18 nitramines (Wang, Xiao et al. 2006) et 39 arènes nitrés (Wang, Xiao et al. 2006), sans réussir à obtenir de bons résultats. Ils ont alors calculé des paramètres électroniques pour les mêmes composés. De là, une corrélation impliquant l'enthalpie de formation et l'ordre de liaison « Mulliken » N-N (M_{NN}) donne un meilleur accord que précédemment pour 10 nitramines. Pour les arènes nitrées, aucune relation n'est donnée mais l'effet de la charge des groupements (Q_{NO_2}) et l'énergie de l'orbitale LUMO (E_{LUMO}) est soulignée.

Zeman introduit un nouveau paramètre, la limite de thermostabilité T_{max} définie comme la température maximale appliquée à un EM pendant 6 heures sans que sa fonctionnalité soit détruite (Zeman 2008). T_{max} est calculée à partir des paramètres d'Arrhenius pour une décomposition thermique unimoléculaire par la relation :

$$T_{max} = \frac{E_a}{2,303 \cdot R \cdot (\log A - \log k)}$$

Les résultats au moyen de cette propriété pour 29 arènes nitrés ne sont pas convaincants. Zeman a aussi étudié la thermostabilité physique à l'aide de la température. La piste semble intéressante au vu de la modélisation à partir de températures expérimentales. Toutefois, un calcul précis de cette température est nécessaire pour l'utiliser dans un outil prédictif de la sensibilité à une décharge électrostatique.

2.3.2. Méthodes basées sur la composition élémentaire et les paramètres de la structure moléculaire

Dans la lignée de leurs travaux sur la sensibilité à l'impact, Keshavarz et al. ont cherché à relier la sensibilité à une décharge électrostatique en fonction de paramètres de la structure moléculaire.

Dans un premier temps, les propriétés thermodynamiques définies dans la partie précédente ont été déterminées à l'aide de la composition élémentaire et la présence de groupements spécifiques, puis introduites dans les relations pour la sensibilité. C'est le cas de la vitesse maximale de détonation et de la pression maximale de détonation pour l'étude d'arènes nitrés et de nitramines (Keshavarz 2008; Keshavarz 2008; Keshavarz, Pouretedal et al. 2009). Pourtant l'utilisation de corrélations pour estimer les propriétés nécessaires à la détermination de la sensibilité va à l'encontre de l'idée de départ de Keshavarz et al. Cela revient à faire des « corrélations de corrélations » et complique l'estimation. D'autres corrélations, certes moins fiables, ont alors vu le jour à l'aide de 11 nitramines (Hossein Keshavarz, Moghadas et al. 2009) et 17 nitroaromatiques (Keshavarz 2008):

Nitramines :

$$E_{ES}(J) = 3,460 + 6,504 r_{C/O} - 4,059 C_{CH_2NNO_2 \geq 3, C(=O)(O \text{ ou } NH)} \quad R^2=0,86$$

Avec

- $r_{C/O}$: rapport entre le nombre d'atomes de C et d'O
- $C_{CH_2NNO_2 \geq 3, C(=O)(O \text{ ou } NH)}$: paramètre égal à 1 si le composé comporte un nombre de groupement CH_2NNO_2 égal à 3 ou plus, ou, au moins un groupement COO , ou, au moins un groupement $CONH$. En l'absence de ces groupements, le paramètre vaut - 1

Nitroaromatiques :

$$E_{ES}(J) = 4,60 - 0,733n_C + 0,724n_O + 9,16 \frac{R_{nH}}{nO} - 5,14 C_{R,OR} \quad R^2=0,77$$

Avec

- n_C et n_O : nombre respectif d'atomes de C et d'O
- $R_{nH/nO}$: rapport entre le nombre d'atomes de H et d'O

- $C_{R,OR}$: caractérise la présence de groupes alkyl (-R) ($C_{R,OR} = 1$) ou alkoxy (-OR) ($C_{R,OR} = -2$) attachés au cycle aromatique

Ces équations sont incluses dans le code général EDPHT 3.0 de Keshavarz et al. regroupant différents types de sensibilités (Keshavarz, Motamedoshariati et al. 2014).

Des études plus récentes de ce groupe de recherche montrent l'influence de l'énergie d'activation sur la sensibilité à une décharge électrostatique (Keshavarz, Zohari et al. 2013; Zohari, Keshavarz et al. 2014). L'énergie d'activation expérimentale et les propriétés de la structure moléculaire sont utilisées. Des coefficients de régressions linéaires de 0.90 et 0.93 sont obtenus pour l'étude respective de 22 nitroaromatiques et 21 nitramines. Les relations sont plus fiables que les précédentes mais nécessite des expériences complémentaires. L'explication de Keshavarz et al. est qu'il est plus rapide et moins coûteux de mesurer l'énergie d'activation plutôt que la sensibilité.

2.3.3. Méthodes basées sur les propriétés électroniques

La structure électronique d'une molécule est modifiée lorsqu'elle est soumise à une décharge électrique ou électrostatique.

Zhao et al. ont étudié 14 nitramines et établi des corrélations en séparant les composés symétriques et asymétriques suivant le groupement méthylènitramine ($-\text{CH}_2\text{NNO}_2$) des nitramines (Zhao, Zhi et al. 2012). Pour chaque sous-groupe, une corrélation est établie en utilisant Q_{NO_2} et une avec E_{LUMO} , mêlé à la composition élémentaire et le nombre de NO_2 . Les coefficients de régression sont satisfaisants mais présentent peu d'intérêts au vu des sous-groupes de composés établis.

Zhi et al. ont eux utilisé 28 nitroaromatiques et calculé les mêmes propriétés que Zhao et al. en les unissant dans la même relation (Zhi, Cheng et al. 2010) :

$$E_{ES}(J) = (-1)^{n_1} \times 10,16 Q_{\text{NO}_2} - 1,05 n_1 n_2 E_{\text{LUMO}} - 0,20 \quad ; \quad R^2=0,97$$

Où

- Q_{NO_2} : charge du groupement NO_2 (en eV)
- n_1 : nombre de cycles aromatiques
- n_2 : nombre de groupes substitués attachés au cycle aromatique n'incluant pas le groupement NO_2 (et égal à 1 quand il n'y a pas de groupes substitués)

- E_{LUMO} : énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (en eV)

La sensibilité augmente avec Q_{NO_2} alors que E_{LUMO} diminue. Dans cette équation, l'effet des groupes n'est pas pris en compte et donne de mauvais résultats lorsque deux groupements différents sont présents. Comme le montre le coefficient de régression ($R^2=0,97$), la modélisation est satisfaisante mais reste très spécifique à un type de composé.

D'après Türker, une décharge électrique appliquée à une molécule organique provoque le gain ou la perte d'électron(s) qui vont « désintégrer » la molécule en fragments (Türker 2009). En d'autres termes, la décomposition d'une molécule dans un champ électrique se fait via des cations et anions. Le transfert d'un électron implique les niveaux HOMO et LUMO. Les mécanismes d'explosions impliquant des anions et cations ne sont pas étudiés à l'heure actuelle. Il a calculé les énergies des orbitales HOMO et LUMO pour les formes cationiques, anioniques et neutres de nitramines. Sans réussir à établir des relations quantitatives, il conclut que les nitramines se décomposent préférentiellement via l'état anionique dans un champ électrique.

Dans un second temps Türker a pris en compte des considérations électrostatiques. Afin d'aboutir à la rupture d'une liaison explosophore, le surplus d'énergie du stimulus doit être pompé par le système pour surmonter les forces ioniques d'attraction (due à leurs charges opposées). L'énergie requise pour rompre une liaison correspond donc à la somme de l'énergie de dissociation homolytique de liaisons covalentes et de l'énergie de séparation de charges ioniques. Dans le cas de molécules ionisées, le terme d'énergie ionique doit être semblable ou supérieur au terme d'énergie de dissociation de liaison. L'énergie d'attraction ionique, notée E (en $e^2 \cdot \text{Å}^{-1}$), est calculée pour les nitramines par la relation :

$$E(e^2 \cdot \text{Å}^{-1}) = \frac{Q_1 Q_2}{r}$$

Q_1 et Q_2 (en e) correspondent aux charges opposées accumulées sur les atomes d'une liaison de longueur r (en Å). Les valeurs calculées sont comparées aux valeurs E_{ES} . Là encore, aucune relation n'est établie. L'auteur en conclut que le comportement des nitramines est difficile à interpréter à cause de propriétés propres à chaque molécule prise individuellement.

2.3.4. Méthodes QSAR/QSPR et algorithmes génétiques

Un algorithme génétique est utilisé par Wang et al. pour l'étude de la sensibilité de 21 nitramines (Wang, Sun et al. 2013). Sur une base de 470 descripteurs, 5 ont été sélectionnés pour établir une corrélation. Même si le coefficient de régression linéaire s'élève à 0,912, la relation ne présente pas d'intérêt puisque trois descripteurs sont des paramètres d'autocorrélations 2D difficilement calculables. Les deux autres sont le nombre de doubles liaisons et la charge atomique moyenne de la molécule.

Tout comme pour l'impact, les équipes de Bénazet et al. et Fayet et al. ont utilisé une approche QSPR pour estimer l'énergie E_{ES} en fonction de descripteurs.

Les travaux de Bénazet ont été moins poussés pour la décharge électrostatique. Parmi les différents types de descripteurs qui ont été présentés dans la partie sur l'impact, les constitutionnels (pour rendre compte de la composition chimique ou du cristal) et ceux décrivant la taille du système sont mis en avant (Bénazet 2004). Parmi les résultats les plus significatifs obtenus pour 14 EMs et 308 descripteurs, le nombre d'atome de la molécule est le paramètre le plus fréquemment rencontré dans les corrélations générées. Plus le composé comporte d'atomes, plus la sensibilité est faible.

Parmi une large gamme de 300 descripteurs, Fayet et al. en ont retenu 4 afin d'établir une équation. Quatre est considéré comme le nombre optimal de descripteurs (Fayet, Rotureau et al. 2010) :

$$E_{ES}(J) = 26,6n_{single} + 63,3N_{C,max} + 168,4Q_{C,min} - 27,8V_{C,min} + 99,4 \quad R^2=0,90$$

Où

- n_{single} : Nombre de liaisons simples
- $N_{C,max}$: Valeur maximale de l'indice de réactivité nucléophile
- $Q_{C,min}$: Charge partielle minimale
- $V_{C,min}$: Minimum de valence de l'atome de carbone

Cette corrélation établie avec 26 nitroaromatiques est satisfaisante avec un R^2 de 0.9. Les trois derniers descripteurs concernent le carbone de la liaison explosophore (C-NO₂) des nitroaromatiques. Ils sont donc liés à la rupture de cette liaison. Il est difficile de calculer ces paramètres pour un grand nombre de molécules. Cette étude sur la sensibilité à une décharge

électrostatique est la seule à mettre en avant des propriétés de la liaison la plus faible qui ne semble pas être déterminante. Koci et al. ont calculé les énergies BDE de quelques EMs sans réussir à obtenir une corrélation convenable (Koci, Zeman et al. 2001). De ce fait, le mécanisme de conversion de l'énergie à l'impact au centre de la molécule diffère de celui de l'énergie électrostatique. Ces sensibilités ne peuvent pas être corrélées.

Tout comme pour le choc, les résultats expérimentaux pour la sensibilité à une décharge électrostatique sont moindres en volume par rapport à l'impact. Les études sont moins nombreuses et impliquent principalement des propriétés liées à la conversion de l'énergie électrostatique en énergie thermique.

2.4. Sensibilité au stress thermique et stabilité thermique

De nos jours, les méthodes de calculs sur la cinétique de décomposition et la stabilité thermique des EMs sont peu étendues. Seuls les explosifs en poudres polymérisés (PBXs) à base de HMX, de RDX ou encore de TATB ont fait l'objet d'études. D'autres PBXs plus innovants en terme de performance à base de CL-20, de TNAZ, de NTO et de BCHMX sont en phase d'élaboration. Les PBXs sont des matériaux explosifs dans lesquels la poudre est mise en forme par un liant polymère. La nouvelle génération de PBXs vise à être plus performante en termes d'insensibilité, de haute densité, d'énergie et d'intégrité mécanique. La matrice polymère absorbe les chocs, rendant le tout insensible à un accident en apportant une certaine « immunité » au feu et à l'impact d'une balle.

Les aspects à étudier pour la nouvelle génération de molécules incluent à la fois la formulation et le procédé de fabrication, l'initiation et la sensibilité, la décomposition thermique et la stabilité, les propriétés mécaniques ainsi que les paramètres de détonation. Les paramètres de stabilités thermiques tels que le délai d'explosion, la température critique, la limite de thermo stabilité, la température d'autoallumage après 500 jours et l'approximation du temps d'explosion peuvent être calculés à partir des données cinétiques (Chovancova and Zeman 2007). Les dispositifs expérimentaux DSC, ATD et ATG présentés précédemment dans ce manuscrit sont utilisés pour mesurer la cinétique de décomposition ainsi que les propriétés thermodynamiques. La stabilité thermique évalue la violence d'un événement d'auto-allumage dont la sévérité peut varier de la simple rupture bénigne du confinement à une violente détonation. L'évaluation de la stabilité thermique se fait généralement par la mesure de la température de décomposition (T_D), de la chaleur de décomposition ($-\Delta H$) et de changement de phases ou d'états cristallins. Ces aspects sont développés dans cette partie.

2.4.1. Méthodes basées sur l'énergie de dissociation de la plus faible liaison

Le caractère homolytique de la plus faible liaison par décomposition thermique est étudié par Zeman et ses collaborateurs.

La relation de Evans-Polanyi-Semenov (EPS) permet d'étudier le micro mécanisme chimique d'inflammation d'un EM (Zeman, Kohlicek et al. 2003). La relation EPS originale décrit la relation entre l'énergie d'activation E_a (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et la chaleur de réaction ΔH (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) des réactions correspondantes :

$$E_a(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = B \pm \alpha' \Delta H$$

Où

- B : constante pour une série de molécules données ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- α' : « non-dimensional gradient » pour une série de molécules étudiées (adimensionné)

Au moyen d'approximations liant la chaleur de réaction et la vitesse de détonation D , ils définissent le facteur de réactivité thermique noté $E_a R^{-1}$ (avec R constante des gaz parfaits) évaluant la stabilité thermique :

$$E_a R^{-1}(10^{-3} K) = b \pm a D^2$$

Les constantes a et b sont obtenues par régressions linéaires multiples. Ainsi, en utilisant des résultats expérimentaux d'ATD pour 11 nitramines, ils ont établi un lien entre la réactivité thermique et la charge q^N (en eV) de l'atome N du groupement NO_2 de la plus faible liaison (Zeman and Friedl 2004; Zeman, Friedl et al. 2006) :

$$E_a R^{-1}(10^{-3} K) = a q^N b$$

Les résultats sont bons pour des nitramines de structures proches, sachant que seulement 11 nitramines ont été étudiées. Cette approche a été très peu suivie pour la sensibilité au stress thermique.

2.4.2. Méthodes basées sur la composition élémentaire et les paramètres de la structure moléculaire

Keshavarz et ses collaborateurs ont peu étudié la sensibilité thermique. Une étude se penche sur l'estimation de la température de décomposition d'arènes nitrés et une seconde sur

l'enthalpie de décomposition de nitroaromatiques. Seule la composition élémentaire et les paramètres de la structure moléculaire sont utilisés dans les relations.

La relation pour estimer la température de décomposition T_D est obtenue à l'aide de 12 arènes nitrés (Keshavarz, Pouretedal et al. 2009). Les paramètres de structures sont très spécifiques (exemple : nombre de groupements 1,3,5-trinitrobenzène dans la molécule) puisque les composés étudiés sont similaires et la relation n'est pas intéressante.

En revanche, ils ont récemment étudié une large gamme de 77 composés afin d'établir une corrélation pour estimer l'enthalpie de décomposition de nitroaromatiques (Keshavarz, Ghani et al. 2015). Une relation simple de Saraf et al. pour des nitroaromatiques propose de multiplier le nombre de groupements NO_2 $n(\text{NO}_2)$ pour avoir un ordre d'idée de l'enthalpie de décomposition (Saraf, Rogers et al. 2003):

$$-\Delta H(\text{kcal. mol}^{-1}) = 75 \times n(\text{NO}_2)$$

En ce sens, pour une meilleure précision, Keshavarz et al. ont établi leur relation en ajoutant les contributions négatives ($\Delta H_{\text{decomp}}^-$) et positives ($\Delta H_{\text{decomp}}^+$) de l'enthalpie de décomposition. La présence de liaisons et groupements spécifiques alimentent les valeurs de ces paramètres (non présentés en détail ici).

$$-\Delta H(\text{kJ. mol}^{-1}) = -53,32 + 362n(\text{NO}_2) - 99,33\Delta H_{\text{decomp}}^- + 108,9\Delta H_{\text{decomp}}^+$$

Un coefficient de régression linéaire de 0,94 est obtenu pour les 59 molécules de la base de données pour l'établissement et seulement 0,78 pour les 19 composés de la base de données de validation.

Un problème majeur se pose lorsque l'on veut estimer la sensibilité d'un composé polyfonctionnel. La précision des résultats se base sur des paramètres structuraux de composés de sensibilités connues. Ce qui va à l'encontre de la recherche de nouveaux EMs.

2.4.3. Méthodes QSAR/QSPR et algorithmes mathématiques

Plusieurs modèles ont été développés pour estimer la sensibilité thermique sans être convainquants. Du fait du manque de données expérimentales, tous sont exclusivement basés sur l'étude de nitroaromatiques.

Saraf et al. ont proposé le premier model QSPR pour modéliser les températures de décomposition de 38 EMs (Saraf, Rogers et al. 2003). Ils ont mis en avant le moment

dipolaire électrique, la délocalisation des électrons et la charge atomique. Néanmoins le coefficient de régression obtenu de 0,6 est très faible.

Des descripteurs dérivés du potentiel électrostatique sont utilisés par Sang et al. pour 22 composés (Sang, Zou et al. 2011). Une relation fiable est trouvée ($R^2=0,928$) avec trois descripteurs : la somme des potentiels positifs, la moyenne des potentiels négatifs et le potentiel électrostatique positif maximal sur la surface moléculaire. Néanmoins les molécules sont similaires et le modèle non validé.

Ensuite, Fayet et son équipe ont mené plusieurs études sur le sujet (Fayet, Joubert et al. 2009; Fayet, Rotureau et al. 2009; Fayet, Rotureau et al. 2010; Fayet, Rotureau et al. 2010). Les premières étaient basées sur 22 composés et deux relations ont été proposées. La première implique 6 descripteurs (le moment dipolaire, la polarisabilité, l'énergie d'atomisation, le potentiel d'ionisation, la rugosité chimique et l'indice d'électrophilicité) donnant un coefficient de régression linéaire de 0,91 et la seconde 3 descripteurs (nombre d'atomes d'azote, ordre de liaison moyen de l'atome d'azote, indice maximal du caractère électrophile de l'atome d'oxygène) pour un coefficient de 0,98.

Plus récemment, ils ont utilisé un set plus conséquent de 77 nitroaromatiques et développé une nouvelle relation avec 4 descripteurs (Fayet, Rotureau et al. 2011) :

$$-\Delta H(kcal.mol^{-1}) = -282,3 + 333,5 n_{NO_2} - 1214,5 E_{C,avg} + 7,4 \alpha - 275,6 {}^0IC_{avg}$$

Avec

- n_{NO_2} : nombre de groupements NO_2
- $E_{C,avg}$: indice de réactivité moyen pour 1 électron
- α : polarisabilité (en unité atomique a.u.)
- ${}^0IC_{avg}$: indice d'information de contenu moyen (ordre 0)

Les descripteurs impliqués dans la relation sont difficilement calculables pour un grand nombre de molécules. La relation est satisfaisante avec un coefficient de régression linéaire de 0,84 mais échoue lors de la validation. Dans les équations de Fayet et al., peu de descripteurs sont repris d'une étude à l'autre et aucune relation n'a pu être validée.

Un algorithme génétique (QSARINS) a permis à Li et al. de travailler sur la même base de 77 molécules (Li, Liu et al. 2013). Ils présentent un algorithme plus fiable qu'une

approche QSPR pour établir une équation. Cependant, comme précédemment pour l'étude de la décharge électrostatique, les descripteurs utilisés sont difficilement calculables (indices d'autocorrélations 2D, etc) et ne présentent pas d'intérêt pour l'étude.

De manière générale, les études sur la sensibilité thermique ne sont pas convaincantes et aucun modèle n'a fourni de bons résultats pour une gamme de composés variés. Premièrement, parce qu'un tel set de données expérimentales n'est pas disponible dans la littérature. Et deuxièmement, parce que peu de propriétés similaires sont retrouvées dans les différents travaux, ce qui montre la complexité du sujet.

2.5. Sensibilité à la friction

La friction est un phénomène très complexe et souvent engendré par l'action d'un autre type de stimulus (par exemple un impact ou une onde de choc), ce qui rend son étude « isolée » très compliquée. À l'heure actuelle, la friction a été très peu étudiée et seulement trois études sont recensées.

La plus ancienne a été initiée par Bénazet et al. à l'aide d'un modèle QSPR (Bénazet 2004; Bénazet, Jacob et al. 2009). Les valeurs expérimentales *ISF* (en newton) de sensibilité à la friction sont utilisées. Des descripteurs variés ont été analysés pour dégager les propriétés ayant une influence sur la friction. On retrouve des descripteurs topologiques, spatiaux, thermodynamiques ou encore électroniques. La corrélation suivante donne un R^2 égal à 0,844 pour 106 données expérimentales de toutes familles chimiques (parfois plusieurs valeurs pour un même composé) :

$$ISF = 5,01992 + 142,019(Jurs_RPCG - 0,41748) + 37,2524(LUMO - 218872)^2 + 3,09586(27,1884 - T_{Nm}) - 0,288137(-236,975 - Eelec/e)$$

Où

- *Jurs_RPCG* : plus haute charge atomique positive sur le total des charges positives
- *LUMO* : énergie de l'orbitale moléculaire LUMO
- T_{Nm} : taux d'azote de la molécule en masse
- *Eelec/e* : énergie électronique moyenne par électron

Ensuite, ils ont ajouté à la liste initiale des descripteurs de la structure cristalline obtenus avec le logiciel GenMol sur des structures 3D en utilisant des données obtenues par

diffraction des rayons X (Bénazet, Jacob et al. 2003). La nouvelle relation implique alors trois paramètres différents liés au potentiel électrostatique et aux réactions intermoléculaires. Un coefficient de régression linéaire satisfaisant de 0,911 est obtenu pour l'étude de 22 EMs :

$$ISF = 125,721 + 220,69(MEP > 0)^2 + 1,18402(intermol_interaction_NN - 5)^2 + 7,25805(12,5 - intermolO/gpNRJ)^2$$

Avec

- $MEP > 0$: potentiel électrostatique moyen positif à la surface du cristal
- $intermol_interaction_NN$: nombre d'interactions intermoléculaires au voisinage des atomes terminaux du groupement énergétique
- $intermolO/gpNRJ$: nombre d'interactions intermoléculaires au voisinage des atomes porteurs du groupement énergétique

L'observation faite est que plus on compte de réactions intermoléculaires stabilisatrices au voisinage des groupements énergétiques, cumulé à un potentiel électrostatique positif sur la surface du cristal, moins le composé est sensible à la friction.

En 2013, après avoir établi des relations pour la sensibilité à l'impact et au choc, Smirnov et al. ont étudié la sensibilité à la friction à l'aide de la cinétique chimique et de la thermodynamique (Smirnov, Voronko et al. 2013). Les valeurs mesurées expérimentalement pour évaluer la friction sont :

- $P_{fr.ll}$: limite basse de sensibilité à la friction définie comme le maximum de pression pour l'explosif pressé entre deux plans en acier espacés de 1.5 mm pour laquelle il n'y a pas d'explosion pour 25 essais (MPa)
- $P_{fr.50\%}$: pression pour laquelle une probabilité de 50% d'inflammation est mesurée. Elle est définie pour 25 essais sur un explosif pressé entre deux plans en acier espacés de 1,5 mm (MPa)

Ainsi pour l'étude de 13 matériaux communs ils ont établi les relations suivantes :

$$P_{fr.ll}(MPa) = (\rho \cdot B)^{1.616} (Q_{max}^{0.5})^{-0.8618} (500 - T_{mel})^{0.4016} / 10$$

$$P_{fr.50\%}(MPa) = (\rho \cdot B)^{1.647} (Q_{max}^{0.5})^{-0.5646} (500 - T_{mel})^{0.3138} / 10$$

Avec

- ρ : densité du monocristal ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

- B : quantité d'atomes en grammes pour 1 kg de composé (g-atom.kg⁻¹)
- T_{mel} : température de fusion (°C)
- Q_{max} : chaleur d'explosion maximale (kcal.kg⁻¹)

Pour des données expérimentales pouvant atteindre 1250 MPa, les déviations moyennes absolues sont respectivement de 182 MPa et 102 MPa pour la première et la deuxième équation, ce qui est relativement élevée pour l'étude de 13 molécules.

Les propriétés présentes dans ces deux corrélations sont identiques par rapport aux études à l'impact et au choc faites par ce groupe de recherche. Le fait de se restreindre à quelques propriétés n'est sûrement pas la bonne solution car un composé peut être sensible à l'impact mais pas à une onde de choc.

Récemment, Keshavarz et al. ont étudié des nitramines (linéaires et cycliques) à l'aide de la composition élémentaire et de la structure moléculaire (Keshavarz, Hayati et al. 2015). Une relation est établie avec 20 composés à l'aide du nombre d'atomes d'hydrogène n_H , d'azote n_N et d'oxygène n_O , la masse molaire Mw , ainsi que les contributions positives P_{FS}^+ et négatives P_{FS}^- ajustées suivant la présence de groupements et liaisons spécifiques :

$$ISF = 600,8 - 2428,6(n_H/Mw) - 6481,4(n_N/Mw) - 9560,9(n_O/Mw) + 54,5P_{FS}^+ - 77,8P_{FS}^- \quad R^2=0,978$$

Le coefficient de régression linéaire et l'erreur moyenne absolue égale à 6.44 N sont satisfaisants. Ils ont ensuite testé leurs relations avec un set de validation de 11 composés. La valeur moyenne absolue est plus grande et s'élève à 10,7 N. L'estimation est satisfaisante dans l'ensemble. Cependant, les facteurs correctifs présents dans les expressions de P_{FS}^+ et P_{FS}^- sont spécifiques aux nitramines.

Pour conclure sur cette partie, il y a un vrai manque de données expérimentales sur la sensibilité à la friction.

3. Analyse critique et conclusions

Le but de cette section est de dégager les avantages et inconvénients de chaque méthode pour avoir une vision globale des travaux antérieurs vis-à-vis de la thématique de cette thèse. Cela permettra de tirer profit des bons points à prendre en compte pour le développement de modèles.

Les méthodes basées sur la composition élémentaire et les paramètres structuraux sont les premières études sur la sensibilité des EMs. Souvent basées sur un seul paramètre (exemple OB_{100}) et non validées, la fiabilité de ces relations n'est pas certaine. Les corrélations récentes élaborées, notamment par Keshavarz et son équipe, ont comme principal avantage d'être simples à utiliser. Elles ne nécessitent pas de calculs lourds et sont applicables pour plusieurs classes de composés. Ces méthodes ont pour défaut de ne pas être générales. Soit les relations sont établies par familles de composés, soit une relation globale considère des paramètres qui sont ajustés en fonction des groupements spécifiques de chaque famille, ce qui revient au même. Le but étant de synthétiser des nouveaux EMs, les groupements « novateurs » ne sont pas inclus. Ensuite, les relations sont développées à l'aide d'un set de base contenant peu de composés et souvent de mêmes structures. Les équations obtenues sont donc fiables (R^2 élevés), mais difficilement extrapolables à de nouveaux composés. Pour finir, certaines propriétés « évidentes » (non ajustées sur les valeurs de sensibilité) des EMs comme le nombre de groupements nitro ou la balance en oxygène sont souvent prises en compte mais il est évident que ces propriétés seules ne suffisent pas à prédire correctement la sensibilité.

Les méthodes basées sur l'énergie de dissociation de la plus faible liaison sont applicables à différentes classes de composés, à condition que les molécules comportent une liaison explosophore. Pour les composés de mêmes structures, les résultats sont fiables. Un autre avantage est que les paramètres liés à la plus faible liaison sont facilement calculables (BDE, Q_{NO_2}, \dots) même si une certaine puissance informatique est nécessaire. Néanmoins, il faut pour cette méthode que l'inflammation se fasse par la rupture de la liaison la plus faible, ce qui repose sur une hypothèse. Les mécanismes de décomposition étant mal connus, cette hypothèse n'est pas vérifiée, même si l'influence des groupes NO_2 ou NO_3 est indéniable pour les EMs. Pour des molécules de structures complexes (ayant plusieurs groupements différents par exemple), les résultats de simulation sont décevants. Pour finir, le défaut majeur est de se focaliser sur les groupements nitrés, mêmes s'ils sont importants, l'influence des autres groupements et du reste de la molécule ne peuvent être négligés. Ceci explique grandement les mauvais résultats pour les molécules complexes. Pour conclure, les propriétés impliquant l'énergie de dissociation de la plus faible liaison ne seront pas calculées. Le but étant d'établir un modèle global pour des EMs variés et complexes, les limites décrites ici ne vont pas en ce sens.

Les méthodes récentes développées sur le potentiel électrostatique mettent en lumière l'influence de toutes les zones d'une molécule. Ces études sont encore récentes mais les

estimations de la sensibilité à l'impact sont prometteuses. Les recherches effectuées tendent à identifier les propriétés ayant un lien avec la sensibilité, et non pas d'ajuster des paramètres à partir des données de sensibilité. De plus, les modèles récents sont hybrides, c'est-à-dire qu'ils mettent en jeu des propriétés de différentes natures (électroniques, thermodynamiques, cristallines), ce qui permet d'étendre la prévision à des molécules plus complexes. Néanmoins, le calcul des propriétés liées au potentiel électrostatique est complexe (calcul empirique ou semi-empirique) et nécessite un ordinateur puissant. Pour l'instant, seule la sensibilité à l'impact a fait l'objet d'études. En conclusion, les bons résultats obtenus avec un modèle hybride pour un set composé de nitroaromatiques et de benzofuroxanes demandent à être étendus à une gamme plus large de composés et à d'autres sensibilités. Ces méthodes sont retenues pour notre étude. Le seul inconvénient est le recours à des calculs semi-empiriques plus ou moins contraignants selon la taille des molécules. Pourtant, il est sûrement essentiel d'utiliser ce type de propriétés pour la compréhension de la sensibilité.

Les méthodes basées sur des descripteurs prennent en compte un grand nombre de composés. Que ce soit avec une approche QSPR ou un algorithme mathématique, le set de base comporte beaucoup de composés et implique toutes les classes de composés. Ces méthodes reposent sur l'étude statistique d'un grand nombre de données. Cela pose problème pour les sensibilités où il y a un manque de données expérimentales. De plus, les descripteurs sont de natures variées (topologiques, structurales, moléculaires, chimiques, etc) et permettent d'obtenir des modèles hybrides. Néanmoins, les descripteurs sont complexes et il n'est pas facile de les calculer et ceci complique la prévision de la sensibilité de nouvelles molécules. Le fait d'avoir un large set de base donne de bons résultats globaux, mais les méthodes ne sont pas validées pour autant. Pour finir, ces méthodes ne sont pas retenues pour notre étude car l'utilisation de descripteurs difficilement calculables n'est pas favorable pour l'établissement de corrélations d'utilisations faciles. Néanmoins, ces méthodes sont utiles pour pointer du doigt les types de descripteurs ou propriétés à inclure dans les modèles.

Les méthodes basées sur la structure cristalline sont en majorité fondées sur la formation de points chauds. La création de points chauds n'est pas modélisée à ce jour, il est donc difficile d'établir des relations quantitatives. Les études faites en se basant sur la structure cristalline montrent surtout que celle-ci ne peut être négligée pour la prévision de la sensibilité. La présence de défauts structuraux, siège de la formation de points chauds, est importante pour l'initiation de la décomposition. C'est la structure cristalline qui fait qu'une molécule solide est complexe et que sa sensibilité peut être différente par rapport aux

composés de la même classe. Comme l'ont évoqués certains auteurs, un modèle hybride comprenant des paramètres cristallins pourrait prédire la sensibilité d'édifices complexes. Le problème majeur est qu'aucune analyse du cristal n'est faite avant les tests de sensibilités, ne permettant pas d'avoir de données concrètes pour travailler. Pour conclure, les EMs sont quasiment tous cristallins à température ambiante. Même si l'effet de l'état cristallin est indéniable vis-à-vis de la sensibilité, ce dernier problème ne permet pas d'inclure des propriétés de la structure cristalline dans les corrélations.

Le taux de transfert de l'énergie fournie par un stimulus à la molécule est important pour comprendre les mécanismes de décomposition des EMs. Même s'il est complexe, le principe est compris mais peu de propriétés de transfert sont mises en relation avec la sensibilité. Ces études sont très récentes et demandent à être approfondies. Ces méthodes ne sont pas retenues pour notre étude.

Des modèles de détermination de la sensibilité par des méthodes physico-chimiques sont proposées pour le choc, l'impact et la friction. Ces études sont effectuées en majorité par un groupe de recherche russe qui considère que la thermodynamique et la cinétique chimique suffisent à la prévision de la sensibilité de EMs. Les propriétés thermodynamiques sont aisément calculables. Les résultats sont fiables pour les molécules testées. Néanmoins, peu de composés ont été étudiés, il n'est pas possible de savoir à l'heure actuelle si la méthode est extensible à d'autres composés. Les propriétés majeures comme la température de fusion ou d'ébullition, sont importantes pour la décomposition en phase gazeuse de substances initialement solides. Les lier à d'autres propriétés moléculaires, cristallines ou électroniques semble judicieux. Pour conclure, lorsqu'un EM subit un apport énergétique d'un stimulus externe, la décomposition peut s'initier suite au passage rapide du EM de l'état solide, à l'état liquide puis gazeux. La possible influence de températures et d'enthalpies de changement d'états est donc à vérifier. Ces méthodes sont retenues pour notre étude.

Les méthodes basées sur les propriétés électroniques mettent en jeu les énergies des orbitales moléculaires. Ces paramètres sont présents dans d'autres méthodes comme dans les approches QSPR par exemple. L'influence de ces propriétés, notamment des énergies des orbitales HOMO et LUMO, semble être importante. La distribution électronique rend compte de la stabilité d'un composé, les propriétés qui en découlent devraient aider à la prévision de la sensibilité. Les études faites sont récentes et les résultats, même pour des composés similaires, ne sont pas convaincants. La structure électronique est aussi prise en compte dans

le calcul de la densité électronique et du potentiel électrostatique apportant des résultats plus encourageants. En conclusion, les résultats n'étant pas convainquants, ces méthodes ne sont pas retenues.

L'étude sur le lien entre l'énergie de résonance et la sensibilité est une nouvelle piste de recherche. Aucune corrélation n'est exposée à ce jour. Néanmoins, les études faites sur la sensibilité aux chocs permettent une bonne compréhension du transfert d'énergie en observant la délocalisation des électrons. Tout comme pour les méthodes liées aux transferts d'énergie, les études sont complexes et doivent être approfondies. L'énergie de résonance pourrait être un facteur important de la sensibilité. Pour finir, il est pour le moment difficile d'inclure ces propriétés dans des corrélations.

Le tableau 1 récapitule les avantages et les inconvénients des méthodes analysées précédemment :

Méthodes basées sur ...	Avantages	Inconvénients
La composition élémentaire et les paramètres de la structure moléculaire	<ul style="list-style-type: none"> - Simple à utiliser, pas de calculs lourds - Applicable à plusieurs classes de composés - Fiable pour composés de mêmes structures 	<ul style="list-style-type: none"> - Propriétés peu variées - Set de base restreint - Déviation large pour les molécules complexes - Pas de méthode générale - Paramètres ajustés sur les données de sensibilités → Problème pour la recherche de nouveaux EMs
L'énergie de dissociation de la plus faible liaison	<ul style="list-style-type: none"> - Propriétés faciles à calculer - Applicable à plusieurs classes de composés (si liaison explosophore) - Fiable pour les composés de mêmes structures 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite une certaine puissance numérique - Basé sur une hypothèse (à vérifier) - Propriétés peu variées - Déviation large pour les molécules complexes - Se focalise uniquement sur les groupes nitrés
Le potentiel électrostatique	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne précision des résultats, même pour les structures complexes - Met en lumière l'influence des charges sur toute la molécule - Certains modèles hybrides prometteurs 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite une certaine puissance numérique - Propriétés complexes à calculer (DFT,...)
Des descripteurs et algorithmes mathématiques	<ul style="list-style-type: none"> - Applicable à plusieurs classes de composés - Modèles hybrides - Met en lumière l'influence d'un type de propriété 	<ul style="list-style-type: none"> - Déviation large pour les molécules complexes - Descripteurs difficiles à calculer - Difficile de prédire la sensibilité de nouvelles molécules - Nécessité d'avoir un grand set de base
La structure cristalline	<ul style="list-style-type: none"> - Important pour la prévision de la sensibilité de molécules complexes - Propriétés cristallines à inclure dans un modèle hybride 	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de relation quantitative - Formation de points chauds non modélisée - Pas d'analyse du cristal lors des tests à l'impact
Le taux de transfert d'énergie	<ul style="list-style-type: none"> - Peut permettre de comprendre les mécanismes de décomposition - Etude récente pas encore aboutie 	<ul style="list-style-type: none"> - Principe complexe - Peu de paramètres liés à la sensibilité identifiés - Pas de relation quantitative
Un modèle physico-chimique	<ul style="list-style-type: none"> - Propriétés thermodynamiques facilement calculables - Résultats fiables - Etude récente, peut être améliorée 	<ul style="list-style-type: none"> - Peu de composés étudiés ce qui fait que les modèles ne sont pas validés - Interrogation sur l'extensibilité des modèles
Les propriétés électroniques	<ul style="list-style-type: none"> - Certaines propriétés semblent avoir une influence 	<ul style="list-style-type: none"> - Résultats décevants
L'énergie de résonance	<ul style="list-style-type: none"> - Peut permettre de comprendre les mécanismes de décomposition - Etude récente pas encore aboutie 	<ul style="list-style-type: none"> - Principe complexe - Peu de paramètres liés à la sensibilité identifiés - Pas de relation quantitative

Tableau 1 : Récapitulatif succinct des avantages et inconvénients des méthodes utilisées pour estimer les différents types de sensibilités des matériaux énergétiques

Pour conclure sur cette partie, les études sur la sensibilité aux divers stimuli est un sujet encore largement étudié aujourd'hui. Les modèles sont basés sur des théories, méthodes et propriétés différentes. Aucun modèle n'a été correctement établi et validé pour une grande variété de molécules. Globalement, les études précédentes ont montré la nécessité d'opter pour un modèle hybride, impliquant des propriétés diverses afin de réunir les spécificités des molécules dans une relation. Le second point est d'utiliser des paramètres ayant un lien avec la sensibilité, et non des paramètres qui en découlent. Cette bibliographie est la base qui va permettre de guider notre étude. La section 4. zoome sur les méthodes de calculs des propriétés à impliquer dans les corrélations.

Chapitre III :

MÉTHODES DE CALCULS

4. Méthodes de calculs des propriétés susceptibles d'être mises en œuvre dans des corrélations

Cette partie est consacrée à la présentation des méthodes de calculs des propriétés à prendre en compte dans les corrélations pour les différentes sensibilités.

Pour récapituler, les paramètres moléculaires et structuraux, les paramètres liés aux potentiels électrostatiques, ainsi que les propriétés physico-chimiques de EMs sont calculés pour tester leurs pertinences vis-à-vis de la sensibilité. Pour réaliser cela, des calculs semi-empiriques sont réalisés pour estimer les enthalpies et les propriétés liées aux potentiels électrostatiques. Ces calculs se font pour les composés pris à l'état gazeux. Il peut sembler paradoxal d'étudier à l'état gazeux des molécules qui se trouvent quasiment toutes à l'état solide à température ambiante. Néanmoins, des études pointues de la combustion de composés comme le RDX ou le céto-RDX ont permis de mettre en évidence leurs présences à l'état gazeux au ras de la zone réactionnelle lors de la décomposition. L'étude de la phase gazeuse a donc un sens, d'autant que la flamme survient dans la phase gazeuse au dessus du solide. Ensuite, des propriétés physico-chimiques telles que les températures et enthalpies de changements d'états sont déterminées. Une méthode d'additivité de groupement a été choisie offrant la possibilité d'étudier un grand nombre de composés dans un temps raisonnable.

La partie 4.1. présente les méthodes semi-empiriques utilisées dans notre étude en commençant par les fondements de la chimie quantique. La chimie quantique ne peut être considérée comme semi-empirique mais théorique pour certaines applications. Cependant, le sujet traité ici met en œuvre des méthodes théoriques ajustées sur des données expérimentales d'où le qualificatif utilisé, parfois, de semi-empirique.

4.1. Méthodes semi-empiriques

4.1.1. La chimie quantique

Depuis ces dernières décennies, les méthodes de simulation numérique et de modélisation ont connu un essor considérable dans tous les domaines comme l'économie, la météorologie, la biochimie et la physique nucléaire. Cet essor est dû au développement de manière croissante de la technologie des ordinateurs.

Actuellement, les méthodes de la chimie quantique permettent de déterminer des grandeurs énergétiques et géométriques, des propriétés spectroscopiques et électriques et la réactivité chimique des molécules. Les parties suivantes présentent les méthodes de calculs de la chimie quantique actuellement utilisées, en débutant par le fondement même de ces méthodes, l'équation de Schrödinger.

4.1.1.1. Fondement de la chimie quantique et approximations

Au début du XX^{ème} siècle, les lois de la mécanique classique élaborées par Isaac Newton ne sont plus suffisantes pour prédire le comportement de particules de petites tailles telles que les noyaux ou encore les électrons. La mécanique quantique a été développée afin de pallier ce manque.

A - Equation de Schrödinger

La chimie quantique repose sur les principes de la mécanique quantique visant à déterminer la fonction d'onde du système polyélectronique, que ce soit pour un atome ou une molécule. Cette fonction d'onde décrit le système de manière la plus complète possible. Dans un état stationnaire (qui n'évolue pas dans le temps), la fonction d'onde est mise en relation avec l'énergie par l'équation de Schrödinger (Schrödinger 1926) :

$$H\Psi = E\Psi$$

Où

- H : opérateur hamiltonien associé à la somme de l'énergie cinétique potentielle du système
- Ψ : fonction d'onde dépendante des coordonnées des électrons et des noyaux
- E : énergie de l'état stationnaire.

L'opérateur hamiltonien quant à lui est défini par la somme de l'énergie cinétique T et l'énergie potentielle V dans le cas où les coordonnées générales sont indépendantes du temps, soit :

$$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V$$

Où

- \hbar : constante de Planck réduite
- m : masse de la particule
- Δ : opérateur Laplacien

L'équation de Schrödinger est seulement soluble pour des systèmes très simples. La molécule d'hydrogène ionisée H_2^+ est le système le plus complexe pour lequel on peut résoudre exactement l'équation de Schrödinger. Dans le cas général, on interprète les phénomènes étudiés à l'aide de solutions approchées qui doivent être précises. Dans ce but, les scientifiques ont développé un ensemble de méthodes se basant sur des formalismes mathématiques. Les progrès en chimie quantique dépendent donc essentiellement de l'élaboration de méthodes d'approximations fiables.

B - Approximation de Born Oppenheimer

De nombreux calculs en physique de la matière sont basés sur l'approximation dite de « Born Oppenheimer » faisant référence aux deux auteurs l'ayant énoncée (Born and Oppenheimer 1927). Elle se base sur le principe que la masse des électrons est beaucoup plus faible que celles des noyaux et donc leurs mouvements beaucoup plus rapides. Pour chaque déplacement des noyaux, les électrons peuvent se repositionner très rapidement. Cette approximation prend alors en compte l'évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes.

De ce fait, l'équation de Schrödinger se sépare en un produit de deux fonctions d'ondes décrivant respectivement les électrons et les noyaux :

$$\Psi = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \Psi_n(\vec{R})$$

Où

- Ψ : fonction d'onde totale
- $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$: fonction d'onde électronique
- $\Psi_n(\vec{R})$: fonction d'onde nucléaire

On peut scinder l'hamiltonien en une partie nucléaire et une partie électronique. Cela revient à traiter le problème des électrons dans un champ fixe de noyaux. L'approximation de Born-Oppenheimer est seulement valable lorsque le couplage des mouvements électroniques

et nucléaires est négligeable. Cette approximation est la base de toutes les méthodes qui seront présentées dans la partie 4.1.1.2.

4.1.1.2. Méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger

Les méthodes développées pour résoudre l'équation de Schrödinger diffèrent sur le calcul de la fonction d'onde électronique. Ainsi, on pourra opter pour des méthodes semi-empiriques ou *ab initio* (ou non empiriques) en fonction de l'approximation choisie pour le calcul de la fonction d'onde. Les résultats obtenus ont une fiabilité liée aux approximations introduites. La prise en compte de la corrélation électronique est indispensable pour l'obtention de valeurs précises. Pour un problème donné, le choix de la méthode est souvent d'ordre technique puisqu'il faut faire un compromis entre le temps de calcul et la fiabilité des résultats.

A - Méthodes *ab initio*

Les méthodes dites *ab initio*, signifiant en latin « dès le début », permettent la résolution de l'équation de Schrödinger à partir des équations fondamentales décrites dans les parties précédentes. Elles permettent d'obtenir des grandeurs caractéristiques de systèmes atomiques et moléculaires (énergies, propriétés mécaniques, propriétés structurales, etc). Les équations fondamentales ayant des dérivées partielles complexes, la résolution numérique se fait à l'aide d'approximations afin de simplifier la résolution et de gagner en temps de calcul.

L'approximation Hartree-Fock (HF) est couramment utilisée dans la mesure où elle est la base d'une majorité des méthodes *ab initio* (Hartree 1928; Fock 1930). Son principe consiste à décomposer la fonction d'onde en produit d'orbitales moléculaires. De ce fait, les interactions instantanées entre électrons et l'influence des spins ne sont pas pris en compte. Elle est donc assez grossière et permet des calculs rapides pouvant s'avérer utiles pour prévoir la géométrie des espèces chimiques. Néanmoins, l'approximation HF ne prend pas en compte la corrélation électronique. Ce qui entraîne des imprécisions dans la méthode qui ne peut pas être utilisée pour des calculs d'énergies. Ainsi, des modifications de la méthode HF ont été faites pour pallier ce manque, on les appelle les méthodes post-Hartree Fock. Elles prennent en compte le mouvement des électrons et permettent une résolution plus précise de la fonction d'onde.

Les méthodes des interactions de configuration (CI) sont basées sur la combinaison linéaire de déterminants de Slater représentant l'état fondamental et les états excités (obtenus en excitant des électrons des orbitales occupées vers des orbitales virtuelles) (Slater 1951). Par exemple les méthodes QCISD (Quadratic Configuration Interaction Single Determinant) et CCSD (Couple Cluster Single Determinant) sont largement utilisées. Ce principe est aussi la base des méthodes G2 (Gaussian-2) et G4 (Gaussian-4).

La théorie des perturbations de Moller-Plesset (MP) consiste à écrire l'hamiltonien, la fonction et l'énergie du système sous la forme de termes d'ordre zéro et de termes de perturbations de différents ordres. Suivant l'ordre de perturbation, on aura différentes méthodes dont les plus utilisées sont MP2 (perturbation d'ordre 2) et MP4 (perturbation d'ordre 4).

Dans le but d'étudier des molécules sans limite de taille, problème des équations HF, les méthodes semi-empiriques ont été développées.

B – Méthodes semi-empiriques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les méthodes semi-empiriques ont été proposées dans le but de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger par l'introduction de nouvelles approximations, et ainsi étudier des systèmes moléculaires sans restriction de taille. Elles utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux pour simplifier les calculs.

Thomas et Fermi ont émis l'idée d'exprimer l'énergie totale d'un système polyélectronique comme une fonctionnelle de la densité électronique totale, notée ρ (Fermi 1927; Thomas 1927). Ensuite, Hohenberg et Kohn ont énoncé la théorie des fonctionnelles de la densité proposant une formulation exacte de cette idée (Hohenberg and Kohn 1964). Elle est la base de nombreuses méthodes semi-empiriques. Ils ont démontré que toutes les propriétés sont déterminées par la densité électronique de ce système, notamment l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons. La densité électronique conduit au minimum de l'énergie du système sans toutefois évaluer la dépendance de l'énergie par rapport à la densité. Ce théorème décompose l'énergie fondamentale de la manière suivante :

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{EC}$$

$$E^{EC} = E^E + E^C$$

Où

- E^T : énergie cinétique
- E^V : somme des énergies potentielles des interactions entre noyaux et de celles entre noyaux et électrons
- E^J : énergie de répulsion coulombienne entre électrons
- E^{EC} : terme de corrélation et d'échange représentant la partie non coulombienne des interactions entre électrons
- E^C : terme d'échange lié aux interactions entre électrons de mêmes spins
- E^E : terme de corrélation représentant les électrons de spins opposés

Les énergies E^T , E^V et E^J sont des fonctionnelles de la densité électronique. Alors que E^{EC} dépend des termes E^E et E^C liés à la densité électronique ainsi qu'à son gradient. Des approximations sont alors nécessaires pour déterminer ces termes. C'est pourquoi différentes méthodes dites DFT (Density Functional Theory) ont été développées.

La première approche est l'approximation de la densité locale (LDA), elle se base sur l'utilisation d'un modèle de gaz uniforme d'électrons (Boucekkine 2007). Ainsi, le gradient de densité électronique varie très peu et est supposé négligeable. Ce qui permet de calculer chaque terme en utilisant seulement la densité électronique.

Dans la plupart des systèmes atomiques ou moléculaires, la densité électronique n'est pas uniforme. D'autres fonctionnelles ont été introduites pour prendre en compte le gradient de la densité. L'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) est alors introduite et englobe de nouvelles fonctionnelles. Tout d'abord, celle de Becke représente la correction de gradient à apporter à l'énergie d'échange LDA E^E (Becke 1986; Becke 1988). Perdew a lui représenté la correction de gradient à apporter à l'énergie de corrélation LDA E^C (Perdew and Wang 1992). La combinaison des deux corrections donne par exemple les fonctionnelles BP86 et PW91. Ensuite, Lee, Yang et Parr (LYP) ont utilisé les connaissances sur l'énergie de corrélation de l'atome d'hélium pour apporter des modifications (Lee, Yang et al. 1988). La fonctionnelle LYP est dérivée d'une fonction d'onde corrélée réelle de ce système à laquelle s'ajoute des termes de gradients de la densité électronique (et non pas du modèle de gaz uniforme d'électrons). Ainsi, elle reproduit l'énergie de corrélation de l'atome

d'hélium. La combinaison de l'énergie de Becke E^E et l'énergie E^C de LYP donne la fonctionnelle BLYP (Becke 1993).

Des fonctionnelles hybrides combinant les énergies d'échanges exactes HF et les énergies de corrélations DFT ont ensuite été proposées (Stephens, Devlin et al. 1994). Becke a ajusté trois paramètres afin de reproduire au mieux les énergies de liaisons pour une gamme de composés de référence. Ainsi les fonctionnelles hybrides B3P86, B3PW91 et la plus largement utilisée B3LYP ont été introduites.

Il existe aussi des méthodes semi-empiriques pour lesquelles des lois théoriques et des données expérimentales sont utilisées. La première développée, notée Gaussian-1 (G1), combine des méthodes *ab initio* (optimisation de géométrie HF, calculs MP2 et MP4 avec différentes base d'orbitales, etc) et des corrections empiriques basées sur une série de 125 calculs à l'aide de données expérimentales. Les méthodes G2, G3 et G4 ont récemment été introduites faisant intervenir de nouvelles corrections pour augmenter la précision et diminuer les temps de calculs. Ce sont des méthodes perfectionnées demandant des ressources informatiques importantes. Les calculs sont alors d'une grande précision, notamment pour les petites molécules, mais plus longs.

Pour finir, les méthodes HF et DFT sont basées sur des approximations différentes. Le choix de la méthode utilisée dépend du système à étudier. On sait que les méthodes HF sont basées sur des lois exactes, donc précises, et sont utiles pour estimer les propriétés de molécules de petites tailles. Les méthodes HF sont aussi limitées par la complexité de ces calculs et engendrent des temps de calculs importants. Les méthodes DFT sont dès lors plus adéquates pour l'étude de systèmes de tailles conséquentes.

4.1.1.3. Choix de la méthode DFT-B3LYP/6-31G(d,p) pour l'étude des EMs

La méthode DFT B3LYP/6-31G(d,p) est une fonctionnelle hybride. La méthode B3LYP est reconnue pour être la plus précise des théories de la fonctionnelles de la densité (Curtiss, Raghavachari et al. 1997). Une méthode seule ne permet pas de résoudre un système, elle nécessite une base d'orbitales sur laquelle s'appuyer pour représenter mathématiquement les orbitales moléculaires. Plus on considère d'orbitales par atomes, meilleure sera la description de la molécule. On aura donc une meilleure précision mais des temps de calculs plus longs. Les bases d'orbitales les plus utilisées sont les bases de Dunning (cc-pVDZ) et de Pople (6-31+G(d)).

La base d'orbitales choisie pour nos calculs est notée 6-31G(d,p). Les orbitales de cœurs sont séparées des orbitales de valences. Les orbitales de valences sont divisées en une partie interne et une partie externe. Le premier chiffre « 6 » concerne les électrons du cœur, ils sont représentés par 6 gaussiennes. Le nombre « 31 » représente les électrons de valences de la molécule, il y a 3 orbitales internes et 1 orbitale externe. Le « G » majuscule correspond simplement à gaussienne. Enfin, il est possible d'affiner ces bases en ajoutant des orbitales pour prendre en compte les phénomènes de polarisation. L'ajout d'orbitales « d » aux atomes de la deuxième période du tableau périodique (C, N, O, F, ...) et d'orbitales « p » aux atomes d'hydrogène permettent d'obtenir la méthode 6-31G(d,p) notée aussi 6-31G** (Krishnan, Binkley et al. 1980).

La méthode DFT B3LYP/6-31G(d,p) a été choisie puisqu'elle convient parfaitement à l'étude des EMs. Le but est d'avoir le meilleur compromis entre précision des résultats et temps de calcul en prenant en compte la taille importante des composés étudiés. Le temps de calcul varie exponentiellement avec le nombre de bases utilisées qui varie lui-même de façon proportionnelle avec le nombre d'atomes de la molécule.

La méthode HF est écartée puisqu'elle est connue pour avoir une mauvaise précision pour les calculs d'énergies (Boucekkine 2007). Les méthodes G2 et G4 confèrent une très bonne précision, mais pour des composés ayant plus de 7 atomes lourds, les calculs deviennent très longs et elle n'est donc pas adéquate pour notre étude. La fonctionnelle B3LYP offre un bon compromis entre précision et temps de calcul. Une étude précédente a utilisé les bases 6-31G(d), 6-31G(d,p) et 6-311G+(d,p) sur 27 molécules de type $C_xH_yN_t$ (Osmont, Catoire et al. ; Osmont 2007). Le tableau 2 présente les enthalpies de formation calculées par atomisation en comparaison avec la méthode G2 :

Méthode	B3LYP			G2
	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)	
Base	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)	/
Durée (h)	2,0	2,8	6,0	19,2
Ecart moyen absolue sur $\Delta_f H$ (kcal/mol)	4,66	2,76	2,06	0,98

Tableau 2 : Comparaison des temps de calcul et de la performance de différentes méthodes de chimie quantique

En observant les résultats de ce tableau, on peut voir que l'ajout d'orbitales « p » aux atomes d'hydrogène permet presque de doubler la précision des résultats pour un temps de calcul légèrement plus long. La base 6-311G+(d,p) par rapport à la base 6-31G(d,p) a des fonctions diffuses permettant de mieux prendre en compte les doublets non liants et les

fonctions de valences supplémentaires. La précision est quelque peu meilleure mais le temps de calcul est doublé. Pour ces raisons, la base 6-31G(d,p) est choisie pour cette étude. Une méthode de post traitement des résultats pour les EMs est utilisée afin d'améliorer la précision des résultats. Ceci sera développé plus tard dans ce manuscrit. Comme il a été évoqué auparavant, la méthode G2 conduit à une très bonne précision mais demande quasiment 7 fois plus de temps de calcul.

Pour conclure sur cette partie, la chimie quantique est un puissant moyen d'investigation et peut compléter les données obtenues expérimentalement (Boucekkine 2007). Le développement de la technologie des ordinateurs accentue cette tendance. De nombreux logiciels de chimie quantique et de modélisation moléculaire sont utilisés dans plusieurs secteurs d'activité. La partie 4.1.2. détaille un logiciel majeur de la chimie quantique.

4.1.2. Mise en œuvre : logiciel Gaussian

4.1.2.1. Présentation du logiciel Gaussian

La première version du logiciel, Gaussian 70, a été créée en 1970 par John Pople qui a obtenu le prix Nobel de chimie en 1998 pour le développement de méthodes informatiques appliquées à la chimie quantique. La dernière version, Gaussian 09, datant de 2009 est utilisée dans notre étude (Gaussian 09).

Gaussian permet la résolution de l'équation de Schrödinger au moyen des approximations présentées dans la partie précédente. Il est possible avec Gaussian d'effectuer des calculs *ab initio*, de DFT, semi-empiriques, de mécanique moléculaire avec des méthodes hybrides. Pour prévoir des propriétés d'atomes, de molécules ou de systèmes réactifs, que ce soit en phase gazeuse ou en solution (Frisch, Frisch et al. 2005; Frisch, Trucks et al. 2005). Les travaux numériques sont menés à l'état fondamental ou excité. Voici quelques propriétés calculables avec ce logiciel :

- Les énergies moléculaires et les structures moléculaires correspondantes
- Les énergies et structures des états de transition
- Les énergies de liaisons et de réactions
- Les orbitales moléculaires
- Les moments multipolaires

- Les charges atomiques et les potentiels électrostatiques
- Les fréquences de vibrations
- Les propriétés RMN (Résonance Magnétique Nucléaire)
- Les chemins réactionnels

Pour notre problématique sur les EMs, Gaussian est utilisé pour le calcul d'enthalpies de formation (gazeuses et solides), d'enthalpies de décomposition, d'enthalpies de changement d'état ainsi que des propriétés liées aux potentiels électrostatiques.

4.1.2.2. *La thermodynamique dans Gaussian*

L'hypothèse la plus importante est que les calculs sont faits sans interactions entre particules et s'appliquent donc à un gaz parfait. Cela induit une erreur pour un système non idéal. Gaussian estime les propriétés macroscopiques comme l'enthalpie ou l'entropie à partir des propriétés microscopiques (moment d'inertie, fréquences de vibrations, etc). La fonction de partition moléculaire correspond à la somme des états énergétiques d'une molécule (McQuarrie and Simon 1999) :

$$q_{\text{mol}} = q_{\text{vib}} \cdot q_{\text{rot}} \cdot q_{\text{tran}} \cdot q_{\text{e}} \cdot q_{\text{n}}$$

Pour prendre en compte le nombre de molécules dans le système, on note la fonction de partition moléculaire q représentant tous les paramètres thermodynamiques du système :

$$q = q_{\text{vib}}^N \cdot q_{\text{rot}}^N \cdot q_{\text{e}}^N \cdot q_{\text{n}}^N \cdot \frac{q_{\text{tran}}^N}{N!}$$

Avec :

- q_{mol} : fonction de partition moléculaire pour une molécule
- q : fonction de partition moléculaire pour N molécules dans le système
- N : nombre de molécules dans le système
- q_{vib} : fonction de partition de vibration
- q_{rot} : fonction de partition de rotation
- q_{tran} : fonction de partition de translation
- q_{e} : fonction de partition électronique

- q_n : fonction de partition nucléaire

Les paramètres thermodynamiques importants sont estimés à partir de q . Les équations suivantes montrent comment obtenir l'entropie, la capacité calorifique à pression constante et l'énergie interne de la molécule à 298 K (McQuarrie and Simon 1999) :

$$S = k_B \left(\ln q + T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \right)$$

$$E = N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p = \left(\frac{\partial \ln E}{\partial T} \right)_{N,V} + R$$

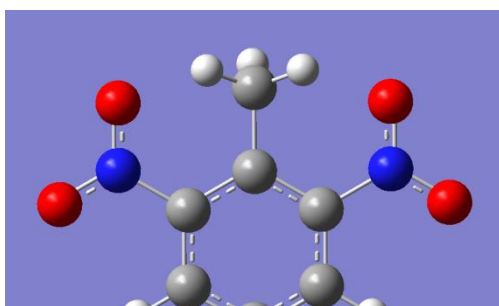
Où :

- S : entropie du système à 298 K
- E : énergie interne du système à 298 K
- C_p : capacité calorifique à pression constante du système à 298 K
- k_B : constante de Boltzmann
- T : température
- R : constante des gaz parfait

Après avoir vu l'aspect théorique de Gaussian, l'aspect pratique du logiciel est traité dans les parties suivantes. Dans le but de calculer les propriétés thermodynamiques d'une molécule, la première étape est d'établir sa géométrie.

4.1.2.3. *Création et optimisation de la géométrie d'une molécule*

Le logiciel Gaussview 5.0.8 est une interface graphique utilisée pour créer les géométries des différents EMs. Une fois la géométrie dessinée, elle est enregistrée en coordonnées cartésiennes ou en matrice Z pour les fichiers d'entrées de Gaussian. Prenons l'exemple du 2,4,6-trinitrotoluène plus communément appelé TNT sur la figure 15 :



C	0.00000000	0.00000000	0.00000000
C	1.40140285	0.00000000	0.00000000
C	2.10203617	1.21368826	0.00000000
C	1.40129998	2.42728688	-0.00010417
C	-0.00000653	2.42729220	-0.00007792
C	-0.70076185	1.21358888	0.00000000
H	1.93639578	-0.92665245	0.00009409
H	-1.77074405	1.21364012	-0.00005456
N	-0.73508307	3.70031510	-0.00010773
O	-1.97268115	3.70029773	-0.00017989
O	-0.11625469	4.77215456	-0.00020760
N	-0.73502299	-1.27309500	0.00000225
O	-1.97264673	-1.27312210	0.00000414

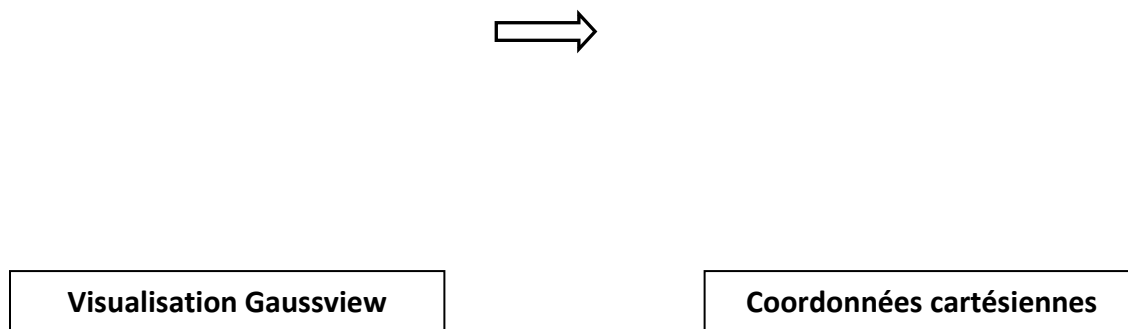


Figure 15 : Conversion de la géométrie du TNT sur Gaussview en coordonnées cartésiennes

La première étape de calcul à effectuer avec Gaussian est d'optimiser la géométrie de la molécule afin de « trouver » la structure de plus basse énergie correspondant à l'état le plus stable ou encore l'état fondamental. Pour cela, différentes géométries sont dessinées sur Gaussview (4 à 5 par composé) en modifiant l'orientation de groupements, les angles et/ou longueurs de liaisons. La géométrie dessinée au départ influe grandement sur la géométrie obtenue après optimisation. Une géométrie éloignée de la plus stable engendre une augmentation du temps d'optimisation et même risque de faire converger le calcul vers une forme ne correspondant pas à l'état fondamental (minimum local sur la surface d'énergie potentielle).

L'option OPT/FREQ permet l'optimisation de géométrie, le calcul de l'énergie par l'évaluation des fréquences de vibrations et celle des moments d'inertie. Le fichier d'entrée ou input du TNT est exposé sur la figure 16 :

```

%mem=1000MW
%NProcShared=6
# opt freq b3lyp/6-31g(d,p) geom=connectivity

B3LYP optimization of TNT

0 1
C          0.00000000    0.00000000    0.00000000
C          1.40140285    0.00000000    0.00000000
C          2.10203617    1.21368826    0.00000000
C          1.40129998    2.42728688   -0.00010417
C         -0.00000653    2.42729220   -0.00007792
C         -0.70076185    1.21358888    0.00000000
H          1.93639578   -0.92665245    0.00009409
H         -1.77074405    1.21364012   -0.00005456
N         -0.73508307    3.70031510   -0.00010773
O         -1.97268115    3.70029773   -0.00017989
O         -0.11625469    4.77215456   -0.00020760
N         -0.73502299   -1.27309500    0.00000225
O         -1.97264673   -1.27312210    0.00000414
O         -0.11622764   -2.34490737    0.00007103
N          3.57204703    1.21365566    0.00000000
O          4.19084975    2.28548540    0.00000000
O          4.19084239    0.14184329    0.00007442
C          2.17134748    3.76093857   -0.00010416
H          3.10615890    3.63303220    0.50454183
H          1.59298157    4.50673741    0.50405550
H          2.34993499    4.06967422   -1.00890979

```

Figure 16 : Fichier d'entrée pour l'optimisation de géométrie du TNT

Il faut spécifier la quantité de mémoire, le nombre de processeurs utilisés pour le calcul, le type de calcul (OPT/FREQ), la méthode choisie (B3LYP/6-31G(d,p)) et la géométrie cartésienne de la molécule. La ligne « 0 1 » indique la charge et la multiplicité de spin du composé étudié. Pour le TNT le nombre quantique de spin S est de 0, la multiplicité égale à $2S+1$ vaut donc 1.

Après calcul, Gaussian fournit un fichier de sortie ou output riche en informations. Voici la structure d'un output dans lequel se trouve :

- un récapitulatif de l'input
- l'énumération des fréquences de vibration
- une section thermochimie avec un rappel des conditions de température et de pression
- les informations relatives à l'énergie de la molécule
- l'énergie totale E , la capacité calorifique à volume constant C_v et l'entropie S à 25 °C

Les fichiers de sorties sont ensuite analysés. La première étape est de vérifier si les calculs se sont déroulés correctement. Si c'est le cas on trouve un message en fin de fichier qui le confirme (Normal termination of Gaussian 09). Dans le cas contraire un message

correspondant à une erreur donnée est inscrit (mauvaise géométrie de départ, calcul qui n'a pas convergé, etc). Ensuite, il faut vérifier que les fréquences de vibrations calculées sont toutes positives (une fréquence négative indique la convergence vers un état de transition). De plus, il faut inspecter la molécule pour voir si elle est identique à celle créée au départ (conservation des liaisons chimiques par exemple).

Ensuite, dans la section « thermochimie » du fichier de sortie, on retrouve des informations relatives à l'énergie de la molécule comme on peut le voir sur la figure 17 pour le TNT :

```

Zero-point correction=                0.135780 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=         0.149276
Thermal correction to Enthalpy=       0.150220
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.094144
Sum of electronic and zero-point Energies= -884.917347
Sum of electronic and thermal Energies= -884.903851
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -884.902906
Sum of electronic and thermal Free Energies= -884.958983

```

Figure 17 : Informations sur les énergies de la molécule dans le fichier de sortie du TNT

On retrouve des termes correctifs permettant d'obtenir les différentes fonctions à 298 K. La valeur qui nous intéresse est notée « Sum of electronic and thermal Enthalpies » et correspond à la somme de l'énergie au zéro absolu et des corrections thermiques avec lesquelles on obtient l'enthalpie à la température de référence. Cette valeur est relevée dans les 4 ou 5 outputs correspondant aux différentes géométries de départ. La valeur la plus faible correspond à la géométrie optimisée la plus stable. C'est ce fichier qu'il faut ensuite utiliser pour calculer les propriétés recherchées ou encore extraire la géométrie pour lancer d'autres calculs (potentiels électrostatiques, propriétés thermodynamiques, etc).

4.1.2.4. Calcul des enthalpies de formation et de décomposition

A – Calcul de l'enthalpie de formation

Les calculs de DFT avec Gaussian donnent l'énergie de la molécule étudiée, il faut ensuite la relier à l'enthalpie de formation. Pour cela, il existe différentes méthodes comme l'additivité de groupements, les équivalents de liaisons, la correction par additivité de liaisons ou encore les réactions isodesmiques (réaction chimique, souvent fictive, qui conserve le nombre et la nature des liaisons). Dans notre cas, la méthode de l'équivalent atomique est choisie. C'est une méthode fiable et simple d'utilisation où il suffit d'attribuer une énergie par atome afin de calculer l'enthalpie de formation. Il est possible d'affiner cette méthode en

attribuant des valeurs pour les différentes hybridations des atomes (par exemple sp^3 , sp^2 et sp pour le carbone). En prenant en compte les hybridations, Guthrie a amélioré la précision sur le calcul de l'enthalpie de formation permettant le passage d'une erreur moyenne absolue de 2,64 à 1,97 kcal.mol⁻¹ en passant de 12 à 18 paramètres (Guthrie 2001).

Dans le but d'obtenir l'enthalpie de formation par méthode systématique par atomisation, il faut écrire le cycle thermodynamique décrivant l'atomisation de la molécule, nommé cycle de Hess. Il est présenté pour l'exemple du méthane sur la figure 18 :

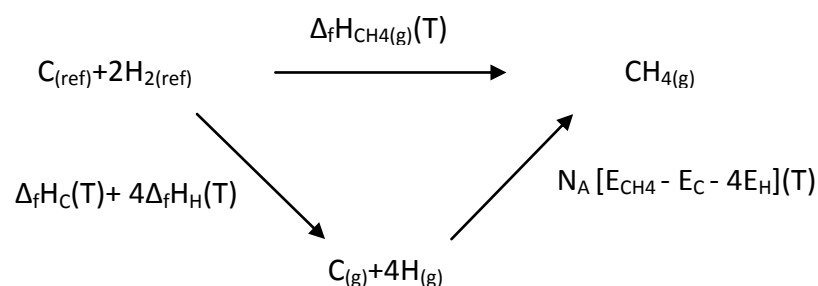


Figure 18 : Cycle de Hess du méthane CH₄

Où :

- N_A : nombre d'Avogadro
- E_i : énergies des molécules et atomes
- $\Delta_f H_{CH_4(g)}(T)$: enthalpie molaire de formation du méthane
- $_{(ref)}$: état de référence des atomes

L'enthalpie de formation du méthane est égale à :

$$\Delta_f H_{CH_4}(T) = N_A [E_{CH_4} - E_C - 4E_H](T) + \Delta_f H_C(T) + 4\Delta_f H_H(T)$$

Dans le cas général on écrit donc :

$$\begin{aligned} \Delta_f H(T) &= N_A \left[E_{(A_{\alpha i}^i)}(T) - \sum_i \alpha_i E_{A_i}(T) \right] + \sum_i \alpha_i \Delta_f H_{A_i}(T) \\ &= N_A \left[E_{(A_{\alpha i}^i)} + \sum_i \alpha_i \left(\frac{\Delta_f H_{A_i}(T)}{N_A} \right) E_{A_i}(T) \right] \\ &= N_A \left[E_{(A_{\alpha i}^i)}(T) + \sum_i \alpha_i c_i(T) \right] \end{aligned}$$

Où :

- $A_{\alpha_i}^i$: molécule composée d'éléments A^i et de moléularité α_i
- A^i : atome de la molécule
- α_i : moléularité d'un atome
- c_i : coefficients à calculer

L'étape suivante est de calculer les coefficients c_i pour les différents atomes de la molécule. Osmont a développé une méthode pour estimer ces coefficients (Osmont 2007; osmontOsmont, Catoire et al. 2007). La méthode utilisée par Wilcox et Russo a été reproduite pour calculer les coefficients c_i (Wilcox and Russo 2001). Ensuite, les optimisations par minimisation de l'écart absolu moyen et par minimisation des moindres carrés prenant en compte les atomes hypervalents et les radicaux ont été utilisées par Osmont pour affiner les résultats. Les coefficients des atomes hypervalents et des radicaux ayant un environnement électronique différent des atomes doivent être aussi modifiés. En plus de la correction par atomes, une correction prend aussi en compte la connectivité en eux. Ainsi une méthode générale a été introduite pour les atomes de carbone, d'hydrogène, d'azote, d'oxygène, de soufre, de fluor, de chlore et de brome. Les résultats sont comparés à la méthode G2 réputée précise pour 148 molécules organiques de petites tailles (précision optimale pour la méthode G2) dont 24 radicaux. Les résultats d'enthalpie de formation obtenus à l'aide des différentes méthodes sont comparés avec les valeurs expérimentales. La méthode de Wilcox et Russo (sans optimisation) donne un écart moyen absolu de $4,02 \text{ kcal.mol}^{-1}$ alors que des écarts de $2,32$ et $2,23 \text{ kcal.mol}^{-1}$ sont respectivement calculés en ajoutant les optimisations de l'écart absolu moyen et des moindres carrés. Les deux optimisations donnent des résultats similaires et permet un gain de précision de presque le double par rapport à la méthode sans optimisation. La méthode G2 donne un écart de $1,52 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par rapport à l'expérimental. Les deux méthodes optimisées offrent donc des performances sensiblement équivalentes. Pour finir, la méthode d'Osmont permet d'atteindre un niveau de précision élevé tout en utilisant une méthode DFT simple à mettre en œuvre avec des temps de calculs raisonnables.

La méthode générale s'applique à toutes les molécules. Pour des espèces particulières telles que les polycycloalcanes ou les EMs, Osmont a modifié les coefficients afin de s'approcher au mieux des valeurs expérimentales obtenues pour ces composés (Osmont 2007; Osmont, Catoire et al. 2007). Les molécules énergétiques possèdent toutes des fonctions nitro ou nitrate dont l'atome d'azote est hypervalent. Rice et al. ont distingué les atomes engagés dans des liaisons simples et des liaisons multiples (double et triple) (Rice, Pai et al. 1999).

Osmont a alors développé la méthode dite « Explo » incluant deux coefficients c_i par atomes suivant qu'il est engagé ou non dans une liaison multiple. Cela concerne les atomes C, H, N, O et F auxquels l'azote hypervalent est ajouté (présent dans de nombreux EMs). La méthode Explo est développée sur 26 EMs et validée sur 16 composés. L'écart moyen absolu obtenu est de $1,72 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le set de base et de $2,43 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le set de validation. Pour ce même set de molécules, la méthode générale donne un écart de $2,50 \text{ kcal.mol}^{-1}$ avec l'expérience. La méthode Explo permet donc une amélioration de la prévision des calculs d'enthalpies de formation des EMs. Cette méthode est adéquate pour notre étude et sera donc celle utilisée. Les coefficients c_i calculés pour la méthode Explo par Osmont sont exposés dans le tableau 3 :

	N (Ha .atome ⁻¹)	C (Ha .atome ⁻¹)	O (Ha .atome ⁻¹)	H (Ha .atome ⁻¹)	F (Ha .atome ⁻¹)
Atome simplement lié	54,765479	38,114479	75,156823	0,581887	99,746111
Atome doublement ou triplement lié	54,759256	38,115423	75,154394		
Atome hypervalent	54,757993				

Tableau 3 : Coefficients c_i pour la méthode Explo

La méthode de détermination des enthalpies de formation des EMs développée par Osmont est supplée par des programmes codés en Perl qui permettent d'extraire les propriétés thermodynamiques et de calculer la valeur désirée (Osmont 2007; Osmont, Catoire et al. 2007). Pour cela, le fichier de sortie doit être renommé en indiquant les coefficients c_i mis en jeu et la formule brute du composé. Ainsi pour le TNT, on nommera l'output de la manière suivante :

c1cd6h5ny3od6_c7h5n3o6_TNT

Avec :

- *c1* : 1 carbone simplement lié
- *h5* : 5 hydrogènes
- *cd6* : 6 carbones doublement ou triplement liés
- *ny3* : 3 azotes hypervalents
- *od6* : 6 oxygènes doublement liés
- *c7h5n3o6* : formule brute du TNT

L'espace après le second « _ » permet d'écrire ce que l'on souhaite pour identifier la molécule.

A l'aide du programme on calcule l'enthalpie de formation du composé. Le programme exécute alors la formule vu précédemment :

$$\Delta_f H(T) = N_A \left[E_{(A_{\alpha_i}^i)}(T) + \sum_i \alpha_i c_i(T) \right]$$

En utilisant la valeur « Sum of electronic and thermal Enthalpies » extraite du fichier de sortie, on obtient l'enthalpie de formation à 298 K :

$$\Delta_f H(298K)(Hartree) = \text{Sum of electronic and thermal Enthalpies} + \sum_i \alpha_i c_i(T)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H(298K)(kcal.mol^{-1}) \\ &= 627,5095 \\ &\times \left(\text{"Sum of electronic and thermal Enthalpies"} + \sum_i \alpha_i c_i(T) \right) \end{aligned}$$

On aura donc pour le TNT :

$$\begin{aligned} \sum_i \alpha_i c_i(T) &= 1 \times 38,114479 + 6 \times 38,115423 + 5 \times 0,581887 + 3 \times 54,757993 + 6 \\ &\times 75,154394 \\ &= 884,916795 \text{ Hartree} \end{aligned}$$

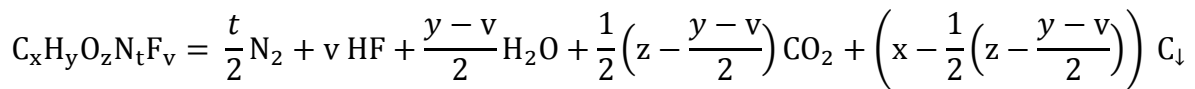
$$\begin{aligned} \text{Soit } \Delta_f H(298K) &= 627,5095 \times (-884,902906 + 884,916795) \\ &= 8,72 \text{ kcal.mol}^{-1} \end{aligned}$$

Les enthalpies de formation des EMs sont calculées par DFT-B3LYP/6-31G(d,p). Une autre propriété essentielle pour les EMs est aussi calculée, l'enthalpie de décomposition.

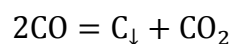
B – Calcul de l'enthalpie de décomposition

Le terme décomposition signifie combustion anaérobie. Les EMs incluent la partie oxydante nécessaire à leur décomposition par la présence de groupement nitrés. C'est pourquoi le terme décomposition est préférable dans notre cas. L'enthalpie de décomposition d'un EM ($\Delta_{dec}H$) donne un ordre d'idée de l'énergie dégagée pendant sa décomposition et

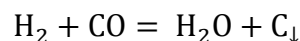
ainsi de sa performance. Le bilan suivant est utilisé pour le calcul des enthalpies de décomposition pour un EM de type $C_xH_yO_zN_tF_v$:



Plusieurs questions se posent sur les produits finals de réaction. Tout d'abord, l'eau est considérée à l'état gazeux au vu de la température du milieu réactionnel lors de la décomposition d'un EM. Ensuite, les EMs sont le plus souvent sous-oxygénés, la combustion du carbone est alors incomplète. C'est pourquoi les états d'oxydation des atomes de carbone et d'hydrogène dans les produits finals sont à prendre en considération. Pour les composés fluorés, la formation de fluorure d'hydrogène (HF) est totale puisque le fluor gazeux F_2 ne peut exister dans un tel milieu réactionnel. L'équilibre de Boudouard pour un mélange contenant du carbone solide (C_{\downarrow}), du monoxyde de carbone CO et du dioxyde de carbone CO_2 est le suivant (Boudouard 1900) :

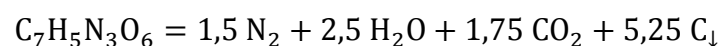


Dans le même temps, on a la réaction suivante :



Dans une étude de 1968, Kamlet et al. ont déterminé que les équilibres des deux réactions se déplacent complètement vers la droite (Kamlet and Jacobs 1968). Il faut alors considérer comme produits l'eau, le carbone solide et le dioxyde de carbone. Une étude plus récente de Rice et al. a montré que de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène étaient retrouvés dans les produits de combustion (Rice and Hare 2002). Osmont a pris en compte les considérations de Kamlet et al. afin d'avoir une estimation des enthalpies de décomposition de manière simple. Dans le cas où le EM est suroxygéné, du dioxygène s'ajoute aux produits en plus de l'eau gazeuse. L'azote se retrouve dans les produits sous forme de diazote gazeux.

Les résultats d'enthalpies de décomposition sont obtenus à partir du programme en Perl développé par Osmont (Osmont 2007). Il suffit de connaître les enthalpies de formation des produits de décomposition pour obtenir l'enthalpie de décomposition. Pour le TNT, la réaction s'équilibre de la manière suivante :



Cela permet d'évaluer l'enthalpie de décomposition standard à 298 K du TNT qui est égale à $-317,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

4.1.2.5. Calcul des propriétés liées aux potentiels électrostatiques

Les méthodes semi-empiriques de DFT permettent la caractérisation de la densité électronique et du potentiel électrostatique d'une molécule. Le potentiel électrostatique est un paramètre de la structure électronique lié à la distribution des charges dans la molécule, autrement dit à ses nucléides et électrons (Murray, Lane et al. 1995).

Afin d'effectuer le calcul de densité (ρ) et de potentiel (V), on utilise un calcul de type « cube » dans Gaussian. Pour cela, on crée un input à partir de la géométrie optimisée. Les calculs sont aussi effectués en DFT-B3LYP/6-31G(d,p). Voici le fichier d'entrée pour le TNT sur la figure 19 :

```

%chk=TNT
%mem=1000MW
# B3LYP/6-31G(d,p) Cube=(Coarse,Potential) Test NoSymm
# MaxDisk=2GB

TNT

  0  1
6  0   1.551185  -0.000005  -0.037331
6  0   0.873861   1.208889  -0.009722
6  0  -0.515964   1.184120   0.027511
6  0  -1.283021   0.000016   0.062401
6  0  -0.515994  -1.184117   0.027479
6  0   0.873812  -1.208884  -0.009725
1  0   1.410704   2.148006  -0.013634
1  0   1.410696  -2.147982  -0.013592
7  0  -1.163394  -2.516104   0.015154
8  0  -0.555889  -3.434098   0.558870
8  0  -2.242059  -2.621459  -0.563037
7  0   3.025268  -0.000036  -0.090968
8  0   3.585186   1.092335  -0.111414
8  0   3.585190  -1.092420  -0.111475
7  0  -1.163333   2.516121   0.015131
8  0  -0.555905   3.434055   0.559065
8  0  -2.241844   2.621560  -0.563282
6  0  -2.783927   0.000032   0.207754
1  0  -3.123747   0.890118   0.734082
1  0  -3.123681  -0.890072   0.734117
1  0  -3.260891  -0.000032  -0.776210

TNT_V.cube

TNT_V.cube

--Link1--
%chk=TNT
# B3LYP/6-31G(d,p) Cube=(Coarse,Density) Test NoSymm
# MaxDisk=2GB
# Guess=(Read,Only) Density=Checkpoint Pop=minimal
# Geom=allcheck

TNT_rho.cube

```

Figure 19 : Fichier d'entrée pour le calcul de la densité électronique et du potentiel électrostatique du TNT

Comme on peut le constater dans le fichier d'entrée, les calculs du potentiel « Potential » et de la densité « Density » se font successivement. Le mot clé « Coarse » signifie que le calcul se fait avec un maillage lâche. Il est possible d'utiliser un maillage plus fin, au détriment d'un temps de calcul plus long. Néanmoins, l'étude précédente d'Osmont sur les EMs a montré que la finesse du maillage n'a pas une grande influence sur la qualité des résultats. Ensuite, l'option « Test » permet d'empêcher un archivage automatique des résultats. Le mot clé « NoSymm » impose de travailler avec la géométrie donnée, sans la modifier, et donc de garder la géométrie optimisée. La ligne de commande « Guess=(Read,Only) Density=Checkpoint Pop=minimal » sont des options pour le calcul de la densité. En sortie, on obtient deux fichiers de sorties « TNT_rho.cube » et « TNT_V.cube » qui sont ensuite traités par un programme développé par Osmont pour obtenir les propriétés

liées aux potentiels électrostatiques. À noter que le fichier d'échange «TNT.chk» créé lors du calcul doit être gardé afin d'obtenir une visualisation graphique du potentiel de la molécule avec Gaussview.

Après calcul avec Gaussian, les fichiers de sorties de potentiel et de densité sont similaires, on a une liste des valeurs aux nœuds du maillage. Voici les premières lignes du fichier de sortie « TNT_V.cube » sur la figure 20 :

```
TNT
SCF Total Density
21 -11.773612 -11.460240 -6.583298
72 0.333333 0.000000 0.000000
70 0.000000 0.333333 0.000000
41 0.000000 0.000000 0.333333
6 6.000000 2.931315 -0.000009 -0.070545
6 6.000000 1.651358 2.284469 -0.018372
6 6.000000 -0.975031 2.237663 0.051988
6 6.000000 -2.424558 0.000030 0.117921
6 6.000000 -0.975087 -2.237657 0.051928
6 6.000000 1.651265 -2.284460 -0.018378
1 1.000000 2.665844 4.059143 -0.025765
1 1.000000 2.665829 -4.059098 -0.025685
7 7.000000 -2.198496 -4.754747 0.028637
8 8.000000 -1.050478 -6.489505 1.056111
8 8.000000 -4.236877 -4.953840 -1.063986
7 7.000000 5.716928 -0.000068 -0.171905
8 8.000000 6.775020 2.064214 -0.210542
8 8.000000 6.775027 -2.064375 -0.210657
7 7.000000 -2.198381 4.754780 0.028593
8 8.000000 -1.050508 6.489423 1.056480
8 8.000000 -4.236471 4.954030 -1.064449
6 6.000000 -5.260860 0.000060 0.392598
1 1.000000 -5.903026 1.682079 1.387214
1 1.000000 -5.902902 -1.681992 1.387280
1 1.000000 -6.162191 -0.000060 -1.466824
-7.33629E-04 -8.10392E-04 -8.87019E-04 -9.62736E-04 -1.03669E-03 -1.10796E-03
-1.17557E-03 -1.23848E-03 -1.29567E-03 -1.34609E-03 -1.38872E-03 -1.42260E-03
-1.44687E-03 -1.46078E-03 -1.46371E-03 -1.45525E-03 -1.43516E-03 -1.40339E-03
-1.36013E-03 -1.30578E-03 -1.24093E-03 -1.16637E-03 -1.08302E-03 -9.91971E-04
-8.94385E-04 -7.91497E-04 -6.84565E-04 -5.74845E-04 -4.63556E-04 -3.51856E-04
-2.40817E-04 -1.31418E-04 -2.45250E-05 7.91113E-05 1.78856E-04 2.74191E-04
```

Figure 20 : Premières lignes du fichier de sortie des résultats de potentiels électrostatiques du TNT

Au début du fichier se trouve un rappel du nom de la molécule et de la méthode choisie. Sur la troisième ligne figure le nombre d'atomes de la molécule (21) et les coordonnées de la description du maillage. Les trois lignes suivantes indiquent le nombre de points et le pas (0,333333) dans chaque direction du maillage (x, y et z). Ensuite les coordonnées des atomes sont données. Et enfin, la liste des valeurs de potentiels aux nœuds du maillage est présentée. Le fichier de sortie « TNT_rho.cube » énonce la liste des valeurs de densités aux nœuds du maillage, le reste du fichier est identique à celui « TNT_V.cube » présenté sur la figure 20.

L'étape suivante consiste à traiter ces fichiers de résultats. Pour cela, Osmont a développé une méthode pour calculer les propriétés liées aux potentiels électrostatiques

(Osmont 2007). Pour quantifier ce potentiel, on étudie la surface de la molécule où la densité électronique est égale à $10^{-3} \text{ e.bohr}^{-3}$. Cette valeur est choisie puisque la surface englobe 95% de la charge électronique de la molécule (Bader, Carroll et al. 1987). Cette surface d'isodensité électronique est notée S et son aire A. La figure 21 représente les potentiels électrostatiques sur la surface d'isodensité du TNT obtenues avec Gaussview. La première figure 21 A°) présente la surface de manière concrète, les deux suivantes montrent la surface sous forme de maillage et de « transparence » afin de voir la géométrie de la molécule. Un code couleur expose les valeurs de potentiels allant de -0,05 à 0,065 Hartrees. Les zones qui tendent vers le rouge sont riches en électrons alors que les zones pauvres en électrons virent au bleu.

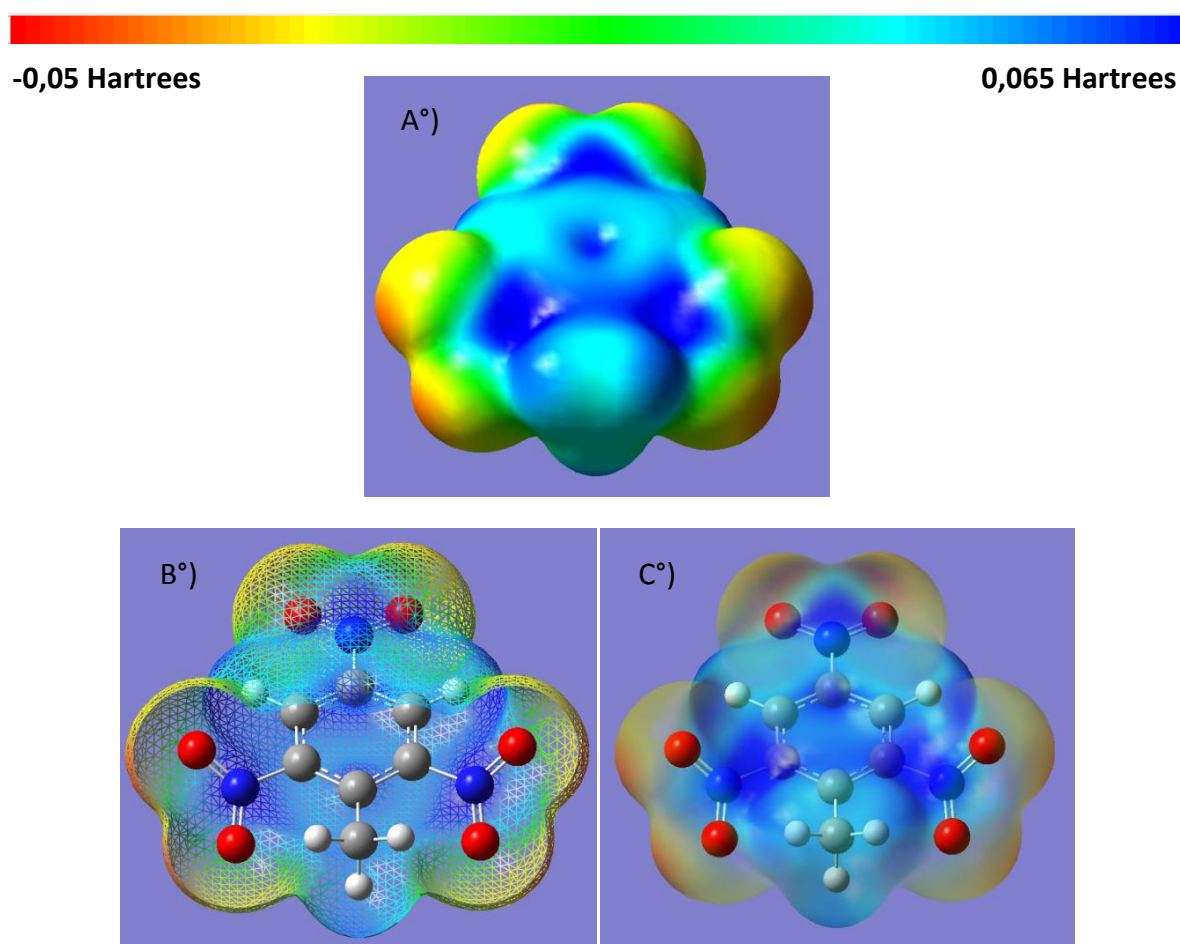


Figure 21 : Potentiels électrostatiques du TNT sur la surface d'isodensité de $0,001 \text{ e.bohr}^{-3}$
 A°) Surface d'isodensité B°) Surface d'isodensité sous forme de maillage C°) Surface d'isodensité transparente

Le potentiel électrostatique au niveau du cycle aromatique est positif. Cela explique en partie la stabilité des composés aromatiques. Les groupements donneurs d'électrons tels que

NH_2 ou CH_3 sont aussi des zones pauvres en électrons à potentiels positifs. Au contraire, les groupements attracteurs d'électrons comme N_3 ou NO_2 ont un potentiel négatif.

Comme vu précédemment, les valeurs de densités et de potentiels sont calculées aux nœuds d'un maillage cartésien de l'espace. Les mailles étant petites, on peut localement assimiler la surface S à un plan. Si l'on prend une maille M , la surface S intersecte M en coupant entre 3 et 6 de ses arêtes. On aura alors des triangles, des quadrilatères, des pentagones et des hexagones. La méthode est de calculer maille par maille l'aire de la section pour obtenir la valeur cherchée. La figure 22 montre un exemple d'intersection de la maille par la surface donnant un hexagone :

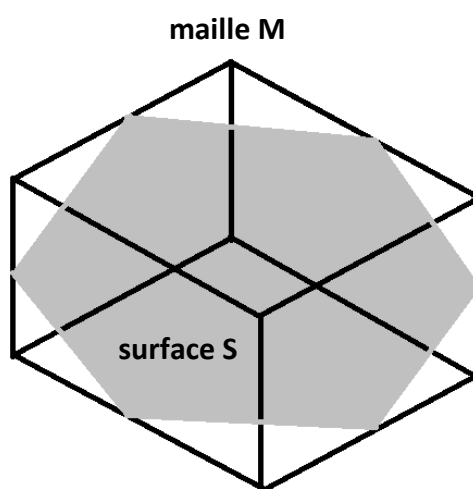


Figure 22 : Intersection de la maille M et de la surface S donnant un hexagone

Ensuite, il faut identifier toutes les mailles M coupées par la surface S représentant la molécule. Les intersections entre M et S sont localisées et donnent des polygones. Ces polygones sont ensuite décomposés en triangles en introduisant leur centre de gravité. Au regard de la figure 23, dans le cas où le triangle (ABC) est traversé par une ligne de densité nulle $\rho=0$ (DE), il est divisé en un triangle (CDE) et un quadrilatère $(DABE)$ comme suit :

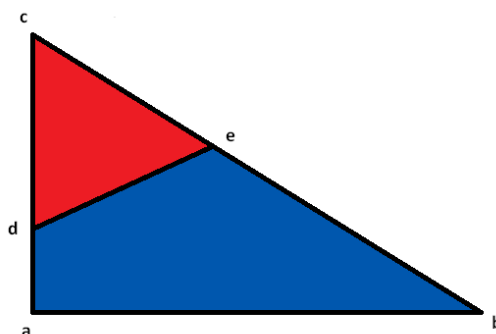


Figure 23 : Séparation des zones à potentiels positifs et négatifs

Le triangle rouge (CDE) correspond à une zone de potentiels positifs ou négatifs et le quadrilatère bleu (DABE) à l'inverse. Ainsi on obtient les surfaces de potentiels positifs et négatifs S^+ et S^- . Le quadrilatère est lui aussi découpé en deux triangles (ADE et AEB ou ADB et BDE) pour faciliter les calculs. La surface totale S est divisée en un ensemble de triangles T . L'aire totale A est égale à la somme des aires des triangles mesurées par un produit vectoriel.

A l'aide de cette méthodologie, la surface S est découpée en triangles T dont les potentiels aux nœuds sont connus et de mêmes signes. Ainsi, il faut calculer le potentiel moyen \bar{V} sur la surface S et le pondérer par l'aire A :

$$\bar{V} = \frac{1}{A} \sum_{T \in T} \sum_{i=1}^3 \frac{V_{T,i}}{3} A_T$$

Avec :

- \bar{V} : Potentiel moyen de la molécule
- A : Aire de la surface S
- $V_{T,i}$: Somme des potentiels aux nœuds du triangle T
- A_T : Aire du triangle T

De la même manière, les potentiels moyen positifs \bar{V}^+ et négatifs \bar{V}^- sont mesurés en séparant le nombre de triangles positifs T^+ et négatifs T^- et en pondérant les potentiels par les aires A^+ et A^- des surfaces S^+ et S^- :

$$\bar{V}^+ = \frac{1}{A^+} \sum_{T \in T^+} \sum_{i=1}^3 \frac{V_{T,i}}{3} A_T$$

$$\bar{V}^- = \frac{1}{A^-} \sum_{T \in T^-} \sum_{i=1}^3 \frac{V_{T,i}}{3} A_T$$

Où :

- \bar{V}^+ : Potentiel moyen positif de la molécule
- \bar{V}^- : Potentiel moyen négatif de la molécule
- A^+ : Aire de la surface S^+

- A^+ : Aire de la surface S^+

Dans le cas des EMs, le potentiel moyen \bar{V} est généralement positif puisque \bar{V}^+ est souvent supérieur à \bar{V}^- .

Ensuite, pour mieux se rendre compte de l'influence du potentiel électrostatique sur les EMs, des paramètres supplémentaires sont calculés. L'écart à la moyenne Π est une mesure de la polarité de la molécule. Pour une molécule apolaire, il y a peu de séparations de charges donc peu de variations du potentiel par rapport à sa valeur moyenne \bar{V} . Il s'en suit une faible valeur de Π . Pour une molécule polaire, ce sera l'inverse, il y a des zones où les variations de potentiels par rapport à la moyenne \bar{V} sont élevées, la valeur de Π est alors plus grande. Voici l'expression de l'écart à la moyenne Π :

$$\Pi = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |V_i - \bar{V}|$$

Où :

- V_i : Potentiel en un point i de la surface S

En prenant en compte les hypothèses précédentes, on a :

$$\Pi = \frac{1}{A} \sum_{T \in T} \left| \sum_{i=1}^3 \frac{V_{T,i}}{3} - \bar{V} \right| A_T$$

En plus de l'écart moyen, on peut déterminer les variabilités du potentiel σ_+^2 et σ_-^2 sur les surfaces S^+ et S^- :

$$\sigma_+^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1, V_i > 0}^N (V_i - \bar{V}^+)^2$$

$$\sigma_-^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1, V_i < 0}^N (V_i - \bar{V}^-)^2$$

Dans notre cas, ces variabilités sont calculées de la manière suivante :

$$\sigma_+^2 = \frac{1}{A^+} \sum_{T \in T} \left(\sum_{i=1}^3 \frac{V_{T,i}}{3} - \bar{V}^+ \right)^2 A_T$$

$$\sigma_-^2 = \frac{1}{A^-} \sum_{T \in T} \left(\sum_{i=1}^3 \frac{V_{T,i}}{3} - \bar{V}^- \right)^2 A_T$$

Il est alors possible d'obtenir la variabilité totale σ_{tot}^2 du potentiel en faisant la somme des termes positifs et négatifs de la variabilité :

$$\sigma_{\text{tot}}^2 = \sigma_+^2 + \sigma_-^2$$

Ce terme de variabilité totale donne des informations sur la gamme de valeurs du potentiel surfacique et des interactions intermoléculaires (qui sont de nature électrostatique). Finalement, un dernier terme v est introduit pour caractériser le déséquilibre entre les parties positives et négatives de la variabilité. La balance entre les termes positifs et négatifs de la variabilité est déterminée par l'équation :

$$v = \frac{\sigma_+^2 \sigma_-^2}{\sigma_{\text{tot}}^4}$$

Pour les EMs, σ_+^2 est généralement supérieur à σ_-^2 , cet écart est mis en évidence par la balance v . En prenant comme exemple un nitroaromatique, au niveau du cycle aromatique se concentre des charges positives alors que les groupements nitrés ou azotures substitués sur le cycle confèrent un potentiel négatif « à l'extérieur » du cycle. Plus le déséquilibre v est grand, plus les liaisons entre ces groupements et le cycle (ex :C-NO₂, N-NO₂ ou O-NO₂) sont faibles, ce qui influe sur la sensibilité.

4.1.2.6. Calcul des enthalpies de changement d'états

Les chaleurs de changements d'états ont été estimées par Politzer et Murray à partir de corrélations faisant intervenir des paramètres liés aux potentiels électrostatiques (Murray and Politzer 1994; Politzer, Murray et al. 1997). Les propriétés physiques sont dépendantes des interactions intermoléculaires d'une molécule. Ils ont utilisé le produit $v\sigma_{\text{tot}}^2$ pour développer ces corrélations. Osmont a repris cette méthode et a obtenu les relations suivantes :

$$\Delta_{\text{vap}}H^0(T_{\text{éb}}) = 1,0835\sqrt{A} + 0,7785\sqrt{v\sigma_{\text{tot}}^2} - 7,2516$$

$$\Delta_{\text{vap}}H^0(T^0) = 1,2822\sqrt{A} + 1,1301\sqrt{v\sigma_{\text{tot}}^2} - 9,5605$$

$$\Delta_{\text{sub}}H^0(T^0) = 3,5688 \cdot 10^{-4}A^2 + 2,0273 \sqrt{v\sigma_{\text{tot}}^2} - 1,7115$$

Où :

- $\Delta_{\text{vap}}H^0(T_{\text{éb}})$: Enthalpie de vaporisation à la température d'ébullition
- $\Delta_{\text{vap}}H^0(T^0)$: Enthalpie de vaporisation à la température de référence (25 °C)
- $\Delta_{\text{sub}}H^0(T^0)$: Enthalpie de sublimation à la température de référence (25 °C)

Une comparaison avec des données expérimentales a été effectuée afin de s'assurer de la fiabilité des relations. Les données expérimentales de Majer et Svoboda ont été utilisées pour l'enthalpie de vaporisation. Pour l'enthalpie de vaporisation à la température d'ébullition, un écart moyen absolu de 0,42 kcal.mol⁻¹ est trouvé pour les 48 composés ayant servis à établir la corrélation, et 0,45 kcal.mol⁻¹ pour les 16 molécules du set de validation. En ce qui concerne l'enthalpie de vaporisation à la température de référence, les écarts moyens absolus pour le set de base (36 composés) et le set de validation (12 composés) sont respectivement de 0,80 et 0,5 kcal.mol⁻¹. Des écarts de l'ordre du kcal.mol⁻¹ sont satisfaisants. Les écarts obtenus pour les enthalpies de sublimations à la température de référence sont supérieurs à ceux pour la vaporisation mais restent satisfaisants. Un écart moyen absolu de 1,57 kcal.mol⁻¹ est calculé pour le set de base constitué de 28 molécules (Politzer, Murray et al. 1997). L'écart moyen absolu calculé pour les 9 composés utilisés pour la validation est de 0,55 kcal.mol⁻¹.

4.1.2.7. Calcul des enthalpies de formation en phase condensée

À la température de référence, les EMs sont quasiment tous des solides cristallins. L'enthalpie de formation en phase solide pour une molécule énergétique est donc une propriété importante. L'enthalpie de formation en phase liquide entre en compte pour les quelques exceptions sous forme liquide (par exemple la nitroglycérine). À la température de référence (25 °C), en utilisant les enthalpies de formation en phase gazeuse ainsi que les enthalpies de sublimation et de vaporisation, on peut aisément calculer les enthalpies de formation en phase solide et liquide :

$$\Delta_f H_{(s)} = \Delta_f H_{(g)} - \Delta_{\text{sub}} H$$

$$\Delta_f H_{(l)} = \Delta_f H_{(g)} - \Delta_{\text{vap}} H$$

Voici le résultat pour l'exemple du TNT :

$$\begin{aligned}\Delta_f H_{(s)}(TNT) &= \Delta_f H_{(g)}(TNT) - \Delta_{\text{sub}} H(TNT) \\ &= 8,7 - 24,4 = -15,7 \text{ kcal.mol}^{-1}\end{aligned}$$

Osmont a comparé les résultats obtenus avec les données expérimentales de Rouse pour 9 explosifs (Rouse Jr 1976). Pour les petites molécules, une bonne estimation est trouvée. Pour les plus gros composés, un écart est observé dans certains cas. L'écart moyen absolu est de 5,1 kcal.mol⁻¹. La pureté des composés étudiés est jugée par RMN égale à 99%, ce qui peut fausser les mesures. Pour le DIPAM, Rouse estime l'enthalpie de formation en phase solide à -3,6 kcal.mol⁻¹ quand Dobratz trouve -20,1 kcal.mol⁻¹ (Dobratz 1972). Osmont estime avec la méthode que nous utilisons cette enthalpie à -12,6 kcal.mol⁻¹, ce qui se situe environ à la moyenne des deux valeurs expérimentales. Les données expérimentales d'enthalpies de formation en phase solide de EMs sont restreintes. De nouvelles mesures permettraient de conclure sur la validité de la méthode utilisée. Pour le TNT, Rouse donne une valeur expérimentale, égale à -15,1 kcal.mol⁻¹, cohérente avec celle calculée (-15,7 kcal.mol⁻¹).

4.1.2.8. Calcul de grandeurs thermodynamiques dépendant de la température

Dans une précédente partie (4.1.2.4.), on a vu que les paramètres thermodynamiques étaient déterminés à partir de la géométrie fondamentale de la molécule. L'énergie interne E , la capacité calorifique à volume constant C_v et l'entropie du système S sont estimées à 298 K à l'aide de leurs contributions électroniques, translationnelles, rotationnelles et vibrationnelles. La figure 24 montre sous quelle forme on retrouve ces valeurs dans le fichier de sortie :

	E (Thermal) KCal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	93.672	48.818	118.023
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	42.162
Rotational	0.889	2.981	32.677
Vibrational	91.895	42.857	43.184

Figure 24 : Paramètres thermodynamiques du système à 298 K

Afin d'obtenir les données thermodynamiques en fonction de la température, les fréquences de vibrations sont calculées de 300 K à 5000 K par pas de 100 K (Osmont, Catoire

et al. 2007). Pour cela, un seul fichier d'entrée utilisant la géométrie optimisée de la molécule est nécessaire. Il est présenté sur la figure 25 :

```

%chk=TNT
%mem=1000MW
%NProcShared=6
# B3LYP/6-31G(d,p) Freq=ReadIsotopes
# MaxDisk=2GB

TNT THERMOCHEMISTRY CALCULATION

0 1
6 0 1.551185 -0.000005 -0.037331
6 0 0.873861 1.208889 -0.009722
6 0 -0.515964 1.184120 0.027511
6 0 -1.283021 0.000016 0.062401
6 0 -0.515994 -1.184117 0.027479
6 0 0.873812 -1.208884 -0.009725
1 0 1.410704 2.148006 -0.013634
1 0 1.410696 -2.147982 -0.013592
7 0 -1.163394 -2.516104 0.015154
8 0 -0.555889 -3.434098 0.558870
8 0 -2.242059 -2.621459 -0.563037
7 0 3.025268 -0.000036 -0.090968
8 0 3.585186 1.092335 -0.111414
8 0 3.585190 -1.092420 -0.111475
7 0 -1.163333 2.516121 0.015131
8 0 -0.555905 3.434055 0.559065
8 0 -2.241844 2.621560 -0.563282
6 0 -2.783927 0.000032 0.207754
1 0 -3.123747 0.890118 0.734082
1 0 -3.123681 -0.890072 0.734117
1 0 -3.260891 -0.000032 -0.776210

298.15 0.986923 0.9613
--Link1--
%chk=TNT
# Freq=(ReadIso,ReadFC) geom=allcheck

300 0.986923 0.9613
--Link1--
%chk=TNT
# Freq=(ReadIso,ReadFC) geom=allcheck

400 0.986923 0.9613
--Link1--
%chk=TNT
# Freq=(ReadIso,ReadFC) geom=allcheck
...
...
...
--Link1--
%chk=TNT
%nosave
# Freq=(ReadIso,ReadFC) geom=allcheck

5000 0.986923 0.9613

```

Figure 25 : Fichier d'entrée pour le calcul des fréquences de vibration de 300 K à 5000 K

La ligne de commande « Freq » demande le calcul des fréquences de vibrations. Le terme « ReadIsotopes ou ReadIso » indique que le calcul doit se référer à la ligne suivante qui

correspond à la suite de nombre «298,15 0,986923 0,9613 ». Le premier et le second nombres présentent la température en kelvin et la pression en atmosphère (=1 bar). Le troisième est un facteur correctif pour le calcul des fréquences qui dépend de la méthode choisie (0,9613 pour la méthode B3LYP/6-31G(d,p)). La ligne « --Link 1-- » indique qu'un autre calcul doit être fait, un pour chaque température jusqu'à 5000 K. Pour les lignes de commandes suivantes, les seules différences sont la présence de « ReadFC » qui demande d'utiliser les résultats des précédents calculs, et de « geom=allcheck » qui indique que la géométrie initiale doit être conservée pour ce nouveau calcul.

Ainsi, après le calcul des fréquences de vibrations, on obtient un fichier de sortie avec les données E , C_v et S pour des températures allant de 298 K à 5000 K. Ces données thermodynamiques sont utiles en cinétique pour le calcul de l'enthalpie dégagée et des constantes de réactions inverses. Ceci sera utile dans le chapitre III pour l'étude de mécanismes cinétiques détaillés à l'aide du logiciel CHEMKIN-Pro.

Pour finir sur cette partie, les méthodes semi-empiriques sont mises en œuvre avec le logiciel Gaussian 09 afin d'estimer des propriétés utiles à notre étude. La partie 4.2. présente une autre méthode qui permet la détermination de propriétés physico-chimiques.

4.2. Estimation de propriétés physico-chimiques par la méthode de Gani et al.

Certaines propriétés physiques non calculables par chimie quantique telles que les températures de changements d'états peuvent avoir leurs importances vis-à-vis de la sensibilité. Un stimulus externe appliqué sur un EM lui fournit une quantité d'énergie. Si la barrière énergétique est dépassée, cette énergie va engendrer la décomposition rapide du matériau. La plupart des EMs étant des solides cristallins, on a un passage de l'état solide à gazeux en passant brièvement, éventuellement, par l'état liquide.

Une méthode d'additivité de groupements est choisie pour le calcul de propriétés physiques et thermodynamiques. La méthode de Gani et al. permet de traiter les composés organiques contenant des atomes C, H, N, O, P, S, Cl, Br et I (Hukkerikar, Sarup et al. 2012). La méthode datant de 2012 est une amélioration de celle publiée en 2001 (Marrero and Gani 2001) avec l'ajout de nouveaux groupements et calculs d'incertitudes. Le principe du calcul est de décrire la molécule à l'aide de groupements. Chaque groupement se voit attribuer une valeur pour une propriété donnée à récupérer dans des tables. La somme des valeurs attribuées aux groupements dans les tables conduit aux propriétés. La description se fait en 3 étapes en

utilisant des groupes de trois ordres différents. Les groupes du premier ordre décrivent la totalité de la molécule. Les deux ordres supplémentaires permettent de prendre en compte les spécificités chimiques du composé. Une fonction $f(X)$ permet ensuite le calcul de la propriété X :

$$f(X) = \sum_i N_i C_i + w \sum_j M_j D_j + z \sum_k E_k O_k$$

Où :

- $f(X)$: fonction de la propriété X contenant des paramètres ajustables (constantes universelles)
- C_i : contribution des groupements i du 1^{er} ordre
- N_i : nombre de groupements i du 1^{er} ordre impliqué
- D_j : contribution des groupements j du 2nd ordre
- M_j : nombre de groupements j du 2nd ordre impliqué
- O_k : contribution des groupements k du 3^{ème} ordre
- E_k : nombre de groupements k du 3^{ème} ordre impliqué
- w et z : constantes pour les ordres 2 et 3 égales à 1 ou 0 suivant la présence ou non de groupements à impliquer

Le TNT sera pris comme exemple dans le but de comprendre son fonctionnement la manipulation de l'équation précédente.

L'utilisation de la méthode de Gani et al. se fait en trois étapes. Le but du 1^{er} ordre est de décrire la molécule avec les plus petits groupements possibles afin d'avoir une description minutieuse du composé. Tous les atomes du composé doivent être utilisés dans cette étape et ne doivent être impliqués que dans un seul groupement. Les groupements disponibles dans les tables incluent une variété de familles chimiques pour des molécules aliphatiques, cycliques ou aromatiques. Dans les étapes 2 et 3, les groupements spécifiques sont ciblés afin d'affiner l'estimation. Il faut faire intervenir tous les groupements retrouvés dans les tables, même si un atome de la molécule est utilisé dans plusieurs groupements. Parfois, aucun groupement n'est utilisé pour ces deux ordres. Un exemple concret pour le TNT est présenté sur la figure 26 et dans le tableau 4.

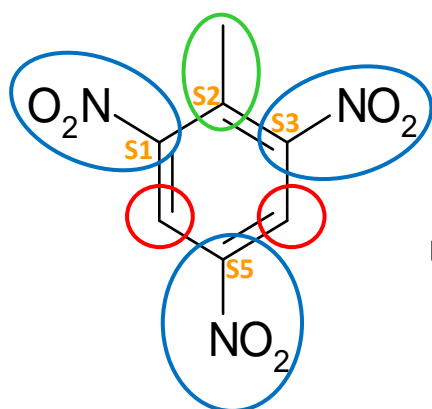


Figure 26 : Attribution des groupements pour le TNT avec la méthode de Gani et al. (Hukkerikar, Sarup et al. 2012)

Ordre	Groupements	Nombre
1 ^{er}	aC-NO ₂ aC-H aC-CH ₃	3 2 1
2 ^{ème}	AROMRINGs1s2s3s5	1
3 ^{ème}	/	/

Tableau 4 : Groupements utilisés pour le TNT avec la méthode de Gani et al. (Hukkerikar, Sarup et al. 2012)

Dans l'exemple du TNT, le préfixe « a » utilisé pour les groupements du 1^{er} ordre signifie « aromatique » pour indiquer que le carbone fait partie du cycle aromatique. Le groupement du 2^{ème} ordre « AROMRINGs1s2s3s5 » indique que le cycle aromatique est substitué en position 1, 2, 3 et 5.

Les valeurs C_i , D_j et O_k sont relevées dans les tables de Gani et al. Les fonctions $f(X)$ sont alors calculées à l'aide de l'équation précédente. On obtient les propriétés physico-chimiques X en utilisant les valeurs de références (T_{b0} , T_{c0} , P_{c0} , etc) données par Gani et al. suivant la forme de la fonction $f(X)$. Par exemple pour la température de fusion T_m , on a :

$$f(T_m) = e^{\left(\frac{T_m}{T_{m0}}\right)}$$

On aura donc :

$$T_m = T_{m0} \ln f(T_m)$$

Les différentes propriétés calculables par cette méthode sont les suivantes :

- T_b : température normale d'ébullition (K)
- T_c : température critique (K)
- P_c : pression critique (bar)
- V_c : volume critique ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

- T_m : température normale de fusion (K)
- G_f : enthalpie libre ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- H_f : enthalpie standard de formation à 298K ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- H_v : enthalpie standard de vaporisation à 298 K ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- H_{fus} : enthalpie standard de fusion à 298K ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- $\log K_{\text{ow}}$: coefficient de partition octanol/eau
- F_p : point éclair (K)
- H_{vb} : enthalpie standard de vaporisation à T_b ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- S_{vb} : entropie standard de vaporisation à T_b ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
- δ_D : paramètre de dispersion de solubilité de Hansen ($\text{MPa}^{0.5}$)
- δ_P : paramètre de polarité de Hansen ($\text{MPa}^{0.5}$)
- δ_H : paramètre de liaison H_2 de Hansen ($\text{MPa}^{0.5}$)
- δ : paramètre de solubilité de Hildebrand ($\text{MPa}^{0.5}$)
- ω : facteur acentrique
- V_m : volume liquide molaire ($\text{cm}^3\cdot\text{kmol}^{-1}$)

Le tableau 5 illustre toute la démarche de calcul décrite ci-dessus pour le TNT :

	Groupes	Nbr	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ .mol ⁻¹)	T _m (K)	G _f (kJ.mol ⁻¹)
Ordre 1	aC-NO ₂	3	3.5108	33.716	0.0097	122.79	4.517	45.3
	aC-H	2	0.7302	3.7648	0.0016	43.61	0.609	21.6
	aC-CH ₃	1	1.2884	7.935	0.0121	94.669	1.06	19.1
	<i>Sous Total</i>			13.28	116.65	0.044	550.26	15.83
Ordre 2	AROMRING s1s2s3ss5	1	-0.003	2.5689	-0.003	-11.9	-0.11	5.07
	<i>Sous Total</i>			-0.003	2.57	-0.003	-11.9	-0.11
Ordre 3	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Sous Total</i>			0	0	0	0	0
<i>Total f(X)</i>			13.28	119.22	0.042	538.37	15.72	203
Propriété X			632.35	868.57	0.08	566.37	395.48	201.89

	Groupes	Nbr	H _f (kJ.mol ⁻¹)	H _v (kJ.mol ⁻¹)	H _{fus} (kJ.mol ⁻¹)	Log K _{ow}	F _p (K)	H _{vb} (kJ.mol ⁻¹)	S _{vb} (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
Ordre 1	aC-NO ₂	3	-22.33	24.6	7.299	0.1414	106	/	/
	aC-H	2	7.7572	4.15	1.588	0.2224	17.7	2.68	0.538
	aC-CH ₃	1	-23.87	8.15	2.539	0.6065	30.9	4.44	-0.33
	<i>Sous Total</i>			-75.34	90.4	27.61	1.48	383	/
Ordre 2	AROMRING s1s2s3ss5	1	9.5146	/	-0.83	-0.103	6.95	/	/
	<i>Sous Total</i>			9.51	/	-0.83	-0.103	6.95	/
Ordre 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Sous Total</i>			0	0	0	0	0	0
<i>Total f(X)</i>			-65.83	26.78	1.37	390	/	/	/
Propriété X			-30.65	/	25.00	1.86	561.02	/	/

	Groupes	Nbr	δ _D (MPa ^{0.5})	δ _p (MPa ^{0.5})	δ _H (MPa ^{0.5})	δ (MPa ^{0.5})	ω	V _m (cm ³ .kmol ⁻¹)
Ordre 1	aC-NO ₂	3	3.69	3.21	1.2	0.967	0.03	0.0278
	aC-H	2	3.11	0.99	-0.23	-0.23	0	0.0122
	aC-CH ₃	1	3.06	-0.18	-0.78	-0.78	0.01	0.0282
	<i>Sous Total</i>			20.3	11.4	1.67	1.67	0.11
Ordre 2	AROMRING s1s2s3ss5	1	-0.4	-1.8	-2.02	-2.53	0	0.0006
	<i>Sous Total</i>			-0.4	-1.8	-2.02	-2.53	0
Ordre 3	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Sous Total</i>			0	0	0	0	0
<i>Total f(X)</i>			19.9	9.62	3.3	-0.87	0.12	0.14
Propriété X			19.93	9.62	3.30	0.13	0.95	0.14

Tableau 5 : Calculs des propriétés physico-chimiques du TNT par la méthode de Gani et al. (Hukkerikar, Sarup et al. 2012).

Nbr : nombre

À partir de la description de la molécule, voici l'exemple du calcul de la température de fusion du TNT :

$$\begin{aligned}
 f(T_m)(TNT) &= Ss \text{ total Ordre 1 } (T_m) + Ss \text{ total Ordre 2 } (T_m) \\
 &\quad + Ss \text{ total Ordre 3 } (T_m) \\
 &= 15,83 - 0,11 + 0 = 15,72
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Soit } T_m(TNT) &= \ln f(T_m)(TNT) \cdot T_{mo} \\
 &= \ln 15,72 \times 143,57 = 395,48 \text{ K}
 \end{aligned}$$

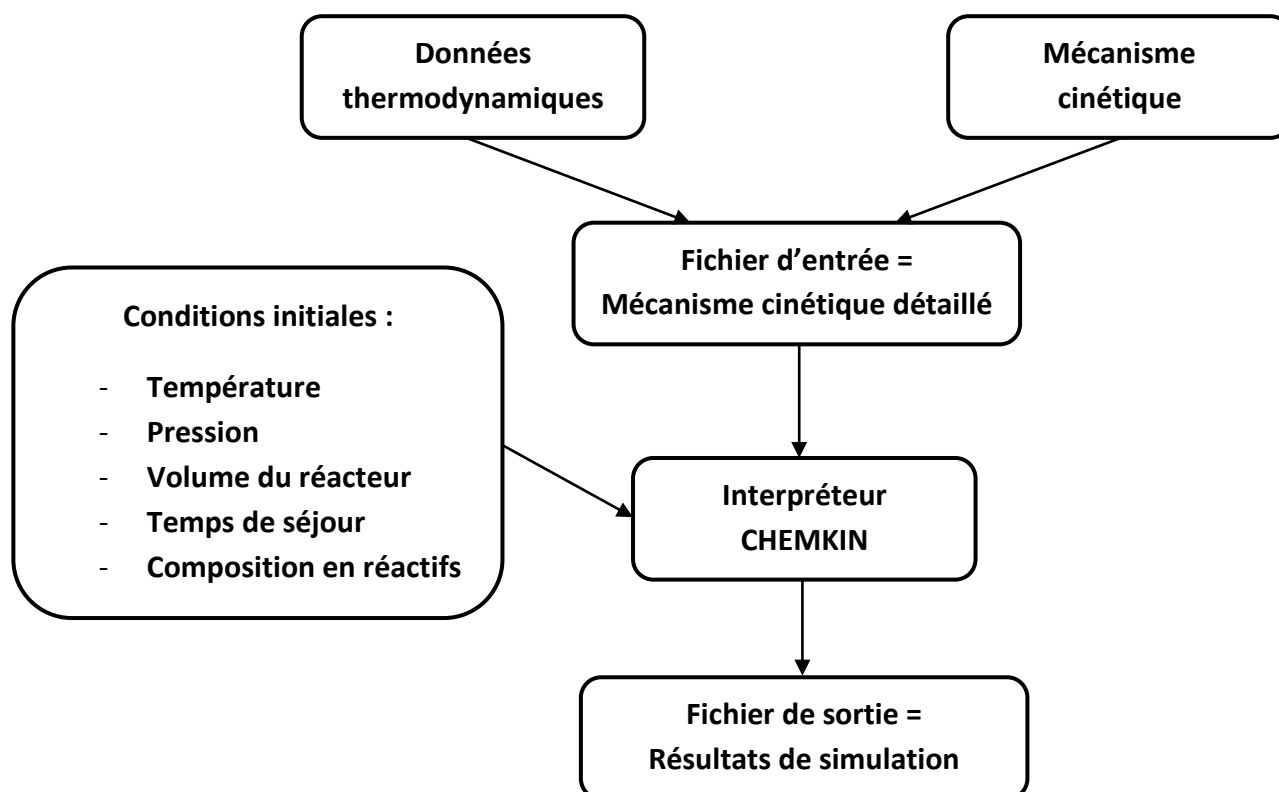
Dans le tableau, les slashes (/) correspondent aux valeurs manquantes dans les tables. Certaines propriétés ne sont donc pas calculables, ce qui représente la limite de cette méthode pour des molécules spécifiques ayant des groupements peu communs. Il est possible de calculer les contributions de groupes manquants. Or dans notre cas, cela prendrait beaucoup trop de temps puisqu'un grand nombre de composés est étudié. Cependant, les incréments pour les propriétés qui semblent importantes pour notre étude sont quasiment tous dans les tables (changement de phase, etc).

Pour conclure sur cette section, les propriétés de EMs (physico-chimiques, électroniques, liées aux potentiels électrostatiques, thermodynamiques, etc) sont estimées à l'aide de méthodes semi-empiriques et d'additivité de groupements. Ces propriétés sont à inclure dans les corrélations pour l'estimation de la sensibilité.

1. CHEMKIN-Pro

Le logiciel Chemkin-Pro est conçu pour modéliser la cinétique de systèmes en phase gazeuse dans des réacteurs qui peuvent être un tube à choc, un brûleur, un réacteur OD, etc. (Reaction-Design 2011). Les données expérimentales sont utilisées pour créer, améliorer, et valider les mécanismes cinétiques détaillés. Les fichiers d'entrée ont une structure bien précise pour que l'interpréteur chemkin « assimile » correctement les informations :

- Une liste des éléments présents dans les réactifs
- Une liste des espèces (réactifs, intermédiaires réactionnels, produits)
- Les données thermodynamiques de chaque espèce
- Le mécanisme cinétique détaillé
- Les données de transports (ϵ/k , σ) de chaque espèce si le type de réacteur modélisé le nécessite



Dans notre étude, deux codes du package Chemkin sont utilisés. Le premier nommé « chemical and phase equilibrium calculation » permet de faire un calcul simple à l'équilibre thermodynamique et d'obtenir la composition du système à l'équilibre. Dans ce cas, seul les données thermodynamiques ainsi que les conditions initiales de température et de pression sont requises. Le second code qui sera largement utilisé est « closed homogenous batch reactor ». Dans ce cas, le système est clos et homogène, il faut alors fournir les données thermodynamiques, un mécanisme cinétique et définir les conditions initiales de la modélisation comme le montre la figure 43 :

Figure 27 : Fonctionnement de CHEMKIN pour la modélisation du comportement d'un système clos homogène + hypothèses (adiabaticité ou non)

On voit sur la figure 43 que la majeure partie du travail, dans le cadre de cette étude, réside dans l'obtention des données thermodynamiques et du mécanisme cinétique. Ces deux points sont détaillés dans les parties 2.1. et 2.2.

2.1. Les données thermodynamiques

2.1.1. Principe

Les données thermodynamiques sont nécessaires en cinétique pour le calcul de l'enthalpie dégagée ou absorbée et des constantes de vitesse des réactions inverses. Ces

données sont présentées figure 44 sous la forme appelée NASA-Chemkin (Gordon and McBride 1971) :

```
TNT          C   7H   5O   6N   3G   300.000  5000.000  1391.000    1
 3.26862518e+01  2.25257026e-02 -7.82168758e-06  1.22726642e-09 -7.17486440e-14    2
-1.33739651e+04 -1.43259249e+02  3.67352047e+00  9.65316733e-02 -8.13863036e-05    3
 3.49126775e-08 -6.01560053e-12 -3.95283142e+03  1.02981199e+01    4
```

Figure 28 : Données thermodynamique du TNT au format NASA-Chemkin

Sur la première ligne, on retrouve dans l'ordre de lecture, le nom donné à l'espèce, la composition élémentaire, l'état physique de l'espèce (gazeux), la plage de température concernée (300 K à 5000 K) et la température intermédiaire entre hautes et basses températures. Sur les trois lignes suivantes on trouve un double jeu de sept coefficients (a_1 à a_7) qui permettent le calcul de la capacité calorifique C_p , de l'enthalpie H et de l'entropie S . Le premier jeu est utilisé pour les basses températures, le second pour les hautes températures. La température intermédiaire est généralement comprise entre 1000 K et 1500 K. Les données thermodynamiques sont calculées à l'aide des relations suivantes où R est la constante des gaz parfaits :

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$$

$$\frac{H}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T}$$

$$\frac{S}{R} = a_1 \ln(T) + a_2 T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7$$

Pour une majorité des espèces en phase gazeuse, les données sont disponibles dans des tables. Les plus utilisées sont les tables GRI-MECH 3.0 (Smith, Golden et al. 1999), de JANAF (Chase 1986) ou encore de Burcat (Burcat 1984). Lorsque l'on crée un mécanisme, ces données sont rarement disponibles pour les intermédiaires réactionnels, et en particulier les radicaux. Un utilitaire nommé « FitDat » permet de convertir les données thermodynamiques de la forme tabulaire au format NASA-Chemkin.

2.1.2. Calcul des données thermodynamique au format NASA-Chemkin

Cet aspect a été traité précédemment (partie 4.1.2.8. du chapitre II). L'utilitaire FitDat utilise les données thermodynamiques l'enthalpie de formation à 298 K dans un fichier donné sur la figure 45 :

La première ligne renseigne le nom donné à l'input, les suivantes la composition élémentaire, l'enthalpie à 298 K et la température intermédiaire entre basses et hautes températures. La suite du fichier recense les valeurs obtenues avec Gaussian pour chaque température. Après calcul, le programme génère un fichier de sortie qui donne directement les données thermodynamiques au format NASA-Chemkin.

Dans cette étude, plusieurs mécanismes sont créés, et ceci nécessite le calcul d'un grand nombre de données thermodynamiques.

Figure 29 : Fichier d'entrée pour la conversion des données thermodynamiques au format NASA-Chemkin

2.2. Le mécanisme cinétique

2.2.1. Principe

Le mécanisme cinétique consiste en une série de réactions élémentaires. Les constantes de vitesse k_f (f pour « forward ») des réactions chimiques sont données sous forme la loi d'Arrhénius modifiée :

$$k_f = AT^n \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

En unités SI, la température T est en K, le coefficient de température n sans unité, l'énergie d'activation Ea en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ et la constante des gaz parfaits en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les unités de k_f et de la constante A dépendent de l'ordre de la réaction. Il faut donc renseigner les

```

SPEC TNT_thermo_b3gdp      ! Species name, file "speciesname".csv will contain post-processing data
ELEM      H 5              ! Elemental composition
ELEM      C 7              ! Elemental composition
ELEM      N 3              ! Elemental composition
ELEM      O 6              ! Elemental composition
H298      8.7              ! Formation enthalpy @298.15K, Kcal/mole
TEMP      1500             ! Equality constraint
DIAG      2                ! print table of data vs. resulting fit evaluation
DATA      ! print table of data vs. resulting fit evaluation
!!!T(K) Cp(cal/mol) S(cal/K/mol) H(T)-H(298.15) (kcal/mol)
0298.15   52.296          119.770          0.000
0300.00   52.533          120.094          0.097
          ...
          ...
          ...
5000.00   119.963         396.260          521.254

```

paramètres A , n et Ea de chaque réaction dans le mécanisme cinétique.

Le mécanisme peut comporter des réactions réversibles (= ou \rightleftharpoons) ou irréversibles (\Rightarrow). Dans le premier cas, le lien entre la constante de réaction k_f et la constante de réaction inverse k_r (r pour « reverse ») est assuré par la constante d'équilibre K_{eq} . Cette dernière est déterminée à l'aide des données thermodynamiques :

$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_r} = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}\right)$$

La figure 46 présente la structure d'un mécanisme cinétique. Les lignes débutant par un point d'exclamation « ! » sont des lignes de commentaires.

```

REACTIONS
!          ****      Kinetic data:      *
!k = A * T^n*b * exp (-Ea/RT)          A          b          Ea      *
!                                     (cm,mol,K,s)      -      cal/mol *
!
!
!C-NO2 homolysis channel
NTO<=>NTO1+NO2          3.162E+15      0.00      69.120E+3
NTO1<=>NTO2+H          1.000E+13      0.00      102.45E+3
NTO<=>NTO2+HONO        3.162E+15      0.00      93.140E+3
NTO1<=>NTO3+HNCO       3.162E+15      0.00      60.000E+3
NTO3<=>NH+CN          1.000E+13      0.00      130.89E+3
...
...
...
H2+M=H+H+M          4.57E+19      -1.40      1.040E+05
H2/2.5/ H2O/12/ CO/1.9/ CO2/3.8/
...
...
...
H2O2 (+M)=OH+OH (+M) 2.95E+14      0.00      4.846E+04
LOW/1.20E+17 0.00 4.550E+04/
TROE/0.500 1E-90 1E+90/
...
...
...
END

```

Figure 30 : Structure d'un mécanisme cinétique en prenant l'exemple du NTO

La section « REACTIONS » se termine à la dernière ligne par le mot « END ». Il est possible de renseigner les unités de A et Ea à la suite du mot clé « REACTIONS ». Par défaut, comme dans le cas présent, A est en « cgs » (cm, sec, K, mole) et Ea en cal.mol^{-1} . Ensuite les différentes lignes renseignent toutes les réactions du mécanisme et les paramètres cinétiques de chacune. Dans cet exemple, trois blocs de réactions sont présentés afin de détailler les spécificités réactionnelles. Le premier montre des réactions où le NTO se décompose en formant des radicaux, (NO_2 , NH , etc) et des intermédiaires de grande taille (NTO1, NTO2, etc) qui eux-mêmes se décomposent. Le second bloc présente la

décomposition de H₂ en deux H en présence d'un partenaire de collision M. Suivant la nature du partenaire de collision, un facteur d'efficacité est attribué (ex : H₂/2.5/ et H₂O/12/). Dans le troisième bloc, le partenaire de collision est noté (+M). La réaction dépend de la pression et la constante de vitesse correspondante peut être décrite par les formalismes de Lindemann, de Troe ou du SRI.

Les réactions élémentaires, mettant en jeu des petites molécules ou radicaux, indispensables dans les mécanismes, peuvent être trouvées dans des bases de données en ligne comme NIST (Linstrom and Mallard 2001), dans des livres (Gardiner 2000) ou des compilations (Baulch, Bowman et al. 2005) régulièrement mises à jour.

2.2.2. Estimation des constantes de vitesses

Lors de la création de mécanismes, les constantes de réactions ne sont généralement pas disponibles. Dans notre étude, cinq mécanismes sont établis impliquant un grand nombre d'espèces intermédiaires. Le nombre de constantes de réactions à estimer est très important et nécessite une méthode simple et rapide. S'il n'eut été la partie dédiée aux sensibilités, ce travail aurait pu porter sur des calculs théoriques de constantes de vitesse. Il a été choisi d'utiliser la méthode de Senkan (Senkan 1992). La méthode repose sur une estimation des constantes par analogie pour chaque type de réaction. Les constantes sont alors estimées à partir de la connaissance de l'enthalpie de réaction. L'enthalpie de réaction $\Delta_r H^0(298K)$ est calculée selon :

$$\Delta_r H^0(298K) = \sum v_{produits} \Delta_f H^0_{produits}(298K) - \sum v_{réactifs} \Delta_f H^0_{réactifs}(298K)$$

Avec

- $\Delta_f H^0_{réactifs}$ et $\Delta_f H^0_{produits}$: enthalpies de formation des réactifs et des produits à l'état standard
- $v_{réactifs}$ et $v_{produits}$: coefficients stoechiométriques des réactifs et des produits

À titre d'exemple, pour les réactions de scissions unimoléculaires, il est observé que Ea a une valeur proche de $\Delta_r H^0(298K)$, alors que pour la scission des radicaux, Ea est souvent égale à $\Delta_r H^0(298K) + 5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Le tableau 28 récapitule les paramètres de A et Ea pour tous les types de réactions présentes dans cette étude.

Réaction ...	Type de réactions	$\log(A)$ (cm,mol,K,s)	E_a (kcal.mol ⁻¹)
Unimoléculaire (coefficient de température $n = 0$)	Scission moléculaire simple	15,5	$\Delta_r H^0$
	Élimination moléculaire concertée à 3 ou 4 centres	13,5	$(\Delta_r H^0 + 25)$ ou $\frac{1}{3} \times$ (somme des énergies de liaisons rompues)
	Scission radicalaire (perte d'un atome)	13,2	$\Delta_r H^0$
	Scission radicalaire (perte d'un groupe spécifique)	13,0	$\Delta_r H^0 + 5$
	Migration atomique	13,0	35,0 (migration 1,2) 25,0 (migration 1,3)
	Cyclisation et décyclisation	15,0	60,0
	Isomérisation cis-trans	13,0	énergies de liaison $\pi + 4,0$
Bimoléculaire (coefficient de température $n = 2$)	Réaction de forme $A+BC \rightleftharpoons AB+C$ F_A et F_C (atome ou groupe de Benson)		
	Réaction atome-molécule	8,5	$F_A \times F_C$
	Réaction groupe-molécule	7,0	$F_A \times F_C$
	Réaction radical-radical	8,0	0

Tableau 6 : Estimation de constantes de vitesse selon la méthode de Senkan

En guise d'exemple, en prenant la première réaction présentée sur la figure 44 pour la décomposition du NTO :

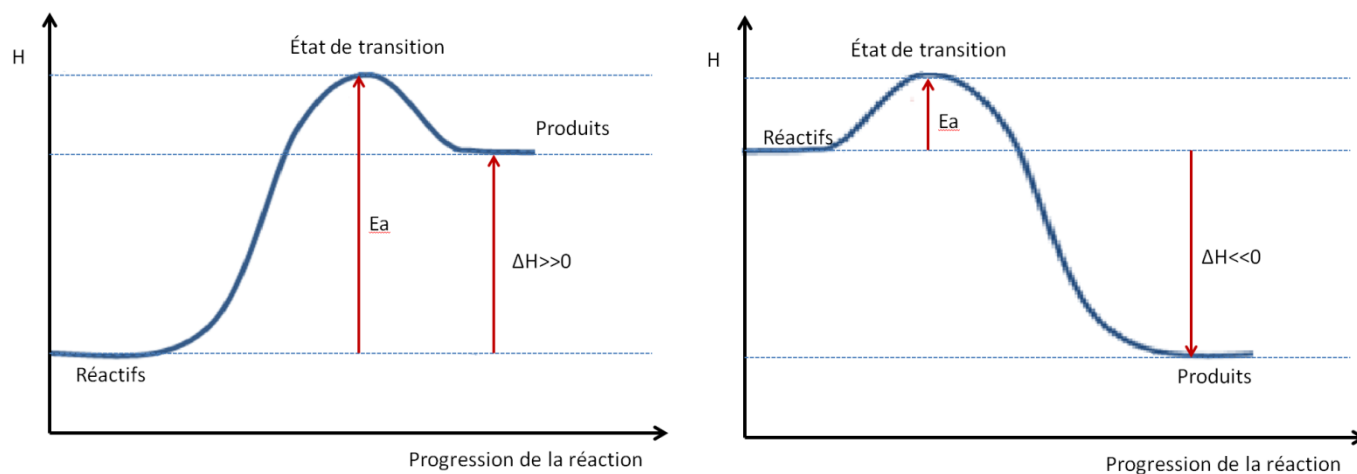
	A (cm,mol,K,s)	n	E_a (cal.mol ⁻¹)
$\text{NTO} \rightleftharpoons \text{NTO1} + \text{NO}_2$	3,162E+15	0,00	69,12E+3

Des optimisations de géométrie suivies de la détermination de leur enthalpie de formation selon Osmont sont faites pour le NTO et l'intermédiaire réactionnel nommé NTO1. L'enthalpie du NO_2 est prise dans la base en ligne NIST. La réaction est une scission unimoléculaire simple. On a donc :

- $\log A = 15,5$ soit $A = 3,162 \cdot 10^{+15} \text{ s}^{-1}$
- $n = 0$
- $E_a = \Delta_r H^0(298\text{K}) = \Delta_f H^0_{\text{NO}_2}(298\text{K}) + \Delta_f H^0_{\text{NTO1}}(298\text{K}) - \Delta_f H^0_{\text{NTO}}(298\text{K})$
 $= 7,919 + 60,3 - 0,9 = 69,12 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Un autre point est à détailler. Dans le cas où la réaction est endothermique ($\Delta_r H > 0$), l'énergie d'activation est déterminée avec la méthode présentée. Pour une réaction exothermique, il faut distinguer deux cas. Si l'enthalpie est très négative ($\Delta_r H \ll 0$), E_a est

souvent proche de zéro. Si l'enthalpie est légèrement négative, l'énergie d'activation est proche de zéro ou plus ou moins positive. Cela dépend des réactions. Il est donc généralement raisonnable de la fixer égale à zéro. La figure 47 illustre quelques cas rencontrés :



Chapitre IV :

ESTIMATION DE LA SENSIBILITÉS

5. Etablissement de corrélations pour estimer la sensibilité des matériaux énergétiques soumis à divers stimuli

Cette section est consacrée à l'établissement de corrélations pour estimer la sensibilité de EMs à divers stimuli. Pour chaque sensibilité, les données expérimentales disponibles pour la création de corrélations sont divisées en deux sets. Un set de base pour établir les corrélations et un set de validation pour les valider. Les propriétés calculées à l'aide des méthodes présentées dans la section précédente sont prises en compte pour tester leurs influences sur la prévision de la sensibilité. Les meilleures corrélations sont ensuite établies puis validées.

La sensibilité à l'impact est un paramètre clé des EMs et fait l'objet de nombreuses études. Son estimation est présentée dans la partie 5.1.

5.1. Sensibilité à l'impact

5.1.1. Création des sets de base et de validation

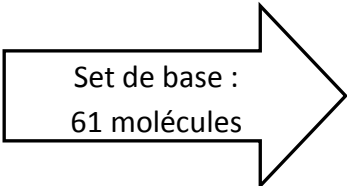
Les données sont nombreuses mais potentiellement de qualité moyenne, en particulier pour les composés de $h_{50\%}$ élevés.

Une base de données expérimentales conséquente de sensibilité à l'impact a été établie par Storm et al. impliquant 259 composés de toutes familles chimiques (Storm, Stine et al. 1990). Ce grand nombre de valeurs est essentiel afin de valider aisément les corrélations établies. La base de données a été constituée avec le souci de rassembler des valeurs obtenues dans des conditions bien définies. Elle est constituée de $h_{50\%}$ (hauteur à laquelle un EM se décompose avec une probabilité de 50%) exprimées en centimètres et allant de 0 cm à 320 cm. Au-delà de 320 cm, la décomposition n'a pas lieu et le matériau est considéré comme insensible. La $h_{50\%}$ est mesurée par le dispositif du mouton de choc sur un échantillon de 40 mg, avec un mouton de 2,5 kg, pour 25 essais sur un même composé. Ces données seront

utilisées pour notre étude. Rice et al. ont étudié dans les mêmes conditions des EMs énergétiques communs. L'étude comporte des valeurs pour des benzofuroxanes et le FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitro-éthylène) non étudiés par Storm et al. qui seront ajoutées pour notre étude. Certaines valeurs présentées par Rice et al. font doublons avec celles de Storm et al. Dans ce cas, les données de Rice et al. sont utilisées puisque qu'elles sont plus récentes. Seules exceptions pour le RDX et le HMX puisque pour ces deux composés, deux valeurs sont proposées par Rice et al. Dans les deux cas, elles encadrent celles données par Storm et al. En général, les doublons ont des valeurs expérimentales proches, ce qui nous conforte sur la crédibilité de celles-ci.

Finalement, 264 molécules de type CHNO sont utilisées pour établir les corrélations à l'impact. Le set de base établi implique toutes les familles chimiques afin d'obtenir un modèle général. Comme on peut le constater sur le tableau 6, le set de base est créé de façon à être représentatif de l'ensemble des données et compte 61 composés. Ce nombre est celui nécessaire pour obtenir une corrélation sans fixer un seul paramètre.

Famille chimique	Nombre
Nitroaromatique	41
α -CH	17
Pyridine	6
Pyrimidine	4
Imidazole	10
Pyrazole	8
Furazane	7
Nitro-1,2,4-triazole	18
Nitro-1,2,3-triazole	16
Nitroaliphatique	7
Groupes spécifiques	45
Nitramine	61
Nitroheterocyclique	13
Nitrate ester	7
Furoxane	4



Set de base :
61 molécules

Famille chimique	Nombre
Nitroaromatique	10
α -CH	4
Pyridine	2
Pyrimidine	1
Imidazole	2
Pyrazole	2
Furazane	2
Nitro-1,2,4-triazole	3
Nitro-1,2,3-triazole	3
Nitroaliphatique	2
Groupes spécifiques	10
Nitramine	14
Nitroheterocyclique	2
Nitrate ester	2
Furoxane	2

Tableau 7 : Création de la base de données pour l'établissement de corrélations (ou set de base) pour la prévision de sensibilité à l'impact

Les molécules proviennent de toutes familles chimiques en faisant en sorte d'avoir une gamme de sensibilité variée allant de 0 cm à 320 cm. De plus, les EMs communément utilisés (valeurs de $h_{50\%}$ les plus fiables) sont dans ce set de base. À noter que les composés de sensibilité supérieure à 320 cm ne sont pas inclus dans le set de base pour la raison spécifiée

en préambule. Il faut utiliser des valeurs exactes pour obtenir la corrélation la plus précise possible. Néanmoins, ces composés sont utiles pour la validation et ne seront pas écartés. Le tableau 7 expose les molécules du set de base avec leurs formules brutes et leurs sensibilités à l'impact expérimentales :

N°	Nom	Code	Famille	C	H	N	O	h50% (cm)
1	1,2,3,4,5,6-hexanitrobenzene	HNB	Nitroaromatique	6	0	6	12	11
2	1,2,3,5-tetranitrobenzene	TeTNB	Nitroaromatique	6	2	4	8	28
3	2,3,4,5,6-pentanitroaniline	PNA	Nitroaromatique	6	2	6	10	22
4	1,3,5-trinitrobenzene	TNB	Nitroaromatique	6	3	3	6	71
5	2,4,6-trinitrophenol	Picric ac.	Nitroaromatique	6	3	3	7	64
6	2,3,4,6-tetranitroaniline	TeTNA	Nitroaromatique	6	3	5	8	47
7	2,4,6-trinitroaniline	TNA	Nitroaromatique	6	4	4	6	141
8	1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzene	DATB	Nitroaromatique	6	5	5	6	320
9	2,2',4,4',6,6'-hexanitrobiphenyl	HNBP	Nitroaromatique	12	4	6	12	70
10	3,3'-diamino-2,2',4,4',6,6'-hexanitrobiphenyl	DIPAM	Nitroaromatique	12	6	8	12	132
11	2,4,6-trinitrotoluene	TNT	α -CH	7	5	3	6	98
12	2,4,6-trinitrobenzaldoxime		α -CH	7	4	4	7	42
13	3-methyl-2,2',4,4',6-pentanitrobiphenyl		α -CH	13	7	5	10	143
14	2,2',4,4',6,6'-hexanitrobibenzyl		α -CH	14	8	6	12	114
15	2,6-bis-(picrylamino)- 3,5-dinitropyridine		Pyridine	17	7	11	16	63
16	2,6-bis-picrylaminopyridine		Pyridine	17	9	9	12	192
17	2,4,6,4',2'',4'',6''-heptanitro-2',6'-diazam-terphenyl		Pyrimidine	16	5	9	14	58
18	4,4,5,5-tetranitro-1H-2,2-biimidazole		Imidazole	6	2	8	8	37
19	4-nitro-1-picryl- imidazole		Imidazole	9	4	6	8	161
20	4-nitro-1-(2,4,6-trinitrophenyl)-1H-pyrazole		Pyrazole	9	4	6	8	112
21	1-methyl-3,5-dinitro-4-(2,4,6-trinitrophenyl)-1H-pyrazole		Pyrazole	10	5	7	10	118
22	3-amino-4-nitrofurazane		Furazane	2	2	4	3	27
23	3-nitro-4-picrylamino-furazane		Furazane	8	3	7	9	60
24	3-nitro-1-picryl-1,2,4- triazole		Nitro-1,2,4-triazole	8	3	7	8	68
25	4-picrylamino-1,2,4-triazole		Nitro-1,2,4-triazole	8	5	7	6	314
26	3-amino-5-picrylamino-1, 2 ,4-triazole		Nitro-1,2,4-triazole	8	6	8	6	230
27	4-nitro-1-picryl- 1,2,3-triazole		Nitro-1,2,3-triazole	8	3	7	8	67
28	4-picrylamino-1,2,3- triazole		Nitro-1,2,3-triazole	8	5	7	6	103
29	4,6-dinitro-1-picryl- benzotriazole		Nitro-1,2,3-triazole	12	4	8	10	40
30	1,1,1,3,5,5,5- heptanitropentane		Nitroaliphatique	5	5	7	14	8
31	2,2,4,6,6-pentanitro- heptane		Nitroaliphatique	7	11	5	10	56
32	4,4,4-trinitro- butyramide		Groupes spécifiques	4	6	4	7	40
33	N-(2-propyl)-trinitroacetamide		Groupes spécifiques	5	8	4	7	112
34	Bis(2,2,2-trinitroethoxy)-methane		Groupes spécifiques	5	6	6	14	17
35	1,5-Bis-(trinitroethyl)-biuret		Groupes spécifiques	6	7	9	14	24
36	2,2,2-trinitroethylcarbamate		Groupes spécifiques	3	4	4	8	18
37	bis-(trinitroethyl)-oxalate		Groupes spécifiques	6	4	6	16	15
38	N-(t-butyl)-trinitro-acetamide		Groupes spécifiques	6	10	4	7	110
39	N,N'-bis-(3,3,3-trinitropropyl)-oxamide		Groupes spécifiques	8	10	8	14	45
40	nitroisobutyl-4,4,4-trinitrobutyrate		Groupes spécifiques	9	12	4	10	279
41	tetrakis-(2,2,2-trinitroethyl)-orthocarbonate		Groupes spécifiques	10	8	12	28	7
42	N,N'-dinitro-1,2-ethanediamine	EDNA	Nitramine	2	6	4	4	34
43	1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane	RDX	Nitramine	3	6	6	6	28
44	bis-(2,2,2-trinitro- ethyl)-nitramine	BTNEN	Nitramine	4	4	8	14	5
45	1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctane	HMX	Nitramine	4	8	8	8	32
46	2,2,2-trinitroethyl-3,3'-trinitropropylnitramine		Nitramine	5	6	8	14	6
47	trinitroethyl-nitroguanidine		Nitramine	3	5	7	8	15
48	N-methyl-N,N'-dinitro-1,2-ethanediamine		Nitramine	3	8	4	4	114
49	N-nitro-N-(trinitro- ethyl)-glycinamide		Nitramine	4	6	6	9	17
50	N,N',3,3-tetranitro-5-pentanediamine		Nitramine	5	10	6	8	35
51	2,2,6,9,9-pentanitro-4-oxa-5-oxo-6-azadecane		Nitramine	8	12	6	12	47
52	N,N'-dinitro-N,N'-bis-(3- nitrazabutyl)-oxamide		Nitramine	8	14	8	10	90
53	bis-(2,2,2-trinitroethyl)-3,6-dinitraza-1,8-octanedioate		Nitramine	10	12	10	20	29
54	1,1,1,3,6,6,8,10,10,13,15,15,15-tridecanitro-3,8,13-triazapentadecane		Nitramine	12	16	16	26	23
55	2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane	CL-20	Nitramine	6	6	12	12	16
56	1,4-dinitroglucurill	DINGU	Nitroheterocyclique	4	4	6	6	100
57	N-(2,2,2-trinitroethyl)- 3,3,5-tetranitropipérine		Nitroheterocyclique	7	8	8	14	18
58	1,2,3-trinitroxypropane	NG	Nitrate ester	3	5	3	9	20
59	pentaerythritol tetranitrate	PETN	Nitrate ester	5	8	4	12	13
60	4,6-dinitrobenzofuroxan	DNBF	Furoxane	6	2	4	6	76
61	7-amino-4,6-dinitrobenzofuroxan	ADNBF	Furoxane	6	4	5	6	100

Tableau 8 : Molécules composant le set de base pour la sensibilité à l'impact

5.1.2. Etablissement d'une corrélation générale

5.1.2.1. Établissement de la corrélation

L'étape suivante est de tester des combinaisons de propriétés permettant d'obtenir la meilleure prévision de la sensibilité. Pour rappel, les corrélations établies sont de la forme suivante et obtenues par multi-régressions linéaires :

$$\text{Sensibilité} = K.P1^\alpha.P2^\beta.P3^\gamma.P4^\delta$$

L'outil permet d'impliquer quatre propriétés au maximum ($P1$, $P2$, $P3$ et $P4$). Cela ne s'avère pas être une contrainte mais plutôt une limite raisonnable vis-à-vis des objectifs. Certes, il a été vu que plus le nombre de propriétés impliquées augmente plus l'estimation de la sensibilité est précise. L'utilisation d'une, de deux ou de trois propriétés donne une moins bonne estimation de la sensibilité. Ensuite, plus il y a de paramètres dans la corrélation, plus les temps de calculs sont longs et moins la relation est simple d'utilisation. De plus, chaque propriété étant affectée d'une incertitude, un trop grand nombre de propriétés peut induire une prévision affectée d'une incertitude importante. Le nombre de quatre paramètres s'avère être un bon compromis entre la simplicité d'utilisation des relations et la précision sur les prévisions. À noter que l'objectif n'est pas d'avoir une estimation précise au centimètre près, cela serait illusoire, mais une bonne classification dans les différentes zones de sensibilités.

À noter que l'outil statistique utilisé pour établir les corrélations ne permet pas de prendre en compte les valeurs négatives. Pour cela, les propriétés dont les valeurs sont exclusivement négatives (comme le potentiel moyen négatif $\overline{V^-}$) sont prises en compte en prenant leurs valeurs absolues. Cela n'est pas gênant puisque la différence entre chaque composé est conservée. Pour les propriétés dont les valeurs ne sont pas exclusivement négatives (telle que la balance en oxygène), il suffit d'ajouter une valeur afin de « déplacer le zéro ». On additionne 100 à la balance en oxygène pour déplacer le zéro de 0 à 100. Un composé ayant une balance en oxygène inférieure à -100% ne peut pas être considéré comme énergétique. Là encore, la différence entre les composés est conservée.

Le test expérimental du mouton du choc se fait à température (298,15 K) et pression ambiante (101325 Pa). De nombreuses combinaisons ont alors été effectuées en associant les différentes propriétés calculées. Tous les paramètres calculés sont exposés en annexes. L'annexe I présente les propriétés moléculaires des composés du set de base, l'annexe II les

propriétés liées aux potentiels électrostatiques, l'annexe III les enthalpies de formation, de décomposition et de changements d'états et l'annexe IV les propriétés physico-chimiques.

Pour l'impact, les quatre propriétés permettant d'obtenir la meilleure estimation de la sensibilité est obtenue à l'aide de deux propriétés moléculaires que sont le nombre de NO₂ (n_{NO_2}) et la balance en oxygène ($\text{OB}_{100} + 100$), une propriété physique correspondant à la température de fusion (T_m) et une propriété liée au potentiel électrostatique, le paramètre de déséquilibre (v).

À noter que les températures de fusion dans ce tableau ne sont pas toutes calculées par la méthode de Gani et al. Ayant remarqué l'importance de ce paramètre vis-à-vis de la sensibilité à l'impact, il est judicieux d'utiliser des températures de fusion expérimentales pour établir la corrélation. Le maximum de valeurs expérimentales ont alors été recherchées dans la littérature. L'annexe V compare les valeurs expérimentales et calculées. Il y a un écart non négligeable sur les températures de fusion calculées par la méthode de Gani et al. L'erreur moyenne absolue donnée sur la détermination de cette température est de 16%. Cela n'est pas étonnant puisque la température de fusion est une propriété complexe très difficile à estimer. Nous discuterons plus tard de l'incertitude induite sur $h_{50\%}$ par cette incertitude sur T_m . Autre point, en ce qui concerne le nombre de NO₂ pour les benzofuroxanes, le groupement furoxane est considéré comme un NO₂. Par exemple pour le BTF (benzotrifuroxanes), on aura $n_{\text{NO}_2}=3$:

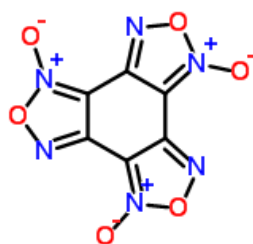


Figure 32 : Benzotrifuroxane (BTF)

Le tableau 8 présente les valeurs calculées pour ces propriétés pour les 61 composés du set de base.

N°	$h_{50\%}$	Propriétés pour la sensibilité à l'impact				N°	$h_{50\%}$	Propriétés pour la sensibilité à l'impact			
		n_{NO_2}	T_m (K)	ν	$OB_{100} + 100$			n_{NO_2}	T_m (K)	ν	$OB_{100} + 100$
1	11	6	473,7	0,0421	100,0	32	40	3	469,1	0,134	71,2
2	28	4	511,2	0,101	69,0	33	112	3	426,7	0,210	52,5
3	22	5	402,7	0,093	84,9	34	17	6	483,0	0,068	104,3
4	71	3	394,2	0,191	43,7	35	24	6	532,4	0,100	94,4
5	64	3	395,0	0,203	54,6	36	18	3	430,2	0,134	100,0
6	47	4	488,2	0,165	67,8	37	15	6	492,7	0,074	107,7
7	141	3	463,2	0,225	43,9	38	110	3	414,5	0,165	36,0
8	320	3	559,0	0,245	44,0	39	45	6	503,3	0,138	74,7
9	70	6	511,2	0,155	47,2	40	279	4	450,2	0,238	33,3
10	132	6	577,0	0,195	47,1	41	7	12	580,9	0,054	108,6
11	98	3	355,1	0,219	26,0	42	34	2	449,4	0,154	68,0
12	42	3	459,3	0,158	43,8	43	28	3	478,5	0,191	78,4
13	143	5	474,7	0,206	20,6	44	5	7	369,2	0,052	116,5
14	114	6	484,4	0,184	29,2	45	32	4	548,0	0,188	78,4
15	63	8	557,3	0,165	44,6	46	6	7	417,7	0,068	104,0
16	192	6	537,4	0,240	20,2	47	15	4	445,0	0,082	97,0
17	58	7	553,8	0,160	40,0	48	114	2	333,5	0,235	41,5
18	37	4	513,7	0,105	74,5	49	17	4	484,4	0,102	88,7
19	161	4	555,2	0,222	40,7	50	35	4	442,0	0,187	60,3
20	112	4	463,8	0,180	40,7	51	47	5	473,2	0,218	58,3
21	118	5	487,7	0,201	47,8	52	90	4	424,6	0,250	45,5
22	27	1	395,0	0,150	75,4	53	29	8	522,3	0,155	83,8
23	60	4	507,7	0,141	60,1	54	23	13	584,2	0,077	88,0
24	68	4	492,3	0,208	53,2	55	16	6	501,2	0,059	89,0
25	314	3	498,2	0,244	32,2	56	100	2	457,9	0,200	72,4
26	230	3	518,3	0,195	32,9	57	18	7	492,6	0,0873	85,0
27	67	4	440,2	0,195	53,2	58	20	3	286,0	0,106	103,5
28	103	3	498,0	0,176	32,2	59	13	4	413,0	0,106	89,9
29	40	5	489,2	0,192	39,0	60	76	2	446,2	0,207	50,4
30	8	7	481,2	0,064	106,2	61	100	2	543,0	0,246	47,1
31	56	5	450,2	0,155	53,2						

Tableau 9 : Propriétés utilisées pour établir les corrélations pour la sensibilité à l'impact. Les numéros correspondent aux molécules du tableau 7.

Les EMs comportant quasiment tous des groupements nitrés, la présence du nombre de NO_2 dans la relation n'est pas étonnant. Tout comme la balance en oxygène puisqu'un EM se décompose sans apport d'oxygène. Cette propriété est importante pour les EMs, elle quantifie l'apport d'oxygène nécessaire à sa combustion anaérobie. Ensuite, les EMs sont quasiment tous sous forme solide, ce qui explique, peut être, la présence de la température de fusion. Ensuite, le paramètre de déséquilibre caractérise le déséquilibre entre les parties positives et négatives de la variabilité du potentiel sur la surface de la molécule. Comme l'ont observé Politzer et Murray, plus le déséquilibre est important, plus les liaisons explosophores sont faibles.

La corrélation générée pour la sensibilité à l'impact est la suivante :

$$h_{50\%}(cm) = 2,435 \cdot n_{NO_2}^{-0,292} \cdot T_m(K)^{1,196} \cdot \nu^{0,895} \cdot (OB_{100} + 100)^{-1,146}$$

Il est important de délimiter des zones afin de classer les composés en fonction de leurs sensibilités. Pour l'impact, 3 composés de références ont été pris en compte, le PETN ($h_{50\%}=13$ cm), le RDX ($h_{50\%}=28$ cm) et le TNT ($h_{50\%}=98$ cm) :

- Z1 – zone 1 : $h_{50\%} \leq \text{PETN}$ ($h_{50\%} \leq 13$)
- Z2 – zone 2 : $\text{PETN} < h_{50\%} \leq \text{RDX}$ ($13 < h_{50\%} \leq 28$)
- Z3 – zone 3 : $\text{RDX} < h_{50\%} \leq \text{TNT}$ ($28 < h_{50\%} \leq 98$)
- Z4 – zone 4 : $\text{TNT} < h_{50\%}$ ($h_{50\%} > 98$)

Les résultats de modélisation pour le set de base sont présentés dans le tableau 9. Les molécules sont présentées par zones de sensibilité :

Zone de Sensibilité	N°	h _{50%} EXP (cm)	h _{50%} CAL (cm)	Dév.
Z1	44	5	6	1
	46	6	9	3
	41	7	9	2
	30	8	10	2
	1	11	8	3
	59	13	19	6
	Dév. moyenne absolue			2,9
Zone/Total				5/6
Zone +/Total				5/6

Zone de Sensibilité	N°	h _{50%} EXP (cm)	h _{50%} CAL (cm)	Dév.	
Z2	37	15	12	3	
	47	15	15	0	
	55	16	13	3	
	34	17	12	5	
	49	17	23	6	
	36	18	24	6	
	57	18	18	0	
	58	20	11	9	
	3	22	16	6	
	54	23	16	7	
	35	24	21	3	
	22	27	45	18	
	2	28	32	4	
	43	28	49	21	
	Dév. moyenne absolue			6,5	
	Zone/Total				7/14
	Zone +/Total				12/14

Zone de Sensibilité	N°	h _{50%} EXP (cm)	h _{50%} CAL (cm)	Dév.
Z3	53	29	32	3
	45	32	52	20
	42	34	50	16
	50	35	54	19
	18	37	30	7
	29	40	97	57
	32	40	39	1
	12	42	77	35
	39	45	34	11
	6	47	48	1
	51	47	66	19
	31	56	51	5
	17	58	84	26
	23	60	50	10
	15	63	74	11
	5	64	62	2
	27	67	65	2
	24	68	78	10
	9	70	64	6
	4	71	76	5
	60	76	80	4
	52	90	93	3
	11	98	137	39
Dév. moyenne absolue			13,6	
Zone/Total				22/23
Zone +/Total				22/23

Zone de Sensibilité	N°	h _{50%} EXP (cm)	h _{50%} CAL (cm)	Dév.
Z4	56	100	60	40
	61	100	129	29
	28	103	133	30
	38	110	89	21
	20	112	87	25
	33	112	74	38
	14	114	122	8
	48	114	89	25
	21	118	80	38
	10	132	91	41
	7	141	106	35
	13	143	207	64
	19	161	131	30
	16	192	268	76
	26	230	149	81
	40	279	136	143
	25	314	177	137
	8	320	143	177
Dév. moyenne absolue			57,5	
Zone/Total				11/18
Zone +/Total				15/18

Tableau 10 : Prévion de la sensibilité à l'impact pour le set de base

« Zone/Total » correspond au nombre de composés en zone sur le nombre de composés total ; « Zone +/Total » indique le nombre de composés en zone en prenant en compte les zones élargies sur le nombre de composés total

De ces résultats, on observe tout d'abord que, plus la sensibilité est élevée (h_{50%} faible), meilleure est la prévision. Ceci est cohérent avec l'objectif d'avoir une estimation plus précise pour les molécules sensibles. Une bonne précision pour la Z1 est trouvée avec une déviation moyenne absolue de 2,9 cm et il n'y a pas d'écart important (écart maximal absolu de 6 cm). Pour la Z2, une déviation moyenne absolue de 6,5 cm indique une prévision

satisfaisante sachant que 2 composés (déviations de 18 cm et 21 cm) augmentent considérablement cette moyenne. Pour les composés moins sensibles des Z3 et Z4, les déviations moyennes absolues sont respectivement de 13,6 cm et 57,5 cm. Pour la Z3 une telle erreur est convenable pour des composés de $h_{50\%}$ comprises entre 28 cm et 98 cm. Deux composés affichent des déviations très importantes de 57 cm et 39 cm. Pour la Z4, la tendance est assez souvent de sous-estimer les valeurs de $h_{50\%}$ et donc de surestimer la sensibilité. Le cas contraire aurait été un problème. Néanmoins la majorité des composés est bien estimée insensible avec des valeurs de $h_{50\%}$ oscillant autour de 100 cm. Cela engendre une déviation moyenne absolue élevée puisque la Z4 s'étend jusqu'à 320 cm.

Le plus important dans cette étude est de retrouver les composés dans leur zone de sensibilité. Cela est présenté grâce à l'indicateur noté « Zone/Total ». Les résultats sont très bons pour les zones 1 et 3 alors que certains composés sont hors zones pour les zones 2 et 4. Pourtant la déviation moyenne absolue est satisfaisante pour tout le set de base. Cela s'explique par le fait qu'un composé, par exemple le N°37, est hors zone alors que sa sensibilité est plutôt correctement estimée (sensibilité expérimentale de 15 cm et sensibilité estimée de 12 cm). Afin de pallier ce problème, l'idée est d'élargir les zones en admettant une marge d'erreur. Pour cela, les déviations moyennes absolues sont utilisées afin d'établir des limites de zones élargies. La déviation de la Z1 d'environ 3 cm est utilisée pour élargir la limite haute de la Z1 (13 cm → 16 cm) et la limite basse de la Z2 (13 cm → 10 cm). La déviation de la Z2 environ égale à 7 cm permet de changer la limite haute de la Z2 (28 cm → 21 cm) et la limite basse de la Z3 (28 cm → 35 cm). Enfin, la déviation de la Z3 étant d'environ 14 cm modifie la limite haute de la Z3 (98 cm → 112 cm) et la limite basse de la Z4 (98 cm → 84 cm). On obtient alors les zones élargies notées « Zone+ » :

- Z1+ – zone 1 élargie : $h_{50\%} \leq \text{PETN} + 3$ ($h_{50\%} \leq 16$)
- Z2+ – zone 2 élargie : $\text{PETN} - 3 < h_{50\%} \leq \text{RDX} + 7$ ($10 < h_{50\%} \leq 35$)
- Z3+ – zone 3 élargie: $\text{RDX} - 7 < h_{50\%} \leq \text{TNT} + 14$ ($21 < h_{50\%} \leq 112$)
- Z4+ – zone 4 élargie : $\text{TNT} - 14 < h_{50\%}$ ($h_{50\%} > 84$)

Ces zones permettent d'instaurer un indicateur plus représentatif de la qualité des corrélations « Zone+/Total ». Cet indicateur est très bon pour le set de base avec 55 composés sur 61 en zones, d'autant que les quelques composés hors zones sont estimés à la limite de ces zones. La procédure est donc de calculer la $h_{50\%}$, de classer le composé en zones Z_i et ensuite de vérifier si oui ou non il peut y avoir une incertitude quant à ce classement en prenant en

compte les zones Z_i^+ . L'approche est quelque peu « brutale » et des approches plus fines sont proposées en section 6.

Pour avoir une meilleure visualisation des résultats de modélisation, la figure 28 présente la sensibilité calculée ($h_{50\%CAL}$) en fonction de la sensibilité expérimentale ($h_{50\%EXP}$). Une droite « $h_{50\%CAL} = h_{50\%EXP}$ » permet de voir la qualité de l'estimation de la sensibilité. Plus les points s'approchent de la droite, meilleure est la prévision :

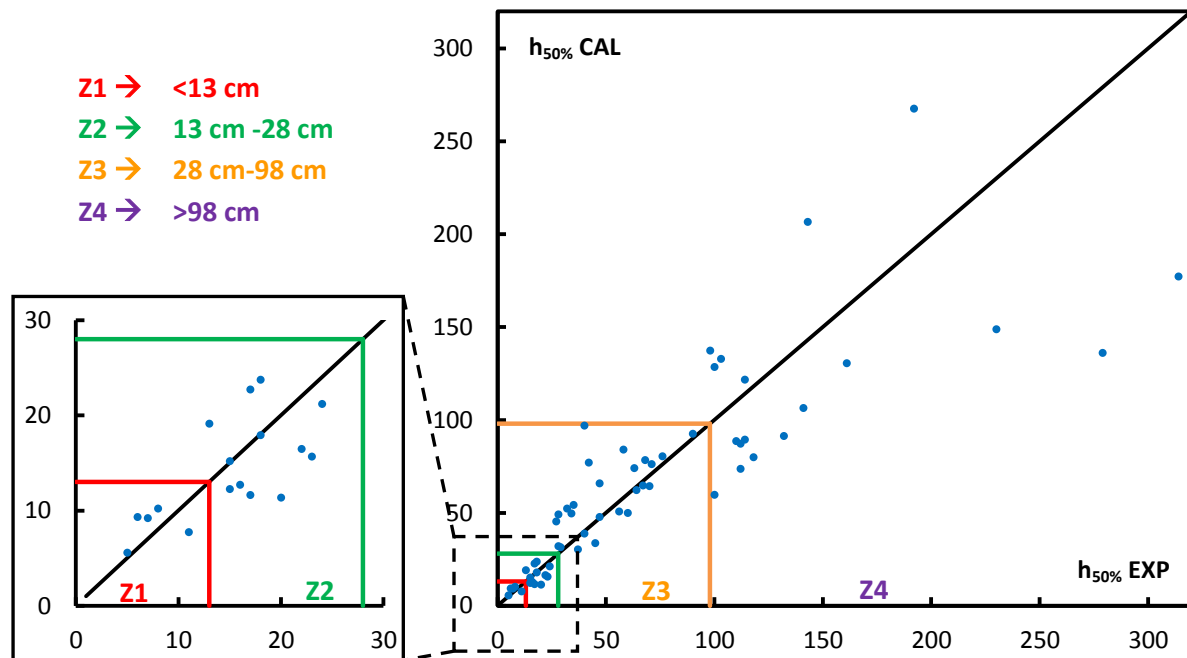


Figure 33 : Qualité de la prévision de la sensibilité à l'impact pour le set de base (unité : cm)

Sur cette figure, on visualise la bonne estimation pour les zones 1 et 2, un point primordial pour cette étude. L'estimation est correcte pour les zones 3 et 4. Le seul point négatif est une sous-estimation de la sensibilité pour quelques composés, notamment pour la Z3.

Lors des tests effectués pour identifier les quatre propriétés ayant la plus grande influence sur la prévision de la sensibilité, les composés mal estimés sont toujours les mêmes. On peut donc douter de certaines valeurs expérimentales. Cependant, comme les pages précédentes le prouvent elle n'ont pas été éliminées de l'analyse, ce qui est fait assez souvent dans beaucoup d'études.

La corrélation proposée est globalement satisfaisante, l'étape suivante est de la valider.

5.1.2.2. Validation de la corrélation

L'annexe VI recense les 177 molécules utilisées pour la validation de la sensibilité à l'impact. L'annexe VII présente les propriétés moléculaires, l'annexe VIII les propriétés liées aux potentiels électrostatiques, l'annexe IX les enthalpies de formation, de décomposition et de changements d'états et l'annexe X les propriétés physico-chimiques. La validation impliquant un grand nombre de composés, les résultats sont exposés en annexe XI pour 177 molécules de toutes familles chimiques. La température de fusion n'est pas déterminée pour tous les composés par la méthode de Gani et al. puisque certaines valeurs dans les tables sont manquantes. Ce qui explique le fait de ne pas avoir la totalité des composés pour la validation. La qualité de la validation est jugée dans le tableau 10 récapitulant la déviation moyenne absolue ainsi que les indicateurs « Zone/Total » et « Zone+/Total » par familles chimiques.

Famille chimique	Zone	Dév. Moy. Abs.	Zone/ Total	Zone+/ Total	Commentaires
Nitroaromatique	Z2	22	1/3	1/3	2 composés de sensibilités sous-estimées
	Z3	19	12/13	12/13	OK
	Z4	96	6/11	8/11	6 composés de h _{50%} entre 68-98cm, un peu faibles mais OK
	Total		19/27	21/27	Problème majeur sur 2 composés sensibles mais OK
α-CH	Z3	98	2/6	3/6	Surestimation globale du h _{50%}
	Z4	43	2/3	3/3	OK
	Total		5/9	6/9	Surestimation importante pour quelques composés moyennement sensibles
Pyridine	Z3	42	2/3	3/3	En zone mais déviation tout de même importante mais OK
	Total		3/3	3/3	En zone mais déviation tout de même importante mais OK
Pyrimidine	Z3	46	0/1	1/1	Déviation importante
	Z4	83	1/2	2/2	OK
	Total		1/3	3/3	En zone mais déviation importante pour 1 composé mais OK
Imidazole	Z3	26	1/2	1/2	1 composé estimé trop sensible
	Z4	98	2/3	2/3	1 composé estimé trop sensible
	Total		3/5	3/5	Globalement estimé trop sensible
Pyrazole	Z4	183	1/5	5/5	Déviation importante mais tous les composés sont à la limite de la zone
	Total		1/5	5/5	Globalement estimé trop sensible mais à la limite de la zone mais OK
Furazane	Z1	24	0/1	0/1	Sensibilité du composé sous-estimée
	Z2	65	0/1	0/1	Sensibilité du composé sous-estimée
	Z3	8	2/2	2/2	OK
	Z4	20	1/1	1/1	OK
	Total		3/5	3/5	Sensibilité sous-estimée pour 2 composés sensibles
Nitro-1,2,4-triazole	Z3	11	2/2	2/2	OK
	Z4	154	5/11	6/11	Quelques composés estimés moyennement sensibles
	Total		7/13	8/13	Quelques erreurs pour des composés insensibles mais OK
Nitro-1,2,3-triazole	Z1	123	0/1	0/1	Sensibilité du composé sous-estimée
	Z2	46	0/1	0/1	Sensibilité du composé sous-estimée
	Z3	69	2/8	3/8	Sensibilité des composés sous-estimée
	Z4	59	1/1	1/1	OK
	Total		3/11	4/11	Erreur importante
Nitroaliphatique	Z1	9	0/1	1/1	OK
	Z2	3	1/1	1/1	OK
	Z3	4	3/3	3/3	OK
	Total		4/5	5/5	OK
Groupes spécifiques	Z1	7	1/4	2/4	Sensibilité un peu sous-estimée pour 2 composés mais OK
	Z2	5	3/7	7/7	OK
	Z3	23	4/9	7/9	Globalement sensibilité surestimée mais OK
	Z4	112	1/11	1/11	Sensibilité beaucoup trop surestimée
	Total		9/31	17/31	Globalement sensibilité surestimée, problème pour les composés insensibles (même si tendance respectée)
Nitramine	Z1	10	6/13	6/13	Sensibilité sous-estimée pour quelques composés mais pas d'erreur importante (déviation faible)
	Z2	9	12/17	14/17	Globalement OK, quelques composés hors zone avec une faible erreur (déviation faible)
	Z3	16	12/12	12/12	OK
	Z4	160	0/2	0/2	Composés sous-estimés
	Total		30/44	32/44	Faible erreur
Nitroheterocyclique	Z1	24	0/2	0/2	Sensibilité sous-estimée
	Z3	31	3/7	6/7	Globalement OK même si en limite de zones
	Total		3/9	6/9	Problème avec 2 composés sensibles
Nitrate ester	Z1	12	0/3	0/3	Tous hors zone mais proche (déviation faible)
	Z2	16	0/1	0/1	Hors zone mais proche (déviation faible)
	Z3	47	1/1	1/1	En zone mais déviation importante mais OK
	Total		1/5	1/5	Hors zone mais déviation raisonnable
Furoxane	Z3	4	1/1	1/1	OK
	Z4	1	1/1	1/1	OK
	Total		2/2	2/2	OK
SET DE VALIDATION	TOTAL		94/177	119/177	Non satisfaisant
SET DE BASE	TOTAL		45/61	54/61	OK
SET COMPLET	TOTAL		139/238	173/238	Non satisfaisant

Tableau 11 : Résultats de validation pour la corrélation générale pour l'impact. Les annexes VI à XI accompagnent ce tableau

À la lecture des résultats, l'indicateur « Zone+/Total » indique que 119 composés sur 177 sont correctement classés, ce qui est trop peu. De plus, même si un composé mal estimé augmente relativement la déviation moyenne absolue, elles sont trop élevées dans l'ensemble. Un écart significatif est observé pour certaines familles chimiques. Par exemple, les 1,2,4-triazoles et les 1,2,3-triazoles ont des structures très proches mais des sensibilités différentes. Les 1,2,4-triazoles sont généralement insensibles (Z4) et bien modélisés par la corrélation alors que les 1,2,3-triazoles sont plus sensibles mais estimés de manière similaire aux 1,2,4-triazoles.

Globalement, comme pour le set de base, la corrélation sous-estime les $h_{50\%}$ des composés de la Z4 (98 cm à 320 cm). Les composés de la Z1 sont parfois estimés légèrement moins sensibles et se retrouvent classés en Z2. L'effet de certains groupements sont surinterprétés. Par exemple, les groupements donneurs de charges comme NH_2 induisent une augmentation trop importante du $h_{50\%}$. La même chose est observée avec la présence de groupements alcool, alcène ou encore ester qui apportent une source d'oxygène et diminuent la $h_{50\%}$ de manière trop importante.

Ces résultats ne sont donc pas satisfaisants vis-à-vis de l'objectif à atteindre. De nombreux facteurs peuvent engendrer ces erreurs, ils seront discutés plus tard. La figure 29 donne la $h_{50\%}$ CAL en fonction de la $h_{50\%}$ EXP pour le set de validation :

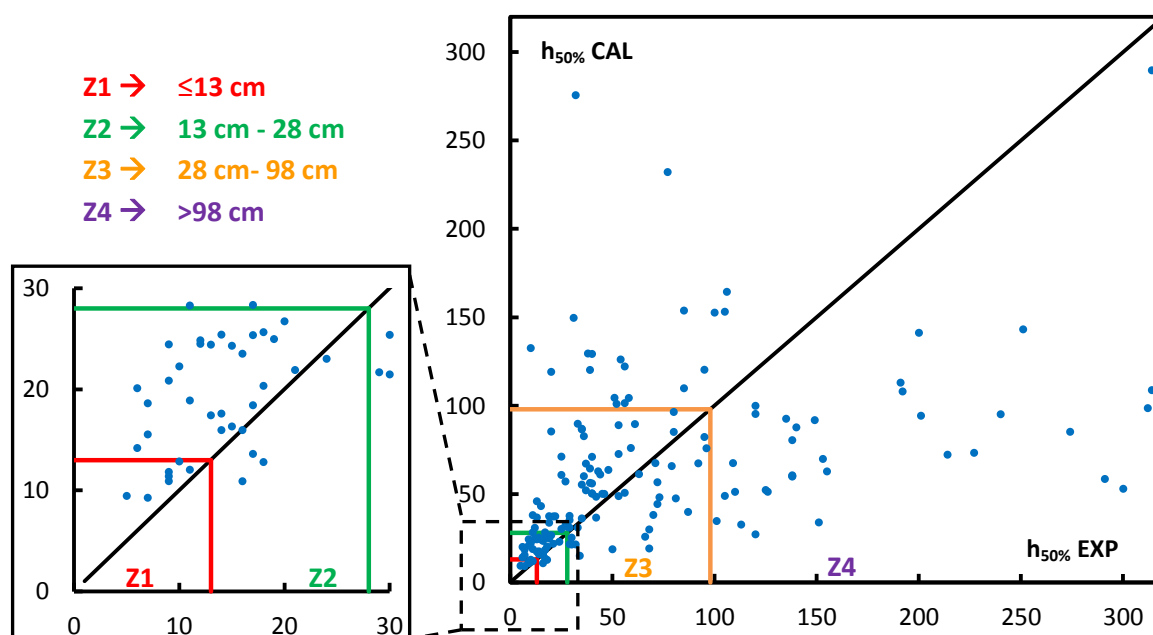


Figure 34 : Qualité de la prévision de la sensibilité à l'impact pour le set de validation (unité : cm)

La figure 28 permet bien d'identifier les écarts aux extrêmes puisque la totalité des composés de la Z1 se trouve au dessus de la droite « $h_{50\%}CAL = h_{50\%}EXP$ » et la majorité des molécules de la Z4 se situe sous la droite. Pour la Z2, les valeurs de $h_{50\%}$ sont pour la plupart surestimées alors que l'écart pour les molécules de la Z3 est homogène.

Les EMs ont des structures (linéaires, cycliques, aromatiques, etc) et des groupes fonctionnels variés, ce qui fait toute la complexité de ces composés. Les résultats de validation en sont la preuve. L'objectif n'est pas d'établir des corrélations pour des composés de structures similaires puisque cela restreint la gamme de composés à étudier et donc à cribler. C'est pourquoi, l'idée d'établir des corrélations par zones de sensibilités dans le but d'améliorer l'estimation de la sensibilité à l'impact est traitée dans la partie 5.1.3.

5.1.3. Etablissement de corrélations par zones de sensibilités

5.1.3.1. Corrélations pour les composés « sensibles » (Z1, Z2 et Z3) et « insensibles » (Z4)

Les zones 1, 2 et 3 balayent la gamme de $h_{50\%}$ allant de 0 cm à 98 cm quand la Z4 englobe les $h_{50\%}$ de 98 cm à 320 cm. Ce qui peut provoquer la sous-estimation du $h_{50\%}$ des composés de la Z4. Il a été décidé d'établir une corrélation pour la Z4 afin d'avoir une meilleure appréciation des composés insensibles et une corrélation pour les zones 1, 2 et 3 en espérant une amélioration de la précision, notamment pour la Z1.

Les corrélations ont été établies avec les molécules du set de base. La première corrélation est créée avec les 43 molécules des zones 1, 2 et 3. La seconde avec les 18 composés de la Z4 :

$$h_{50\%}(Z1, Z2, Z3)(cm) = 54,04 \cdot n_{NO_2}^{-0,109} \cdot T_m(K)^{0,706} \cdot \nu^{0,773} \cdot (OB_{100} + 100)^{-1,036}$$

$$h_{50\%}(Z4)(cm) = 0,0747 \cdot n_{NO_2}^{-0,0153} \cdot T_m(K)^{0,710} \cdot \nu^{1,626} \cdot (OB_{100} + 100)^{-0,387}$$

Les résultats de sensibilité à l'impact qui découlent de ces corrélations sont présentés dans le tableau 11 :

Zone de Sensibilité	N°	h _{50%} EXP (cm)	h _{50%} CAL (cm)	Dév.
Z1	44	5	6	1
	46	6	9	3
	41	7	9	2
	30	8	10	2
	1	11	8	3
	59	13	19	6
	Dév. moyenne absolue			2,9
Zone/Total				5/6
Zone +/Total				5/6

Zone de Sensibilité	N°	h _{50%} EXP (cm)	h _{50%} CAL (cm)	Dév.	
Z2	37	15	12	3	
	47	15	15	0	
	55	16	13	3	
	34	17	12	5	
	49	17	23	6	
	36	18	24	6	
	57	18	18	0	
	58	20	11	9	
	3	22	16	6	
	54	23	16	7	
	35	24	21	3	
	22	27	45	18	
	2	28	32	4	
	43	28	49	21	
	Dév. moyenne absolue			6,5	
	Zone/Total				7/14
	Zone +/Total				12/14

Zone de Sensibilité	N°	h _{50%} EXP (cm)	h _{50%} CAL (cm)	Dév.
Z3	53	29	32	3
	45	32	52	17
	42	34	50	16
	50	35	54	19
	18	37	30	7
	29	40	97	57
	32	40	39	1
	12	42	77	35
	39	45	34	11
	6	47	48	1
	51	47	66	19
	31	56	51	5
	17	58	84	26
	23	60	50	10
	15	63	74	11
	5	64	62	2
	27	67	65	2
	24	68	78	10
	9	70	64	6
	4	71	76	5
	60	76	80	4
	52	90	93	3
	11	98	137	39
Dév. moyenne absolue			13,9	
Zone/Total				22/23
Zone +/Total				22/23

Zone de Sensibilité	N°	h _{50%} EXP (cm)	h _{50%} CAL (cm)	Dév.
Z4	56	100	104	4
	61	100	193	93
	28	103	122	19
	38	110	93	17
	20	112	109	3
	33	112	120	8
	14	114	131	17
	48	114	133	19
	21	118	127	9
	10	132	136	4
	7	141	153	12
	13	143	179	36
	19	161	174	13
	16	192	252	60
	26	230	147	83
	40	279	182	97
	25	314	206	108
	8	320	200	120
	Dév. moyenne absolue			40,2
	Zone/Total			
Zone +/Total				18/18

Tableau 12 : Qualité de la prévision de la sensibilité à l'impact pour le set de base avec les corrélations pour les zones « sensibles » (Z1, Z2 et Z3) et « insensibles » (Z4)

Les estimations de la sensibilité à l'impact pour les zones 1, 2 et 3 sont les mêmes que précédemment. Par contre pour la Z4, les valeurs estimées sont plus élevées que pour la corrélation générale, diminuant ainsi la déviation moyenne absolue à 40,2 cm. Le gain de précision pour la Z4 est bien présent. Il peut être étonnant que les résultats ne changent pas pour les trois premières zones. La précision est satisfaisante pour ces trois zones, on verra par la suite une amélioration pour la validation. La première conclusion est que l'utilisation de la

deuxième des deux corrélations proposées permet un gain de précision pour les composés insensibles. La figure 30 présentant les résultats de modélisation en fonction des résultats expérimentaux pour le set de base illustre ce fait. Les points de la Z4 sont plus proches de la droite « $h_{50\%CAL} = h_{50\%EXP}$ » par rapport à la corrélation générale :

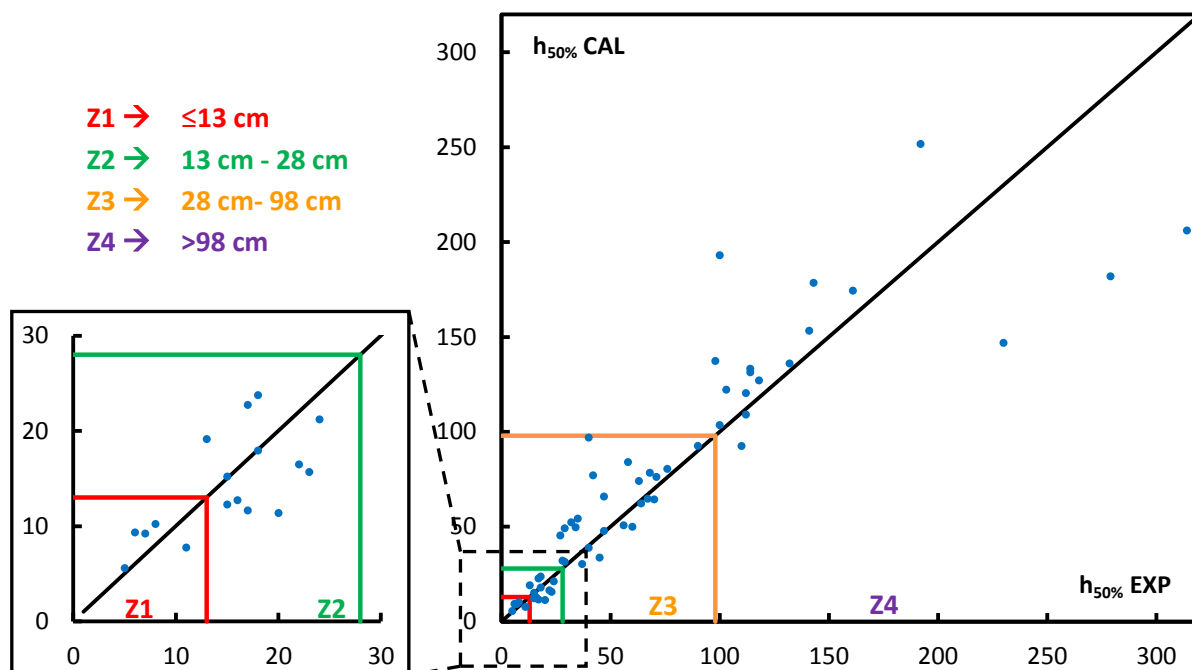


Figure 35 : Qualité de la prévision de la sensibilité à l'impact pour le set de base avec les corrélations pour les zones « sensibles » (Z1, Z2 et Z3) et « insensibles » (Z4) (unité : cm)

Les estimations de $h_{50\%}$ pour la validation sont présentées en annexe XI afin de les comparer avec les précédentes. Le tableau 12 présente la déviation moyenne absolue ainsi que le nombre de composés en zones pour chaque famille chimique en comparaison avec les résultats pour la corrélation générale :

Famille chimique	Zone	CORRÉLATION GÉNÉRALE			CORRÉLATIONS Z1, Z2, Z3 et Z4			CORRÉLATIONS par zones		
		Dév. Moy. Abs.	Zone/ Total	Zone+/ Total	Dév. Moy. Abs.	Zone/ Total	Zone+/ Total	Dév. Moy. Abs.	Zone/ Total	Zone+/ Total
Nitroaromatique	Z2	22	1/3	1/3	15	1/3	1/3	10	1/3	2/3
	Z3	19	12/13	12/13	12	12/13	13/13	10	13/13	13/13
	Z4	96	6/11	8/11	71	10/11	11/11	71	10/11	11/11
	Total		19/27	21/27	Total	23/27	25/27	Total	24/27	26/27
α-CH	Z3	98	2/6	3/6	62	4/6	4/6	39	4/6	5/6
	Z4	43	3/3	3/3	31	3/3	3/3	31	3/3	3/3
	Total		5/9	6/9	Total	7/9	7/9	Total	7/9	8/9
Pyridine	Z3	42	2/3	3/3	33	3/3	3/3	25	3/3	3/3
	Total		2/3	3/3	Total	3/3	3/3	Total	3/3	3/3
Pyrimidine	Z3	46	0/1	1/1	25	1/1	1/1	5	1/1	1/1
	Z4	83	1/2	2/2	64	2/2	2/2	64	2/2	2/2
	Total		1/3	3/3	Total	3/3	3/3	Total	3/3	3/3
Imidazole	Z3	26	1/2	1/2	27	1/2	1/2	19	2/2	2/2
	Z4	98	2/3	2/3	110	2/3	2/3	110	2/3	2/3
	Total		3/5	3/5	Total	3/5	3/5	Total	4/5	3/5
Pyrazole	Z4	183	1/5	5/5	160	5/5	5/5	160	5/5	5/5
	Total		1/5	5/5	Total	5/5	5/5	Total	5/5	5/5
Furazane	Z1	24	0/1	0/1	15	0/1	0/1	29	0/1	0/1
	Z2	65	0/1	0/1	48	0/1	0/1	38	0/1	0/1
	Z3	8	2/2	2/2	22	2/2	2/2	28	2/2	2/2
	Z4	20	1/1	1/1	14	1/1	1/1	14	1/1	1/1
	Total		3/5	3/5	Total	3/5	3/5	Total	3/5	3/5
Nitro-1,2,4-triazole	Z3	11	2/2	2/2	20	2/2	2/2	21	2/2	2/2
	Z4	154	5/11	6/11	145	7/11	10/11	145	7/11	10/11
	Total		7/13	8/13	Total	9/13	12/13	Total	9/13	12/13
Nitro-1,2,3-triazole	Z1	123	0/1	0/1	90	0/1	0/1	30	0/1	0/1
	Z2	46	0/1	0/1	24	0/1	0/1	8	0/1	1/1
	Z3	69	2/8	3/8	44	5/8	8/8	35	8/8	8/8
	Z4	59	1/1	1/1	57	1/1	1/1	57	1/1	1/1
	Total		3/11	4/11	Total	6/11	9/11	Total	9/11	9/11
Nitroaliphatique	Z1	9	0/1	1/1	9	0/1	1/1	4	1/1	1/1
	Z2	3	1/1	1/1	3	1/1	1/1	1	1/1	1/1
	Z3	4	2/3	3/3	9	2/3	3/3	10	3/3	3/3
	Total		4/5	5/5	Total	4/5	5/5	Total	4/5	5/5
Groupes spécifiques	Z1	7	1/4	2/4	7	1/4	2/4	2	4/4	4/4
	Z2	5	3/7	7/7	4	3/7	7/7	4	7/7	7/7
	Z3	23	4/9	7/9	25	4/9	7/9	16	9/9	9/9
	Z4	112	1/11	1/11	84	2/11	6/11	84	2/11	6/11
	Total		9/31	17/31	Total	10/31	22/31	Total	22/31	26/31
Nitramine	Z1	10	6/13	6/13	9	5/13	5/13	2	12/13	13/13
	Z2	9	12/17	14/17	7	13/17	16/17	8	13/17	17/17
	Z3	16	12/12	12/12	12	12/12	12/12	13	12/12	12/12
	Z4	160	0/2	0/2	101	2/2	2/2	101	2/2	2/2
	Total		30/44	32/44	Total	32/44	35/44	Total	39/44	44/44
Nitroheterocyclique	Z1	24	0/2	0/2	20	0/2	0/2	3	2/2	2/2
	Z3	31	3/7	6/7	17	3/7	6/7	13	7/7	7/7
	Total		3/9	6/9	Total	3/9	6/9	Total	9/9	9/9
Nitrate ester	Z1	12	0/3	0/3	12	0/3	0/3	2	3/3	3/3
	Z2	16	0/1	0/1	13	0/1	1/1	13	0/1	1/1
	Z3	47	1/1	1/1	50	1/1	1/1	42	1/1	1/1
	Total		1/5	1/5	Total	1/5	2/5	Total	4/5	5/5
Furoxane	Z3	4	1/1	1/1	15	1/1	1/1	13	1/1	1/1
	Z4	1	1/1	1/1	59	1/1	1/1	59	1/1	1/1
	Total		2/2	2/2	Total	2/2	2/2	Total	2/2	2/2
SET DE VALIDATION	TOTAL		94/177	119/177	TOTAL	114/177	142/177	TOTAL	147/177	163/177
SET DE BASE	TOTAL		45/61	54/61	TOTAL	51/61	57/61	TOTAL	58/61	60/61
SET COMPLET	TOTAL		139/238	173/238	TOTAL	165/238	199/238	TOTAL	205/238	223/238

Tableau 13 : Résultats de validation pour différentes corrélations pour la sensibilité à l'impact

- : amélioration de la précision par rapport à la corrélation générale
 : diminution de la précision par rapport à la corrélation générale

Les déviations moyennes absolues sont en général plus faibles que pour la corrélation générale, et notamment pour la Z4. Pour les quelques cas en rouge, la déviation est à peu près la même que pour la corrélation générale. Seuls les furoxanes ont une déviation moyenne absolue nettement plus élevée mais la classification en zones reste bonne. Ensuite, l'indicateur « Zone+/Total » confirme un gain important de précision avec 142 molécules sur 177 correctement classées (119 pour la corrélation générale). De plus, ce gain n'est pas seulement observé pour la Z4.

La figure 31 montre l'amélioration des résultats en traçant la $h_{50\%}CAL$ en fonction de $h_{50\%}EXP$.

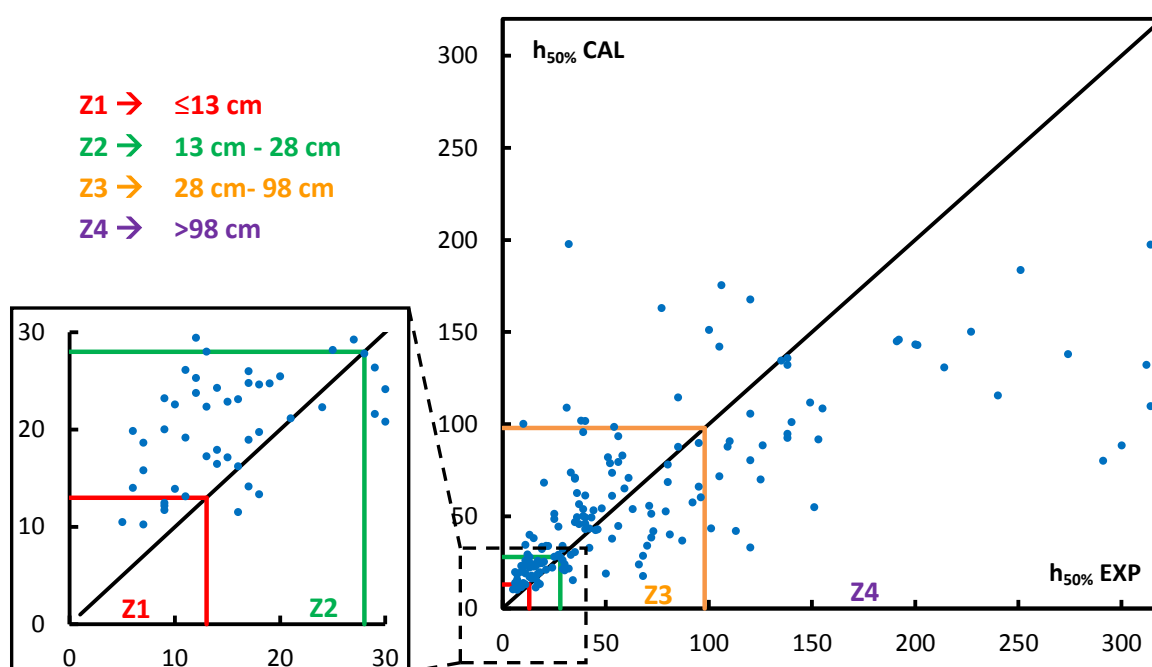


Figure 36 : Qualité de la prévision de la sensibilité à l'impact pour le set de validation avec les corrélations pour les zones « sensibles » (Z1, Z2 et Z3) et « insensibles » (Z4) (unité : cm)

L'observation principale pour ces 177 composés du set de validation est une diminution générale de l'écart entre les points et la droite « $h_{50\%}CAL = h_{50\%}EXP$ ». L'utilisation de deux corrélations pour les zones « sensibles » et « insensibles » permet une bonne classification de la sensibilité des composés (142 composés sur 177). La déviation moyenne absolue est aussi améliorée mais reste néanmoins élevée dans certains cas. Dans le but de combler ce manque de précision, des corrélations pour chaque zone de sensibilité seront établies. La prévision de la sensibilité à l'impact pour les trois zones « sensibles » devrait être améliorée.

5.1.3.2. *Corrélations pour chaque zone de sensibilité*

Cette partie expose les corrélations pour les quatre zones de sensibilités et les résultats qui en découlent. À l'aide des composés du set de base, les relations suivantes ont été établies. À noter que la corrélation pour les molécules insensibles (Z4) a été présentée dans la partie précédente.

$$h_{50\%}(Z1)(cm) = 3,428 \cdot 10^{-2} \cdot n_{NO_2}^{-1,124} \cdot T_m(K)^{1,965} \cdot \nu^{-0,166} \cdot (OB_{100} + 100)^{-0,883}$$

$$h_{50\%}(Z2)(cm) = 4,530 \cdot 10^{+5} \cdot n_{NO_2}^{0,154} \cdot T_m(K)^{-0,230} \cdot \nu^{0,431} \cdot (OB_{100} + 100)^{-1,115}$$

$$h_{50\%}(Z3)(cm) = 6,733 \cdot 10^{+6} \cdot n_{NO_2}^{0,038} \cdot T_m(K)^{-0,497} \cdot \nu^{0,281} \cdot (OB_{100} + 100)^{-0,688}$$

Les résultats de sensibilité à l'impact obtenus avec ces nouvelles corrélations sont présentés dans le tableau 13 :

Zone de Sensibilité	N°	h _{50%} EXP (cm)	h _{50%} CAL (cm)	Dév.
Z1	44	5	5	0
	46	6	6	0
	41	7	7	0
	30	8	8	0
	1	11	11	0
	59	13	12	1
	Dév. moyenne absolue			0,3
Zone/Total				6/6
Zone +/Total				6/6

Zone de Sensibilité	N°	h _{50%} EXP (cm)	h _{50%} CAL (cm)	Dév.	
Z2	37	15	15	0	
	47	15	17	2	
	55	16	17	1	
	34	17	15	2	
	49	17	20	3	
	36	18	20	2	
	57	18	22	4	
	58	20	19	1	
	3	22	22	0	
	54	23	21	2	
	35	24	20	4	
	22	27	24	3	
	2	28	26	2	
	43	28	29	1	
	Dév. moyenne absolue			1,9	
	Zone/Total				13/14
	Zone +/Total				14/14

Zone de Sensibilité	N°	h _{50%} EXP (cm)	h _{50%} CAL (cm)	Dév.
Z3	53	29	37	8
	45	32	38	6
	42	34	43	9
	50	35	51	16
	18	37	35	2
	29	40	67	27
	32	40	40	0
	12	42	59	17
	39	45	39	6
	6	47	43	4
	51	47	53	6
	31	56	53	3
	17	58	59	1
	23	60	44	16
	15	63	56	7
	5	64	59	5
	27	67	56	11
	24	68	54	14
	9	70	54	16
	4	71	67	4
	60	76	59	17
	52	90	69	21
	11	98	105	7
Dév. moyenne absolue			9,6	
Zone/Total				22/23
Zone +/Total				22/23

Zone de Sensibilité	N°	h _{50%} EXP (cm)	h _{50%} CAL (cm)	Dév.
Z4	56	100	104	4
	61	100	193	93
	28	103	122	19
	38	110	93	17
	20	112	109	3
	33	112	120	8
	14	114	131	17
	48	114	133	19
	21	118	127	9
	10	132	136	4
	7	141	153	12
	13	143	179	36
	19	161	174	13
	16	192	252	60
	26	230	147	83
	40	279	182	97
	25	314	206	108
	8	320	200	120
Dév. moyenne absolue			40,2	
Zone/Total				17/18
Zone +/Total				18/18

Tableau 14 : Prévion de la sensibilité à l'impact pour le set de base avec les corrélations pour chaque zone de sensibilité

Le gain en précision pour les zones 1, 2 et 3 est important et les résultats très satisfaisants. Les déviations moyennes absolues sont respectivement de 0,3, 1,9 et 9,6 cm pour les zones 1, 2 et 3. Il faut ensuite voir si cela se répercute sur le set de validation. On visualise cette nette amélioration sur la figure 32 traçant la sensibilité calculée en fonction de la sensibilité expérimentale :

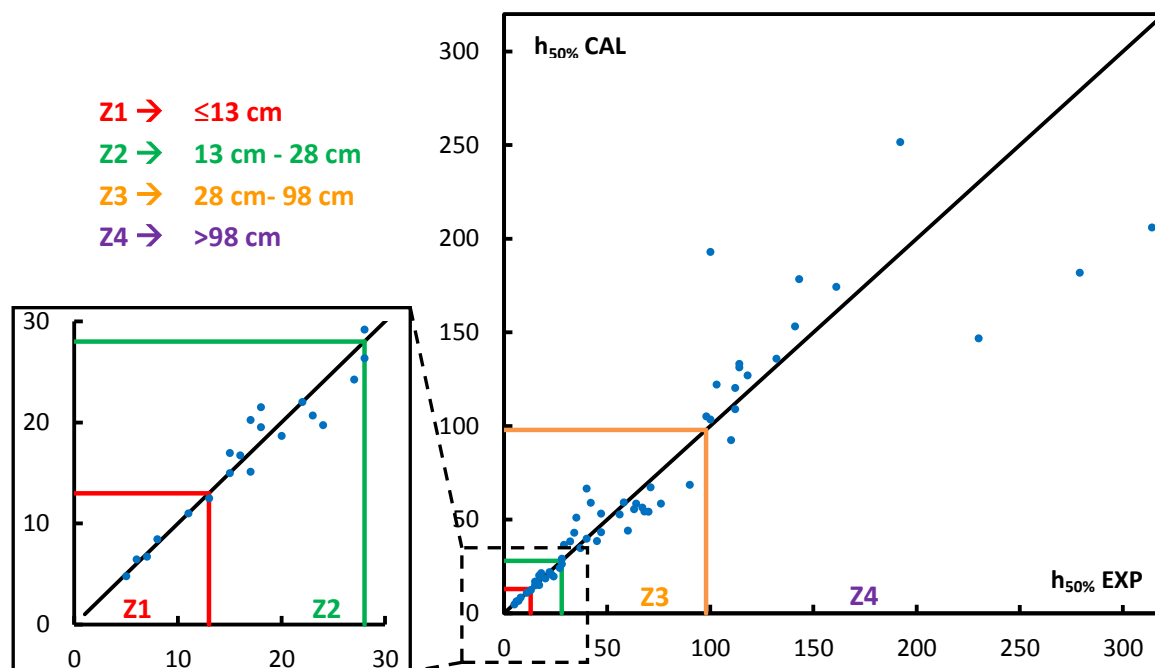


Figure 37 : Qualité de la prévision de la sensibilité à l'impact pour le set de base avec les corrélations pour chaque zone de sensibilité (unité : cm)

Le gain en précision est aisément observable sur la figure 32. Pour les zones hautement sensibles (Z1 et Z2), les points sont tous proches de la droite « $h_{50\% \text{ CAL}} = h_{50\% \text{ EXP}}$ ». Pour les zones moins sensibles (Z3 et Z4), certains points sont éloignés de la droite mais l'erreur très faible. Les résultats pour le set de base sont donc très satisfaisants. Le tableau 13 récapitule les résultats des déviations moyennes absolues et du nombre de composés en zones. Pour le set de validation, les résultats sont présentés tableau 12 et en annexe XI. Une comparaison des résultats entre la corrélation générale, les corrélations pour zones « sensibles » et « insensible » et les corrélations par zones de sensibilité est ainsi faite tableau 12. Une diminution globale de la déviation moyenne absolue est observée. Même si pour quelques familles chimiques quelques erreurs sont encore présentes, la sensibilité à l'impact est correctement estimée. Le paramètre « Zone+/Total » reflète cette nette amélioration avec 163 molécules sur 177 en zones.

Les résultats sont très satisfaisants en utilisant une corrélation par zones de sensibilités. La figure 33 présente la sensibilité calculée en fonction de la sensibilité expérimentale pour le set de validation :

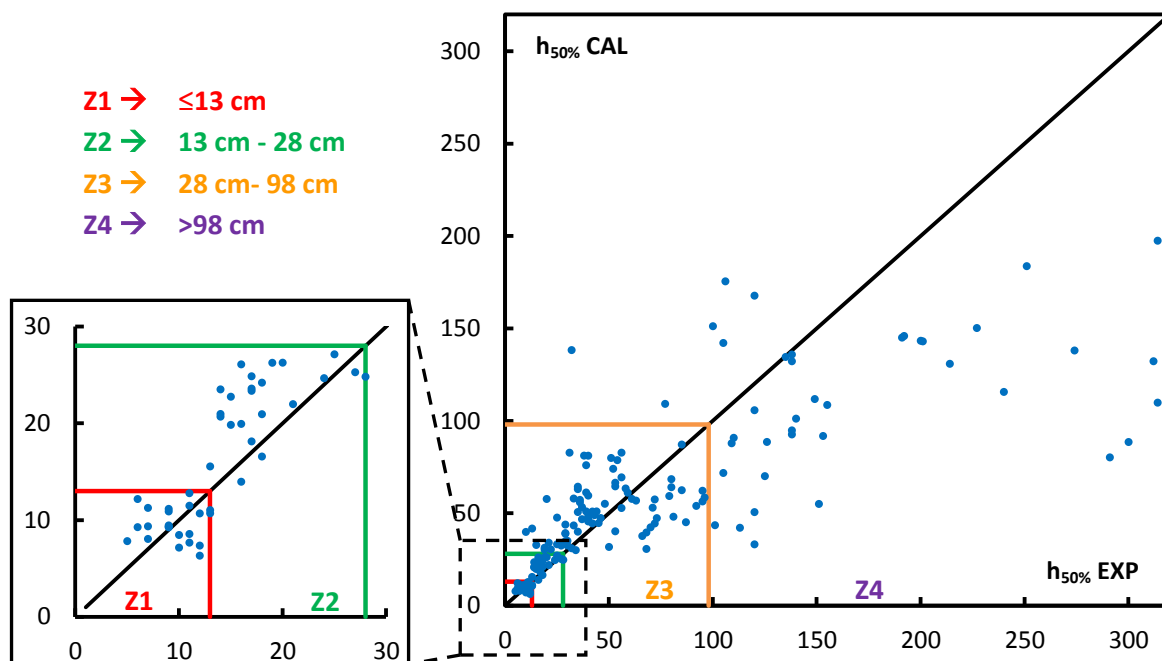


Figure 38 : Qualité de la prévision de la sensibilité à l'impact pour le set de validation avec les corrélations pour chaque zone de sensibilité (unité : cm)

La prévision pour les composés des zones 1, 2 et 3 est très satisfaisante, les quelques composés hors zone sont majoritairement de la Z4. La valeur $h_{50\%}$ des molécules de cette zone est globalement minimisée, on retrouve certains composés en Z3.

5.1.4. Utilisation des corrélations à l'impact pour la prévision des $h_{50\%}$

Une bonne estimation de la sensibilité est trouvée en utilisant les corrélations par zones de sensibilités. Dans le cas où l'on s'intéresse à un nouveau EM, on souhaite avoir un ordre de grandeur de sa sensibilité avant même sa synthèse. L'idée est donc d'utiliser les différentes corrélations établies successivement. Dans un premier temps, la corrélation générale donne une première estimation de la sensibilité. Si la sensibilité calculée se situe dans la zone « insensible » (Z4), la corrélation de cette zone est utilisée. Dans le cas où la sensibilité est comprise entre 0 cm et 98 cm, on utilise la corrélation pour zones « sensibles » (Z1, Z2 et Z3). La sensibilité obtenue va ensuite nous guider sur la corrélation à utiliser afin d'affiner l'estimation.

Cette démarche a été effectuée pour les 177 molécules du set de validation pour voir si les EMs sont correctement classés. Le tableau 14 présente les résultats obtenus :

Corrélations utilisées successivement ou non	1 - CORRÉLATION GÉNÉRALE	1 - CORRÉLATION GÉNÉRALE 2 - CORRÉLATIONS Z1, Z2, Z3 et Z4	1 - CORRÉLATION GÉNÉRALE 2 - CORRÉLATIONS Z1, Z2, Z3 et Z4 3 - CORRÉLATIONS par zones
Zone/Total	94/177	93/177	95/177
Zone+/Total	119/177	126/177	121/177

Tableau 15 : Utilisation successive des corrélations à l'impact pour la prévision de la classification en zones

Les estimations après l'utilisation successive des corrélations sont similaires à ceux de la corrélation générale. Les erreurs induites par la corrélation générale se retrouvent après utilisation des corrélations par zones de sensibilités. Seulement 121 composés sur 177 se retrouvent correctement classés. Le défaut majeur de la corrélation générale est de surestimer les valeurs de $h_{50\%}$ de la Z1 et de sous-estimer ceux de la Z4. Sur les 56 composés hors zones, 26 sont des composés « insensibles » (Z4), 16 sont « peu sensibles » (Z3), 6 sont « sensibles » (Z2) et 8 sont « très sensibles » (Z1). Si l'on regarde de plus près, la majorité des composés mal estimés de la Z4 sont classés en limite haute de la Z3 (qui tend vers 98cm) et la majorité de ceux de la Z1 en Z2. Les corrélations ne sont donc pas « extensibles » c'est-à-dire qu'un composé estimé par la corrélation générale dans une zone voisine ne sera pas corrigé par les corrélations des zones voisines.

La validation pour la corrélation générale n'est pas satisfaisante. Pourtant pour le set de base, la corrélation générale donne des résultats très satisfaisants. Des corrélations par zones de sensibilités permettent d'améliorer considérablement la précision, cela est valable lorsque la corrélation générale donne une bonne classification des composés. Le set de base est majoritairement constitué de composés bien connus, ce qui n'est pas le cas des molécules du set de validation. Il y a différents facteurs qui peuvent expliquer les écarts obtenus. Cela sera discuté ultérieurement dans le manuscrit.

5.2. Sensibilité à une onde de choc

5.2.1. Création des sets de base et de validation

Peu de données expérimentales sont disponibles dans la littérature sur la sensibilité à une onde de choc. Les données qui seront utilisées proviennent de la même étude de Storm et al. pour l'impact (Storm, Stine et al. 1990). Les pressions $P_{90\%}$, $P_{95\%}$ et $P_{98\%}$ exprimées en kbar sont présentées pour 17 EMs communs. Les données ont été mesurées au Naval Surface Warfar Center à l'aide du « Navy small scale gap test ». $P_{X\%}$ représente la pression permettant d'initier la décomposition sous l'effet d'une onde de choc du EM comprimé à X% de sa densité maximale théorique. Plus la pression est faible, plus le EM est sensible. La base expérimentale est complète pour les valeurs $P_{90\%}$, alors que 15 et 14 données sont

respectivement disponibles pour les pressions $P_{95\%}$ et $P_{98\%}$. Bien évidemment, le nombre de valeurs expérimentales est insuffisant pour établir et valider correctement les corrélations. Il est tout de même possible de réaliser les travaux désirés. Il sera important par la suite de développer une base de données expérimentales pour confirmer les résultats. Des corrélations seront établies pour les trois pressions fournies. Le tableau 15 présente les sets de base et de validation pour la sensibilité à une onde de choc :

N°	Nom	Code	C	H	N	O	$P_{90\%}$ (kbar)	$P_{95\%}$ (kbar)	$P_{98\%}$ (kbar)
1	pentaerythritol tetranitrate	PETN	5	8	4	12	7,47	10,76	13,69
2	2,2,2-trinitroethyl-4,4,4-trinitrobutyrate	TNETB	6	6	6	14	9,25	13,13	17,48
3	1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane	RDX	3	6	6	6	10,97	15,77	20,35
4	1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctane	HMX	4	8	8	8	10,81	14,32	17,49
5	2,2',4,4',6,6'-hexanitroazobenzene	HNAB	12	4	8	12	12,77	18,1	22,48
6	1-methylnitramino-2,4,6-trinitrobenzene	Tetryl	7	5	5	8	10,64	15,14	19,42
7	hexanitrostilbene	HNS-1	14	6	6	12	26,26	30,15	32,9
8	hexanitrostilbene	HNS-2	14	6	6	12	15,03	20,29	24,7
9	2,2,2-trinitroethyl-4,4,-dinitrovalerate	TNEDV	7	9	6	12	14,99	/	/
10	1,2,3,4,5,6-hexanitrobenzene	HNB	12	4	6	12	18,25	/	/
11	1,3,7,9-tetranitro[1,2,3]benzotriazolo[2,1-a][1,2,3]benzotriazole-5,11-dium-6,12-diide	TACOT-z	12	4	8	8	34,43	41,26	/
12	1,3,5-trinitrobenzene	TNB	6	3	3	6	14,96	27,28	37,25
13	3,3'-diamino-2,2',4,4',6,6'-hexanitrobiphenyl	DIPAM	12	6	8	12	25,11	29,71	33,04
14	2,4,6-trinitrotoluene	TNT	7	5	3	6	17,72	25,65	33,35
15	2,4,6-trinitroaniline	TNA	6	4	4	6	27,91	35,35	41,02
16	1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzene	DATB	6	5	5	6	46,2	54,22	59,88
17	1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene	TATB	6	6	6	6	70,38	121,92	164,86

Tableau 16 : Molécules composant les sets de base et de validation pour le choc

HNS-1 : Particules de 22 microns

HNS-2 : Pas de spécification sur la taille des particules

 : Molécules composant le set de validation

Afin d'avoir la meilleure estimation possible, le maximum de molécules doit être utilisé pour établir les corrélations. À côté de cela, il faut au minimum une molécule pour la validation. 13 composés seront utilisés pour établir les corrélations pour avoir une valeur pour la validation pour $P_{98\%}$. Les trois molécules dont les données sont manquantes pour $P_{98\%}$ sont mises dans le set de validation, tout comme une des deux valeurs disponibles pour le HNS. Deux données expérimentales sont présentées pour le HNS avec des tailles de particules différentes. Au final, le set de validation est constitué de 4 molécules.

5.2.2. Etablissement des corrélations

Pour les 17 composés étudiés, les propriétés calculées par méthodes semi-empiriques et par la méthode de Gani et al. sont données en annexes XII, XIII, XIV et XV. Plusieurs corrélations sont testées. Parmi les quatre propriétés ayant la plus grande influence sur la sensibilité au choc, on retrouve deux propriétés utilisées pour l'impact qui sont le nombre de NO_2 (n_{NO_2}) et le paramètre de déséquilibre lié aux potentiels électrostatiques (v). On ajoute à

ces propriétés la température d'ébullition (T_b) et la variabilité totale du potentiel électrostatique de la molécule σ_{tot}^2 . Au total pour le choc, une propriété moléculaire, une propriété physique et deux propriétés liées aux potentiels électrostatiques sont impliquées dont les valeurs sont présentées dans le tableau 16 :

N°	P _{90%} EXP (kbar)	P _{95%} EXP (kbar)	P _{98%} EXP (kbar)	Propriétés pour la sensibilité au choc			
				n _{NO2}	T _b (K)	v	σ_{tot}^2 (kcal.mol ⁻¹) ²
1	7,47	10,76	13,69	4	625,6	0,106	113,3
2	9,25	13,13	17,48	6	728,3	0,067	149,8
6	10,64	15,14	19,42	3	693,2	0,182	142,8
4	10,81	14,32	17,49	4	719,5	0,188	193,0
3	10,97	15,77	20,35	3	649,1	0,191	142,0
5	12,77	18,1	22,48	6	800,2	0,146	123,2
12	14,96	27,28	37,25	3	621,0	0,191	108,0
9	14,99	/	/	5	701,1	0,126	135,5
8	15,03	20,29	24,7	6	805,9	0,198	122,5
14	17,72	25,65	33,35	3	632,3	0,219	92,2
10	18,25	/	/	6	794,1	0,042	196,6
13	25,11	29,71	33,04	6	831,9	0,195	130,3
7	26,26	30,15	32,9	6	805,9	0,198	122,5
15	27,91	35,35	41,02	3	652,5	0,225	117,8
11	34,43	41,26	/	8	780,4	0,180	166,1
16	46,2	54,22	59,88	6	693,3	0,245	112,9
17	70,38	121,92	164,86	7	722,7	0,249	108,5

Tableau 17 : Propriétés utilisées pour établir les corrélations au choc

La détermination de la température d'ébullition présente beaucoup moins de problèmes par rapport à la température de fusion. Gani et al. trouve une erreur moyenne absolue de 6,17% pour l'estimation de la température d'ébullition (contre 16% pour la température de fusion).

Voici les trois corrélations établies avec les données expérimentales P_{90%}, P_{95%} et P_{98%} :

$$P_{90\%}(kbar) = 1,28 \cdot 10^{-29} \cdot n_{NO_2}^{-2,686} \cdot T_b(K)^{9,679} \cdot v^{-0,408} \cdot \sigma_{tot}^2((kcal.mol^{-1})^2)^{-1,818}$$


$$P_{95\%}(kbar) = 8,560 \cdot 10^{-22} \cdot n_{NO_2}^{-2,249} \cdot T_b(K)^{7,792} \cdot v^{-0,071} \cdot \sigma_{tot}^2((kcal.mol^{-1})^2)^{-1,959}$$

$$P_{98\%}(kbar) = 5,820 \cdot 10^{-22} \cdot n_{NO_2}^{-2,519} \cdot T_b(K)^{8,074} \cdot v^{-0,276} \cdot \sigma_{tot}^2((kcal.mol^{-1})^2)^{-2,022}$$

La base de données étant restreinte, l'établissement de zones de sensibilité est inutile. Les estimations permettent de juger directement la qualité des corrélations. Le tableau 17 présente les résultats obtenus :

N°	Code	P _{90%} EXP (kbar)	P _{90%} CAL (kbar)	Dév.	P _{95%} EXP (kbar)	P _{95%} CAL (kbar)	Dév.	P _{98%} EXP (kbar)	P _{98%} CAL (kbar)	Dév.
1	PETN	7	8	1	11	12	1	14	16	2
2	TNETB	9	9	0	13	9	4	17	12	5
6	Tetryl	11	25	14	15	31	16	19	40	21
4	HMX	11	9	2	14	12	2	17	14	3
3	RDX	11	13	2	16	19	3	20	23	3
5	HNAB	13	22	9	18	27	9	22	32	10
12	TNB	15	14	1	27	22	5	37	28	9
9	TNEDV	15	9	6	/	12	/	/	15	/
8	HNS-2	15	21	6	20	28	8	25	31	6
14	TNT	18	21	3	26	35	9	33	44	11
10	HNB	18	14	4	/	11	/	/	16	/
13	DIPAM	25	26	1	30	32	2	33	36	3
7	HNS-1	26	21	5	30	28	2	33	31	2
15	TNA	28	18	10	35	27	8	41	34	7
11	TACOT-z	34	27	7	41	30	11	/	37	/
16	DATB	46	34	12	54	48	6	60	59	1
17	TATB	70	54	16	122	71	51	165	89	76
Set de base		Dév. moyenne absolue		6	Dév. moyenne absolue		9	Dév. moyenne absolue		12
Set de validation				6			8			6
Total				6			9			11

Tableau 18 : Prévion de la sensibilité au choc pour les sets de base et de validation

 : Molécules composant le set de validation

Premièrement, que ce soit pour une compression de 90%, 95% ou 98%, la tendance sur l'estimation est la même. Globalement, les prévisions sont satisfaisantes pour la sensibilité au choc. Seules les estimations pour le Tetryl sont mauvaises. Comme pour l'impact, le modèle sous estime légèrement les valeurs expérimentales pour les composés peu sensibles, ce qui n'est pas important vis-à-vis de l'objectif à atteindre. Les déviations moyennes absolues sont satisfaisantes pour le set de base comme pour le set de validation. Pour tous les composés, des déviations moyennes absolues de 6, 8 et 11 kbar sont calculées pour P_{90%}, P_{95%} et P_{98%} respectivement. Les résultats pour le set de validation sont même similaires ou meilleurs que pour le set de base. L'estimation pour les 4 composés du set de validation est donc satisfaisante. Le modèle ne prenant pas en compte de facteur cristallographique, l'estimation de la sensibilité du HNS-1 et HNS-2, de tailles de particules différentes, est la même. Expérimentalement, pour les 3 valeurs de pressions, un écart d'environ 10 kbar est mesuré entre ces deux composés. Cet écart est non négligeable et montre l'importance de la cristallographie des EMs vis-à-vis de la sensibilité. Le point positif est que les valeurs estimées sont dans les trois cas comprises entre les deux valeurs expérimentales de HNS-1 et HNS-2.

Dans le but d'avoir une meilleure visualisation des résultats, la sensibilité calculée est tracée en fonction de la sensibilité expérimentale pour les trois valeurs de compressions sur la figure 34 :

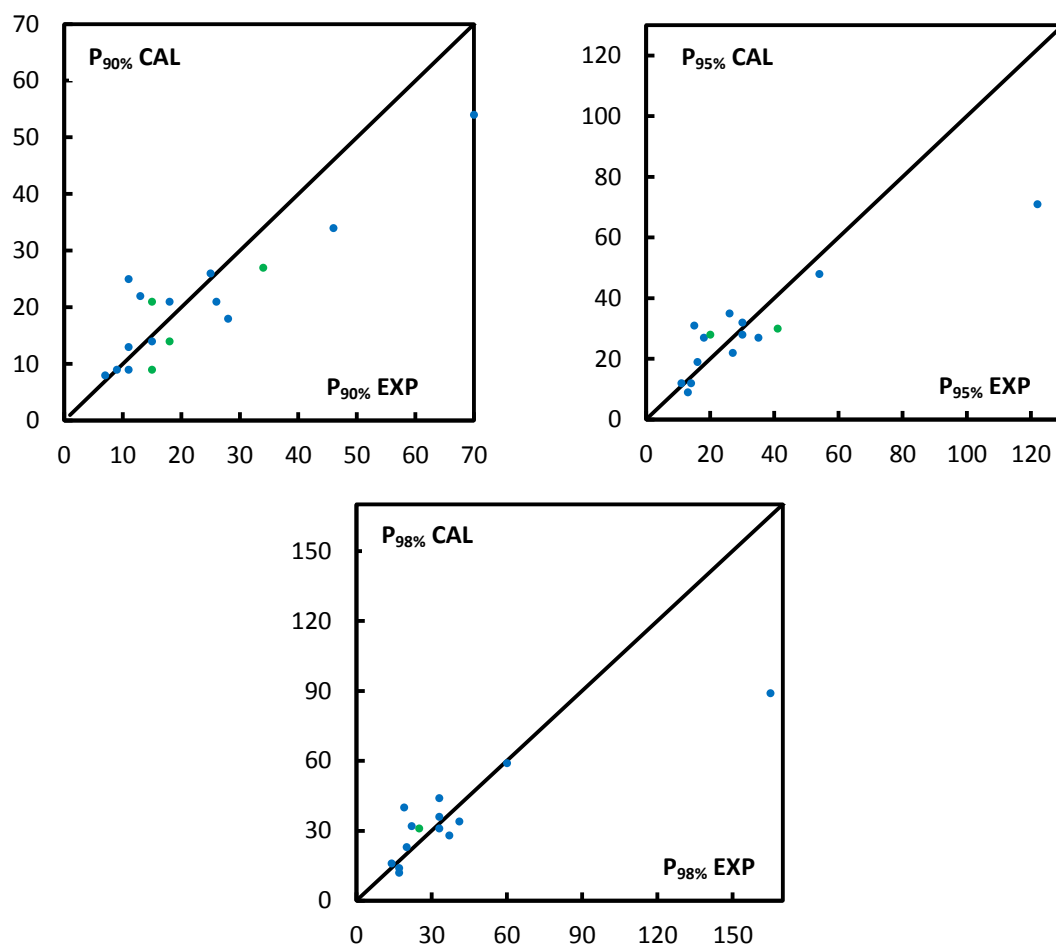


Figure 39 : Qualité de la prévision de la sensibilité à une onde de choc pour les sets de base et de validation (unité : kbar)

Les points bleus représentent les composés du set de base. Les points verts les composés du set de validation.

Les estimations sont globalement satisfaisantes sauf pour le Tetryl. Néanmoins, l'étude de 17 composés reste insuffisante pour valider un modèle. Un set limité ne permet pas d'impliquer des molécules de toutes les familles chimiques et contraint d'avoir un set de validation restreint. Il est donc nécessaire par la suite d'obtenir de nouvelles valeurs expérimentales. De plus, il est important d'apporter des informations complémentaires avant de faire les tests de sensibilité puisque la taille des particules a une influence sur la sensibilité.

5.3. Sensibilité à une décharge électrostatique


5.3.1. Création des sets de base et de validation

Des essais de sécurité sont effectués au sein de SAFRAN. Quelques composés sont soumis aux tests expérimentaux de sensibilité à une décharge électrostatique. 19 données ont été obtenues permettant la création d'un set de base de 15 molécules et d'un set de validation de 4 composés. Tout comme pour le choc, le nombre de molécules étudiées est insuffisant

pour établir et valider correctement une relation. Les valeurs expérimentales sont comprises entre 64 mJ et 726 mJ. Plusieurs composés ont une sensibilité de 726 mJ correspondant à la valeur seuil utilisée pour le test. Les composés qui ne se décomposent pas au-delà de cette énergie sont insensibles. Ces molécules sont malgré tout utilisées pour établir la corrélation à cause du nombre insuffisant de données. Une incertitude sera engendrée puisque les valeurs ne sont pas exactes. Les 4 molécules choisies pour la validation ont des valeurs E_{ES} balayant toute la gamme de sensibilité. Le tableau 18 récapitule les composés utilisés pour l'établissement et la validation de la corrélation à la sensibilité à une décharge électrostatique :

N°	Nom	Code	C	H	N	O	S	EES (mJ)
1	2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane	CL-20	6	6	12	12	0	150
2	1,3,5,5-tetranitro-1,3-diazine	TNDA	4	6	6	8	0	486
3	2,2-dinitroethene-1,1-diamine	FOX-7	2	4	4	4	0	726
4	2-amine-4,6-dinitroamino-1,3,5-triazine	DNAM	3	4	8	4	0	121
5	5,5-dinitro-1,3-ditertiobutylamine-1,3-diazine	DNBADI	12	24	4	4	0	144
6	2,4-dinitrotoluene	DNT	7	6	2	4	0	294
7	1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazabicyclooctane	TNTOA	4	6	8	8	0	337
8	2,4-dinitroamino-6-hydroxy-1,3,5-triazine	DNHM	3	3	7	5	0	486
9	hexamine	HXA	6	12	4	0	0	600
10	2,4,6,8-tetranitrodecaline	TND	10	14	4	8	0	64
11	methabenzothiazuron	MBTZ	11	12	2	1	1	661,5
12	3-nitroaminotriazole	NAT	2	3	5	2	0	726
13	1,2,4,5-tetrazine-3,6-diamine 1,4-dioxyde	LAX112	2	4	6	2	0	726
14	4,7-dinitro-1,3,4,7-tetraaza-(4,3,0)-bicyclo-2-nonanone	H2K56	5	8	6	5	0	726
15	1,3,4,7-dinitro-1,3,4,7-tetraaza-(4,3,0)-bicyclo-2-nonanone	K56	5	6	8	9	0	384
16	1,4-dinitro-2,3-dinitroamino-1,4-diazinane	TNDAP	4	8	8	8	0	416
17	2,2'-dinitro-5,5'-azo-di-1,2,4-triazole	DNAT	4	2	10	4	0	726
18	5-nitramino-1,2,3,4-tetrazole	NAZ	1	2	6	2	0	726
19	4,8-dinitro-1,3,4,5,7,8-hexaaza-(3,3,2,0,0)-tricyclo-2,6-dodecanedione	H4K56	6	8	8	6	0	726

Tableau 19 : Molécules composant les sets de base et de validation pour la sensibilité à une décharge électrostatique

 : Molécules composant le set de validation

5.3.2. Etablissement des corrélations

Les quatre propriétés permettant d'obtenir la meilleure estimation de la sensibilité pour le set de base sont majoritairement liées aux potentiels électrostatiques. On retrouve le paramètre de déséquilibre (ν) et la variabilité totale du potentiel électrostatique de la molécule σ_{tot}^2 utilisée pour la sensibilité au choc. Ajoutée à cela, l'enthalpie de sublimation (ΔH_{sub}) fait partie de la relation établie. L'énergie électrostatique appliquée directement sur le EM provoque la décomposition rapide du corps solide à l'état gazeux. Le dernier paramètre est le ratio du nombre d'azote sur le nombre d'oxygène (N/O). Un taux d'azote élevé va de pair avec une enthalpie de formation élevée du composé. Le taux d'oxygène évalue l'apport d'oxydant pour la combustion anaérobie. Ce ratio est important vis-à-vis des EMs et se rapproche du nombre de NO_2 utilisé pour les sensibilités au choc et à l'impact. Dans ce set

restreint, une partie des composés ne possèdent pas de groupements NO₂ mais sont substitués par d'autres groupements tels que N₃ (azoture). Ce qui explique l'importance du ratio N/O par rapport au nombre de NO₂. Les propriétés calculées pour les sets de base et de validation sont présentées dans le tableau 19 :

N°	E _{ES} (mJ)	Propriétés pour la sensibilité à une décharge électrostatique			
		N/O	ΔH _{sub} (kcal.mol ⁻¹)	ν	σ _{tot} ² (kcal.mol ⁻¹) ²
10	64	0,5	37,3	0,228	137,5
4	121	2	27,5	0,193	219,5
5	144	1	37,7	0,186	80,9
1	150	1	42,1	0,059	22,0
6	294	0,5	21,2	0,245	89,5
7	337	1	29,8	0,114	195,4
15	384	0,89	33,3	0,129	207,5
16	416	1	31,8	0,138	190,8
2	486	0,75	27,1	0,139	222,5
8	486	1,4	26,5	0,184	221,9
9	600	/	14,6	0,119	97,1
11	661,5	2	39,4	0,141	545,6
3	726	1	24,2	0,184	418,4
12	726	2,5	22,5	0,198	347,1
13	726	3	22,8	0,245	262,4
14	726	1,2	27,7	0,246	160,0
17	726	2,5	33,3	0,145	328,8
18	726	3	20,2	0,190	298,4
19	726	1,33	35,1	0,242	230,2

Tableau 20 : Propriétés utilisées pour établir la corrélation pour la sensibilité à une décharge électrostatique

Voici la relation établie avec les 15 composés du set de base :

$$E_{ES}(mJ) = 259,5 N/O^{-0,153} \cdot \Delta H_{sub}(kcal.mol^{-1})^{-0,985} \cdot \nu^{-0,0912} \cdot \sigma_{tot}^2((kcal.mol^{-1})^2)^{0,768}$$

Les estimations de la sensibilité à une décharge électrostatique pour tous les composés étudiés sont disponibles dans le tableau 20. À noter qu'aucune donnée de sensibilité n'est estimée pour l'hexamine. Le ratio N/O n'est pas calculable puisque qu'il ne contient pas d'oxygène. L'hexamine ne peut être considéré comme un EM puisqu'il ne peut pas se décomposer sans apport d'oxygène (combustion anaérobie). Cette molécule est présente dans cette liste puisque c'est un précurseur pour la synthèse par nitration de EMs comme le RDX ou HMX.

N°	Code	E_{ES} EXP (mJ)	E_{ES} CAL (mJ)	Dév.
10	TND	64	186	122
4	DNAM	121	452	331
5	DNBADI	144	139	5
1	CL-20	150	298	148
6	DNT	294	232	62
7	TNTOA	337	360	23
15	K56	384	328	56
16	TNDAP	416	326	90
2	TNDA	486	410	76
8	DNHM	486	449	37
9	HXA	600	/	/
11	MBTZ	661.5	656	5
3	FOX-7	726	759	33
12	NAT	726	808	82
13	LAX112	726	649	77
14	H2K56	726	318	408
17	DNAT	726	542	184
18	NAZ	726	826	100
19	H4K56	726	339	387
Set de base		Dév. moyenne absolue		130
Set de validation				87
Total				123

Tableau 21 : Prédiction de la sensibilité à une décharge électrostatique pour les sets de base et de validation

: Molécules composant le set de validation

Comme pour la sensibilité au choc, le nombre de composés étudiés est restreint et il n'est pas possible de délimiter des zones de sensibilités. Globalement, les estimations sont satisfaisantes. À l'exception de trois molécules, une sensible (le DNAM) et deux insensibles (le H2K56 et le H4K56). La déviation moyenne absolue pour le set de base de 130 mJ est élevée à cause des trois composés mal modélisés. La déviation moyenne absolue pour le set de validation est de 87 mJ. Ce qui est raisonnable pour des valeurs expérimentales allant jusqu'à 726 mJ. La modélisation est dans l'ensemble meilleure pour les composés sensibles. La figure 35 présente les données estimées en fonction des valeurs expérimentales :

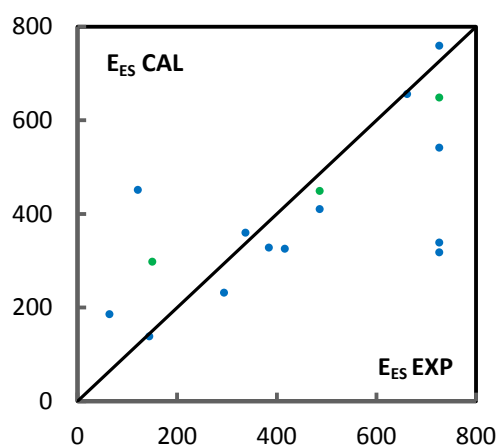


Figure 40 : Qualité de la prédiction de la sensibilité à une décharge électrostatique pour les sets de base et de validation (unité : mJ)

Les points bleus représentent les composés du set de base. Les points verts les composés du set de validation.

Sur la figure 35, on remarque que les points sont proches de la droite « $E_{ES}^{CAL} = E_{ES}^{EXP}$ » sauf pour les 3 composés mal estimés. L'estimation est donc satisfaisante mais demande à être confirmée en exploitant de nouvelles données expérimentales. Une base de données plus conséquente permettrait peut être de trouver d'autres propriétés qui pourraient être corrélées avec la sensibilité.


5.4. Sensibilité au stress thermique

5.4.1. Création des sets de base et de validation

Zeman et ses collaborateurs ont effectué des analyses thermiques différentielles (ATD) sur 33 EMs (Zeman 1979) ainsi que sur des dérivés du 2,6-dinitroaniline et du 2,4,6-trinitroaniline (Zeman and Zemanova 1981). Les températures de décomposition pour 53 composés sont alors disponibles pour étudier la sensibilité au stress thermique. Les valeurs expérimentales de températures de décomposition s'étendent de 434 K à 593K. 17 molécules de sensibilités variées sont utilisées pour la validation. Parmi ces composés, 11 sont des dérivés du 2,6-dinitroaniline et du 2,4,6-trinitroaniline. Ce choix est fait pour que la corrélation soit établie avec des composés de structures variées pour être la plus générale possible. Le set de base est lui composé de 36 molécules. La totalité des composés étudiés pour la sensibilité au stress thermique sont présentés dans le tableau 21 :

N°	Nom	Code	C	H	N	O	S	Cl	K	T _b (K)
1	1,3,5-trinitrobenzene	TNB	6	3	3	6	0	0	0	583,15
2	2,4-dinitrotoluène	2,4 DNT	7	6	2	4	0	0	0	515,4
3	2,6-dinitrotoluène	2,6 DNT	7	6	2	4	0	0	0	497,7
4	2,4,6-trinitrotoluène	TNT	7	5	3	6	0	0	0	519,45
5	1,3-dimethyl-2,4,6-trinitrobenzene	TNX	8	7	3	6	0	0	0	507,2
6	1,3,5-trimethyl-2,4,6-trinitrobenzene	TNMs	9	9	3	6	0	0	0	475,85
7	1-chloro-2,4,6-trinitrobenzene	CTB	6	2	3	6	0	1	0	569
8	1,3-dichloro-2,4,6-trinitrobenzene	DCTB	6	1	3	6	0	2	0	570
9	1-hydroxy-2,4,6-trinitrobenzene	PA	6	3	3	7	0	0	0	501,2
10	1-methyl-3-hydroxy-2,4,6-trinitrobenzene	TNCr	7	5	3	7	0	0	0	475
11	1,3-dihydroxy-2,4,6-trinitrobenzene	TNR	6	3	3	8	0	0	0	447,2
12	1-amino-2,4,6-trinitrobenzene	PAM	6	4	4	6	0	0	0	517,6
13	1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzene	DATB	6	5	5	6	0	0	0	526,5
14	1,3-bis(methylamino)-2,4,6-trinitrobenzene	DMDATB	8	9	5	6	0	0	0	493,7
15	1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene	TATB	6	6	6	6	0	0	0	566,65
16	2,2',4,4',6,6'-hexanitrobiphenyl	HNB	12	4	6	12	0	0	0	541,15
17	3,3'-dimethyl-2,2',4,4',6,6'-hexanitrobiphenyl	DMHNB	14	8	6	12	0	0	0	486,6
18	2,2',2'',4,4',4'',6,6',6''-nonanitro-m-terphenyl	NONA	18	5	9	18	0	0	0	574
19	1,4,5,8-tetranitronaphthalene	TENN	10	4	4	8	0	0	0	575,05
20	2,4,6-tris(2,4,6-trinitrophenyl)s-triazine	TPT	21	6	12	18	0	0	0	593
21	2,4,6-tripycrimelanine	TPM	21	12	15	18	0	0	0	544,35
22	2,4,6-tris(3-methyl-2,4,6-trinitrophenylamino)-s-triazine	TMPM	24	15	15	18	0	0	0	505
23	2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylamine	DPA	12	5	7	12	0	0	0	505,15
24	potassium-2,2',4,4',6,6'-hexanitrodiphenylamine	KDPA	12	4	7	12	0	0	1	496,9
25	2,2',4,4',6,6'-hexanitrooxanilide	HNO	14	6	8	14	0	0	0	547
26	2,2',4,4',6,6'-hexanitroazobenzene	HNAB	12	4	8	12	0	0	0	516,6
27	2,2',4,4',6,6'-hexanitrodiphenylmethane	DPM	13	6	6	12	0	0	0	461,2
28	2,2',4,4',6,6'-hexanitrodiphenylethane	DPE	14	8	6	12	0	0	0	514,5
29	2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilbene	HNS	14	6	6	12	0	0	0	544,7
30	2,2',4,4',6,6'-hexanitrodiphenylsulfide	DIPS	12	4	6	12	1	0	0	526
31	2,2',4,4',6,6'-hexanitrodiphenylsulfone	DISPO	12	4	6	14	1	0	0	529
32	1,3,7,9-tetranitrophenothiazine-5,5-dioxide	TNPTD	14	6	6	12	0	0	0	492
33	1,3,7,9-tetranitrophenoxazine	TENPO	12	5	5	9	1	0	0	505
34	N-methyl-2,6-dinitroaniline	MeDNA	7	7	3	4	0	0	0	483,2
35	N-ethyl-2,6-dinitroaniline	EDNA	8	9	3	4	0	0	0	470,2
36	N-propyl-2,6-dinitroaniline	PDNA	9	11	3	4	0	0	0	471,1
37	N-n-butyl-2,6-dinitroaniline	nBDNA	10	13	3	4	0	0	0	472,1
38	N-cyclohexyl-2,6-dinitroaniline	cycHDNA	12	15	3	4	0	0	0	472,1
39	N,N-dimethyl-2,6-dinitroaniline	DiMeDNA	8	9	3	4	0	0	0	481,7
40	N,N-diethyl-2,6-dinitroaniline	DiEDNA	10	13	3	4	0	0	0	479,2
41	N-(2,6-dinitrophenyl)-piperidine	PiperidineDNA	11	14	4	4	0	0	0	478,2
42	,4,6-dinitroaniline	TNA	12	15	3	4	0	0	0	514,6
43	N-methyl-2,4,6-dinitroaniline	MeTNA	7	6	4	6	0	0	0	499,2
44	N-ethyl-2,4,6-dinitroaniline	ETNA	8	8	4	6	0	0	0	469,2
45	N-propyl-2,4,6-dinitroaniline	PTNA	9	10	4	6	0	0	0	467,1
46	N-n-butyl-2,4,6-dinitroaniline	nBTNA	10	12	4	6	0	0	0	467,7
47	N-isopropyl-2,4,6-dinitroaniline	isoPTNA	9	1	4	6	0	0	0	467,7
48	N-cyclohexyl-2,4,6-dinitroaniline	cycHTNA	12	14	4	6	0	0	0	437,1
49	N,N-dimethyl-2,4,6-dinitroaniline	DiMeTNA	8	8	4	6	0	0	0	470,7
50	N,N-diethyl-2,4,6-dinitroaniline	DiETNA	10	12	4	6	0	0	0	466,7
51	N,N-dipropyl-2,4,6-dinitroaniline	DiPTNA	12	16	4	6	0	0	0	439,2
52	N,N-n-dibutyl-2,4,6-dinitroaniline	DiBTNA	14	20	4	6	0	0	0	439,2
53	N-(2,4,6-trinitrophenyl)-piperidine	PiperidineTNA	11	13	5	6	0	0	0	434,2

Tableau 22 : Molécules composant les sets de base et de validation pour la sensibilité au stress thermique

 : Molécules composant le set de validation

5.4.2. Etablissement des corrélations

Les propriétés relatives aux changements d'états et aux potentiels électrostatiques peuvent être corrélées à la sensibilité au stress thermique. Comme pour la sensibilité à l'impact, on retrouve la température de fusion (T_m) dans la corrélation. Ensuite l'enthalpie de

formation en phase solide ($\Delta_f H_{(s)}$) entre dans l'estimation de la sensibilité au stress thermique. On ajoute 1000 à cette valeur afin de « déplacer » le zéro et utiliser l'outil pour établir les corrélations (pour rappel, seules les valeurs positives sont utilisables avec l'outil utilisé). L'influence de cette propriété se justifie puisqu'elle renseigne sur la formation du solide cristallin. Elle est calculée à partir de l'enthalpie de formation en phase gazeuse et de l'enthalpie de sublimation qui est utilisé dans la corrélation pour la sensibilité à une décharge électrostatique. Les données expérimentales sont obtenues par ATD en chauffant progressivement le EM jusqu'à l'initiation de la décomposition. Il est logique de retrouver des paramètres quantifiant les changements d'états. Les deux derniers paramètres sont le déséquilibre lié au potentiel électrostatique (v) et la variabilité totale du potentiel électrostatique de la molécule σ_{tot}^2 . Ils sont utilisés pour tous les types de sensibilités à l'exception du second paramètre pour la sensibilité à l'impact. Les propriétés calculées pour les sets de base et de validation sont exposées dans le tableau 22 :

N°	T _D (K)	Propriétés pour la sensibilité au stress thermique			
		T _m (K)	Δ _f H _(s) + 1000 (kcal.mol ⁻¹)	ν	σ _{tot} ² (kcal.mol ⁻¹) ²
53	434	423	979,5	0,249	90,3
48	437	431	958,4	0,221	70,5
51	439	427	960,5	0,238	68,0
52	439	431	939,4	0,247	75,0
11	447	455	909,5	0,206	138,3
27	461	488	992,6	0,151	127,9
50	467	422	980,0	0,249	76,0
45	467	420	968,8	0,250	88,9
46	468	422	958,6	0,250	97,7
47	468	418	967,0	0,249	88,9
44	469	418	975,9	0,250	88,4
35	470	383	984,4	0,220	86,1
49	471	418	994,2	0,250	85,9
36	471	365	977,2	0,235	89,9
37	472	389	967,5	0,239	98,3
38	472	400	966,3	0,206	89,2
10	475	432	943,2	0,216	98,8
6	476	404	972,5	0,250	54,5
41	478	390	988,4	0,229	96,1
40	479	389	985,1	0,240	105,8
39	482	383	1002,1	0,235	81,3
34	483	380	993,9	0,244	96,6
17	487	496	986,6	0,194	90,5
26	492	/	/	0,192	164,8
14	494	425	985,2	0,250	105,0
24	497	/	/	/	/
3	498	360	988,0	0,250	93,8
43	499	411	986,2	0,239	110,2
9	501	395	949,1	0,203	132,8
22	505	611	944,9	0,226	97,7
33	505	459	969,5	0,226	105,7
23	505	500	1000,1	0,157	125,2
5	507	399	978,2	0,246	70,7
28	515	484	979,5	0,184	111,2
42	515	395	980,9	0,225	117,8
2	515	353	982,8	0,245	89,5
26	517	502	1053,1	0,146	123,2
12	518	423	980,9	0,225	117,8
4	519	355	984,3	0,219	92,2
18	526	/	/	0,132	154,1
13	527	559	974,8	0,245	112,9
31	529	/	/	0,155	146,4
16	541	424	1036,9	0,042	196,6
21	544	609	970,8	0,185	118,0
29	545	501	999,5	0,198	122,5
25	547	557	922,6	0,165	123,1
15	567	623	972,8	0,248	108,5
7	569	/	/	0,163	118,3
8	570	/	/	0,153	113,7
18	574	551	1000,1	0,142	128,5
19	575	551	1019,6	0,199	119,4
1	583	394	988,8	0,191	108,0
20	593	600	1014,8	0,207	137,4

Tableau 23 : Propriétés utilisées pour estimer la sensibilité au stress thermique

Les températures de fusion en rouge sont obtenues expérimentalement.


La relation suivante est établie à partir des 33 composés du set de base :

$$T_D(K) = 1.77 \cdot 10^{-4} T_m(K)^{0.185} \cdot (\Delta_f H_{(s)}(kcal.mol^{-1}) + 1000)^{1.100} \cdot \nu^{0.042} \cdot \sigma_{tot}^2((kcal.mol^{-1})^2)^{0.155}$$

Les résultats obtenus à l'aide de cette corrélation pour les sets de base et de validation sont donnés dans le tableau 23 :

N°	Code	T _D EXP (K)	T _D CAL (K)	Dév.
53	PiperidineTNA	434	489	55
48	cycHTNA	437	459	22
51	DiPTNA	439	458	19
52	DiBTNA	439	455	16
11	TNR	447	484	37
27	DPM	461	527	66
50	DiETNA	467	476	10
45	PTNA	467	482	15
46	nBTNA	468	484	16
47	isoPTNA	468	480	13
44	ETNA	469	485	15
35	EDNA	470	477	7
49	DiMeTNA	471	492	22
36	PDNA	471	473	2
37	nBDNA	472	481	9
38	cycHDNA	472	473	0
10	TNCr	475	475	0
6	TNMs	476	445	31
41	PiperidineDNA	478	490	12
40	DiEDNA	479	496	17
39	DiMeDNA	482	484	2
34	MeDNA	483	492	9
17	DMHNB	487	503	16
14	DMDATB	494	505	11
3	2.6 DNT	498	482	15
43	MeTNA	499	505	6
9	PA	501	491	10
22	TMPM	505	507	2
33	TENPO	505	501	4
23	DPA	505	533	28
5	TNX	507	465	42
28	DPE	515	512	3
42	TNA	515	502	13
2	2.4 DNT	515	474	41
26	HNAB	517	561	45
12	PAM	518	509	9
4	TNT	519	475	44
13	DATB	527	530	4
16	HNB	541	546	5
21	TPM	544	534	11
29	HNS	545	536	9
25	HNO	547	497	50
15	TATB	567	536	30
18	NONA	574	542	32
19	TENN	575	555	20
1	TNB	583	496	87
20	TPT	593	575	18
Set de base		Dév. moyenne absolue		23
Set de validation				15
Total				20,1

Tableau 24 : Prédiction de la sensibilité au stress thermique pour les sets de base et de validation

 : Molécules composant le set de validation

Les estimations sont dans l'ensemble satisfaisantes. La déviation moyenne absolue pour la totalité des composés est de 20,1 K (23 K pour le set de base et 15 K pour la validation). Sur les 53 composés, 8 ont une déviation trop élevée supérieure à 40 K. Les écarts

sont globalement les mêmes pour les composés sensibles et insensibles. La gamme de sensibilité est restreinte et s'étend de 434 K à 593 K. Cela explique le fait que la qualité de la relation est similaire sur toute la gamme de sensibilité. Là encore il est difficile de délimiter des zones de sensibilités, non pas uniquement par manque de données, mais à cause du domaine restreint de température de décomposition. Les zones seraient elles aussi réduites et il suffirait de quelques kelvin pour passer d'une zone à une autre. La figure 36 présente les données estimées en fonction des valeurs expérimentales :

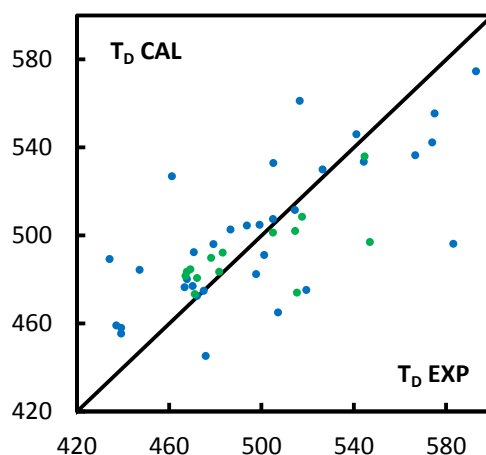


Figure 41 : Qualité de la prévision de la sensibilité au stress thermique pour les sets de base et de validation (unité : K)

Les points bleus représentent les composés du set de base. Les points verts les composés du set de validation.

On constate sur la figure 36 que l'erreur sur l'estimation des températures de décomposition est la même sur toute la gamme de sensibilité.

5.5. Sensibilité à la friction

5.5.1. Création des sets de base et de validation

Dans une étude récente de 2015, Keshavarz et al. ont présenté des valeurs expérimentales de sensibilité à la friction pour des nitramines de type CHNO (Keshavarz, Hayati et al. 2015). 24 données sont utilisables pour l'établissement et la validation d'une corrélation. La gamme expérimentale s'étend de 8 N à 353 N avec des composés linéaires et cycliques. Parmi ces derniers, on trouve des molécules aromatiques et non aromatiques avec pour certains des azotes inclus dans le cycle (en position « aza »). Afin d'avoir la relation la plus cohérente, 20 composés sont utilisés pour l'établissement de la corrélation et 4 pour la validation. Les molécules étudiées pour la sensibilité à la friction sont présentées dans le tableau 24 :

N°	Nom	Code	C	H	N	O	ISF (N)
1	2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptane	ORDX	4	10	6	6	148
2	2,4-dinitro-2,4-diazaheptane	OCPX	3	8	4	4	74,9
3	2,5-dinitro-2,5-diazaheptane	DMEDNA	4	11	4,0	4	57,9
4	1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane	RDX	3	6	6	6	149
5	4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazaiswurtzitane	TEX	4	4	4	8	161
6	1,3-dinitro-1,3-diazacyclopentane	CPX	3	6	4	4	57,7
7	1,4-dinitro-1,4-diazacyclohexane	DNDC	4	8	4	4	122
8	1,3,5-trinitro-2-oxo-1,3,5-triazacyclohexane	keto-RDX	3	4	6	7	108
9	5-nitrotrimitotetrazole		1	2	6	2	8
10	1-methyl-5-nitriminotetrazole		2	4	6	2	160
11	1-methylnitramino-2,4,6-trinitrobenzene	TETRYL	7	5	5	8	353
12	1-(2-nitratéthylnitramino)-2,4,6-trinitrobenzene		8	6	6	11	324
13	1,3-bis(2-nitratéthylnitramino)-2,4,6-trinitrobenzene		10	9	9	16	192
14	1,3,5-tris(2-nitratéthylnitramino)-2,4,6-trinitrobenzene		12	12	12	21	126
15	1,1'-dinitro-3,3'-azo-1,2,4-triazole		4	2	10	4	80
16	2-nitro-2-azapropane	DMNA	2	6	2	2	82,4
17	N,N'-dinitro-1,2-ethanediamine	EDNA	2	6	4	4	47,4
18	1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacycloheptane	HOMO	4	8	6	6	120
19	2-methyl-5-nitraminotetrazole		2	4	6	2	145
20	cis-1,3,4,6-tetranitrooctahydroimidazo[4,5-d]-imidazol	BCHMX	4	6	8	8	66,1
21	1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetraazacyclohexane	HMX	4	8	8	8	154
22	2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane	CL-20	6	6	12	12	69
23	1,3-dinitramino-2-nitrapropane		3	8	6	6	96
24	1,7-diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-triazaheptane	APX	4	8	12	10	80

Tableau 25 : Molécules composant les sets de base et de validation pour la sensibilité à la friction

 : Molécules composant le set de validation

5.5.2. Etablissement des corrélations

Le rapport du nombre de carbone sur le nombre d'azote (C/N) est le premier paramètre important pour la friction. La plupart des nitramines possèdent un nombre important d'azote par rapport aux EMs en général, ce qui peut expliquer l'importance de ce ratio. La seconde propriété impliquée dans la relation est l'enthalpie de décomposition (ΔH_{dec}). C'est un facteur important des EMs donnant un ordre d'idée de l'énergie dégagée lors de la décomposition du matériau. Dans les quelques recherches effectuées sur la friction, Smirnov et al. ont utilisé un paramètre similaire, la chaleur maximale d'explosion Q_{max} (en $kcal.kg^{-1}$) (Smirnov, Voronko et al. 2013). De plus, les propriétés que sont la balance en oxygène ($OB_{100} + 100$) et le paramètre de déséquilibre lié aux potentiels électrostatique (v) sont une nouvelle fois impliqués dans les corrélations. On retrouve donc deux propriétés liées à la structure de la molécule, une propriété thermodynamique et une propriété liée au potentiel électrostatique du composé. Les valeurs correspondantes pour le set complet sont présentées dans le tableau 25 :

N°	ISF (N) EXP	Propriétés pour la sensibilité à la friction			
		C/N	ΔH_{dec} (g.mol ⁻¹)	OB ₁₀₀ + 100	v
9	8	0,17	130	87,7	0,206
17	47.4	0,5	150	68	0,190
6	57.7	0,75	162	50,6	0,233
3	57.9	1	178	14,1	0,203
20	66.12	0,5	294	83,7	0,101
22	69	0,5	438	89	0,059
2	74.9	0,75	164	41,6	0,240
15	80	0,4	254	68,5	0,245
24	80	0,33	384	91,7	0,195
16	82.4	1	90	11,1	0,199
23	96	0,5	224	71,4	0,170
8	108	0,5	236	73,2	0,150
18	119.96	0,67	236	59,3	0,228
7	122.3	1	176	27,3	0,250
14	126	1	660	78,1	0,081
19	145	0,33	144	55,6	0,243
1	147.7	0,67	238	53	0,250
4	148.5	0,5	222	78,4	0,191
21	154.4	0,5	296	78,4	0,188
10	160	0,33	144	55,6	0,247
5	161.3	1	262	86,4	0,184
13	192	1,11	511	73,4	0,108
12	324	1,33	362	64,7	0,119
11	353	1,4	287	52,6	0,182

Tableau 26 : Propriétés utilisées pour estimer la sensibilité à la friction

La corrélation obtenue pour la sensibilité à la friction à partir des 20 composés du set de base est la suivante :

$$ISF (N) = 3,795 \cdot 10^{-4} C/N^{1,021} \cdot \Delta H_{dec} (g \cdot mol^{-1})^{0,527} \cdot [OB_{100} + 100]^{0,370} \cdot v^{0,757}$$

Les résultats pour tous les composés étudiés sont donnés dans le tableau 26. Les résultats pour les composés les plus sensibles sont meilleurs que pour les moins sensibles. C'est pourquoi, avec la large gamme de valeurs expérimentales, il est judicieux d'établir deux zones de sensibilités, une zone allant de 0 N à 100 N et une zone de 100 N à 353 N.

N°	Code	ISF (N) EXP	ISF (N) CAL	Dév.
9	5-nitrotrimitotetrazole	8	25,6	17,6
17	N,N'-dinitro-1,2-ethanediamine	47,4	72,8	25,4
6	1,3-dinitro-1,3-diazacyclopentane	57,7	119,7	62,0
3	2,5-dinitro-2,5-diazaheptane	57,9	97,3	39,4
20	cis-1,3,4,6-tetranitrooctahydroimidazo[4,5-d]-imidazol	66,12	69,3	3,2
22	2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane	69	58,0	11,0
2	2,4-dinitro-2,4-diazaheptane	74,9	114,5	39,6
15	1,1'-dinitro-3,3'-azo-1,2,4-triazole	80	92,7	12,7
24	1,7-diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-triazaheptane	80	89,9	9,9
16	2-nitro-2-azapropane	82,4	59,7	22,7
23	1,3-dinitramino-2-nitrapropane	96	84,1	11,9
Zone : 0 N-100N		Set de base	Dév. Moyenne Absolue	22,7
		Set de validation		25,7
		Total		23,2
8	1,3,5-trinitro-2-oxo-1,3,5-triazacyclohexane	108	86,6	21,4
18	1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacycloheptane	119,96	135,0	15,1
7	1,4-dinitro-1,4-diazacyclohexane	122,3	140,7	18,4
14	1,3,5-tris(2-nitrateoethylnitramino)-2,4,6,-trinitrobenzene	126	178,5	52,5
19	2-methyl-5-nitraminotetrazole	145	52,5	92,5
1	2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptane	147,7	139,4	8,3
4	1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane	148,5	94,7	53,8
21	1,3,5,7-tetrainitro-1,3,5,7-tetraazacyclohexane	154,4	108,7	45,7
10	1-methyl-5-nitriminotetrazole	160	53,1	106,9
5	1,3,5,7-tetrainitro-1,3,5,7-tetraazacyclohexane	161,3	210,9	49,6
13	1,3-bis(2-nitratpethylnitramino)-2,4,6,-trinitrobenzene	192	210,8	18,8
12	1-(2-nitrateoethylnitramino)-2,4,6,-trinitrobenzene	324	216,2	107,8
11	1-methylnitramino-2,4,6-trinitrobenzene	353	257,8	95,2
Zone : 100 N-353N		Set de base	Dév. Moyenne absolue	50,6
		Set de validation		64,6
		Total		52,8
		Set de base	Dév. Moyenne absolue	38,0
		Set de validation		45,1
		Total		39,2

Tableau 27 : Prévion de la sensibilité à la friction pour les sets de base et de validation

 : Molécules composant le set de validation

De bons résultats sont obtenus pour la zone la plus sensible, ce qui est un bon point pour l'objectif de l'étude. La déviation moyenne absolue totale est de 23,2 N avec des résultats homogènes pour les sets de base et de validation. Pour la seconde zone, la déviation est de 52,8 N mais reste correcte pour des composés moins sensibles. La tendance pour cette zone est de sous-estimer la valeur calculée, ce qui est aussi préférable. L'ensemble des résultats fournit une déviation totale relativement satisfaisante de 39,2 N. Sur les 24 molécules, 4 ont un écart trop élevé (>60 N) dont 1 sensible et 3 peu sensibles. La qualité de l'estimation se visualise sur la figure 37 :

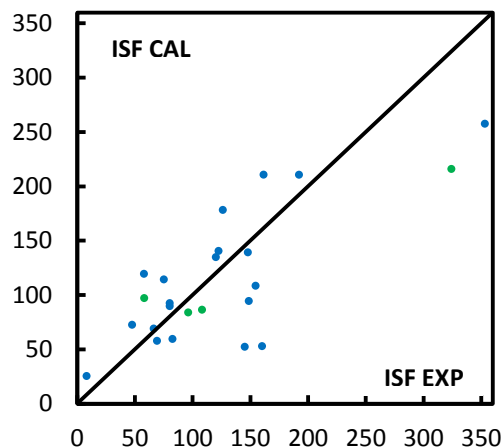


Figure 42 : Qualité de la prévision de la sensibilité à la friction pour les sets de base et de validation (unité : N)

Les points bleus représentent les composés du set de base. Les points verts les composés du set de validation.

La relation proposée donne une estimation relativement convenable des résultats même si quelques écarts sont encore un peu élevés. Néanmoins, le nombre de données disponibles est encore trop faible afin d'établir et valider une corrélation fiable. De plus, même si les composés étudiés sont différents en terme de structures (linéaire, cyclique, aromatique, etc), ce sont tous des nitramines qui possèdent au moins un groupe N-NO₂.

Les parties précédentes étaient dédiées à l'établissement de corrélations pour la sensibilité à diverses perturbations. Les résultats obtenus ont été analysés pour juger de la qualité de l'estimation. La section 6. est consacrée à la discussion des résultats obtenus.

6. Discussion

6.1. Observations sur les résultats

Les travaux effectués s'inscrivent dans la recherche de nouveaux EMS toujours plus énergétiques. La difficulté est de pouvoir atteindre une haute performance en ayant une faible sensibilité des composés. Le développement de la puissance des ordinateurs a permis l'essor des méthodes semi-empiriques. La prévision de la sensibilité d'un EM soumis à diverses perturbations extérieures permet de cibler les composés potentiellement intéressants et de limiter la mise en place de protocoles expérimentaux pour les synthétiser.

Des corrélations ont été établies pour 5 types de stimuli : l'impact, l'onde de choc, la décharge électrostatique et le stress thermique et la friction. Pour cela, l'utilisation de méthodes semi-empiriques et d'une méthode d'additivité de groupements a permis le calcul

de nombreuses propriétés pour environ 350 EMs. Une base de donnée conséquente a été créée et pourra s'avérer utile pour d'autres études qui ne concernent pas forcément la sensibilité.

Pour chaque type de sensibilités, différentes combinaisons de quatre propriétés ont été testées afin d'obtenir la meilleure estimation. Un récapitulatif des propriétés utilisées dans les différentes corrélations est présenté dans le tableau 27 :

Sensibilité	Impact	Onde de choc	Décharge électrostatique	Stress thermique	Friction
Propriétés	n_{NO_2} OB ₁₀₀ +100 T_m v	n_{NO_2} T_b l_{tot} v	N/O ΔH_{sub} l_{tot}^2 v	T_m $\Delta_f H_{(s)}$ l_{tot}^2 v	C/N OB ₁₀₀ +100 $\Delta H_{\text{déc}}$ v

Tableau 28 : Récapitulatif des propriétés utilisées dans les corrélations présentées

Que ce soit un impact ou encore une décharge électrostatique, le stimulus apporte une quantité d'énergie qui engendre la décomposition. Il n'est pas étonnant de retrouver des propriétés similaires pour les différentes relations. On a tout d'abord les propriétés moléculaires typiques des EMs. Les groupements nitrés sont utilisés comme substituant puisqu'ils fournissent une quantité d'énergie importante à la molécule. Le ratio C/N indique aussi cette tendance tout comme l'enthalpie de décomposition qui donne une idée de l'énergie dégagée lors de la décomposition d'un EM et donc de sa performance. Le ratio N/O ainsi que la balance en oxygène mettent en lumière la partie oxydante de la molécule nécessaire à la combustion anaérobie. Ensuite, on retrouve les propriétés relatives aux changements d'états. Les EMs sont quasi tous sous forme cristalline à température ambiante. La décomposition rapide d'un EM se fait en passant de la forme solide, liquide puis gazeuse. C'est pourquoi les températures de fusion et d'ébullition ainsi que les enthalpies de sublimation et de formation à l'état solide ont probablement un rôle majeur sur la prévision de la sensibilité. Et pour finir, les propriétés relatives aux potentiels électrostatiques sont largement présentes dans les corrélations. Le paramètre de balance est présent dans toutes les relations et la variabilité totale du potentiel est impliquée dans trois des quatre types de sensibilités étudiées. Le terme de variabilité totale donne des informations sur la gamme de valeurs du potentiel surfacique et des interactions intermoléculaires de nature électrostatiques. Le paramètre de balance caractérise le déséquilibre entre les parties positives et négatives de la variabilité. Plus le déséquilibre est grand, plus les liaisons des groupements explosophores (C-NO₂, N-NO₂ ou O-NO₂) sont faibles. Les propriétés liées aux potentiels électrostatiques sont donc importantes pour l'initiation de la décomposition, un point majeur pour la sensibilité.

L'objectif à atteindre pour cette étude est d'avoir une estimation correcte de la sensibilité pour des EMs variés provenant de différentes familles chimiques. Pour les 5 types de sensibilités étudiées, l'objectif est plus ou moins atteint et pourrait être amélioré dans le futur. Les sources d'incertitudes pour les différentes sensibilités ne sont pas les mêmes. Dans tous les cas, l'origine des incertitudes peut venir des données expérimentales utilisées pour l'étude, des méthodes de calculs ou encore des limitations actuelles sur le sujet. Ces points vont être discutés dans la partie 6.2., en commençant par les incertitudes sur les données expérimentales.

6.2. Incertitudes sur les données expérimentales

Les données expérimentales sont la base de travail pour l'établissement et la validation de corrélations. L'idéal serait d'avoir une base de données contenant un grand nombre de EMs de toutes familles chimiques et dont les valeurs de sensibilités seraient les plus fiables possibles.

En terme de nombre, la base de données pour l'impact est satisfaisante, ce qui n'est pas le cas pour les quatre autres sensibilités. Cela a permis de faire une étude plus poussée sur la sensibilité à l'impact. Pour la sensibilité à une onde de choc et à une décharge électrostatique, les données sont insuffisantes pour affirmer la qualité des relations proposées. Pour la sensibilité au stress thermique, le nombre de composés étudiés (53) est tout juste suffisant pour établir et valider une corrélation. Le problème est le manque de variété des molécules puisque 20 d'entre elles sont des dérivés du 2,6-dinitroaniline et du 2,4,6-trinitroaniline ayant une structure similaire. Pour la sensibilité à la friction, il y a à la fois un manque de données expérimentales et un manque de variété des molécules étudiées (exclusivement des nitramines).

En terme de qualité des valeurs mesurées expérimentalement, beaucoup de paramètres sont à prendre en compte afin d'obtenir les données les plus fiables possibles. Une étude fine sur un composé demande des dispositifs expérimentaux complexes. Ceci est difficile à mettre en œuvre pour l'étude d'un grand nombre de composés. Pour preuve, Mathieu et Allaire ont comparé des données expérimentales de sensibilité à l'impact pour lesquelles au moins deux valeurs sont retrouvées dans la littérature (Mathieu 2013; Mathieu and Alaïme 2014; Mathieu and Alaïme 2015). Une déviation moyenne absolue très élevée de 27% est calculée. Une déviation maximale de 62 cm est trouvée pour un matériau bien connu, qui n'est autre que le TNT (98 cm et 160 cm). Il faut donc relativiser sur les résultats de corrélations qui ne peuvent

en aucun cas être d'une précision extrême. En cause, de manière évidente, est le protocole suivi pour déterminer la $h_{50\%}$.

La base de données à l'impact est la plus vaste, ce qui a permis une étude plus poussée de la sensibilité. L'exemple de l'impact sera pris pour repérer les incertitudes potentielles. Tout d'abord, les résultats avec la corrélation générale sont très satisfaisants pour le set de base. Or, cela n'est pas confirmé pour le set de validation. Le set de base a été constitué majoritairement avec des EMs bien connus afin d'utiliser les valeurs supposées les plus fiables. Ce n'est pas le cas du set de validation pour lequel un doute plus important peut être formulé sur certaines valeurs. Certaines différences peuvent s'expliquer comme dans le cas de deux isomères que sont le 1-picryl-1,2,3-triazole et le 2-picryl-1,2,3-triazole qui ont des sensibilités respectives de 10 cm et 200 cm. L'un est très sensible alors que le second est insensible. Une étude de Mathieu et Alaïme a mis en évidence l'importance de l'effet mésomère pour les EMs (Mathieu and Alaïme 2015). L'effet mésomère est un effet électronique lié à la délocalisation des électrons. Il caractérise la propriété d'un substituant ou d'un groupement fonctionnel à céder ou à accepter un doublet d'électrons, permettant la délocalisation de celui-ci et d'abaisser l'énergie du composé et de le stabiliser. Ils se sont penchés sur le cas du 1-picryl-4,6-dinitrobenzotriazole de sensibilité égale à 35-40 cm puisque le même composé dépourvu de groupements NO_2 (1-picrylbenzotriazole) a étonnamment une sensibilité de 11 cm. Le groupement NO_2 est attracteur d'électrons ce qui, par mésomérie, peut favoriser la perte de N_2 comme le présente la figure 38 :

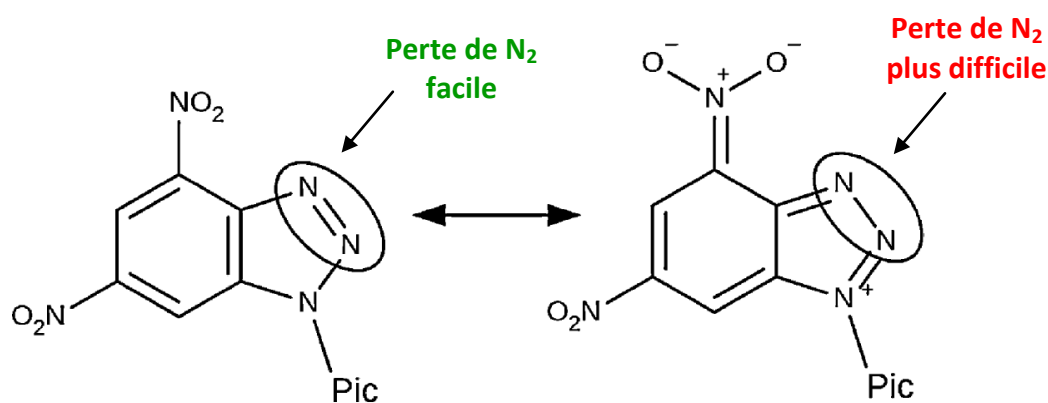


Figure 43 : Équilibre entre formes mésomères du 1-picryl-4,6-dinitrobenzotriazole expliquant la plus grande stabilité à l'impact de ce composé par rapport à la même molécule dépourvu de groupements NO_2 (Mathieu and Alaïme 2015)

L'effet mésomère peut en partie expliquer la différence de sensibilité entre les isomères 1-picryl-1,2,3-triazole et le 2-picryl-1,2,3-triazole comme le présente la figure 39. Néanmoins, une telle différence n'est pas dû seulement à la mésomérie.

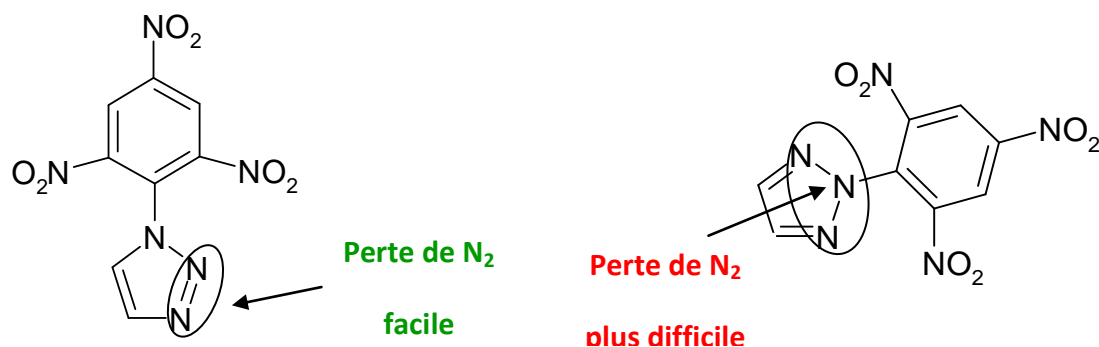


Figure 44 : Influence de l'effet mésomère sur la sensibilité des isomères 1-picryl-1,2,3-triazole (h50%= 10 cm) et 2-picryl-1,2,3-triazole (h50%= 200 cm)

Ensuite, de simples erreurs sur l'identité des composés est envisageable lorsque l'on travaille sur un grand nombre de molécules. Par exemple, le 4-nitro-1-picryl-1,2,3-triazole est présenté deux fois avec des sensibilités différentes (9 cm et 67 cm) et des formules brutes différentes. Il y a donc erreur sur l'identité d'un des deux composés, sinon sur les deux. Un autre point important est la pureté des composés qui peut avoir un effet important sur la sensibilité. Les synthèses de EMs communs sont maîtrisées. Or, pour les molécules non commercialisées, la synthèse n'est pas optimisée et la pureté des composés n'est pas garantie lorsque les essais sont faits sur de faibles masses nouvellement synthétisées.

De nombreux facteurs peuvent influencer les mesures expérimentales de sensibilité. Mellor et al. ont ciblé ces facteurs afin d'optimiser un dispositif de mesure de la sensibilité à une décharge électrostatique (Mellor, Stoops et al. 1990). Tout d'abord il faut contrôler les conditions de température, de pression mais aussi d'hygrométrie. Pour ce faire, de nouvelles méthodes se développent sous atmosphère contrôlée. Les données expérimentales utilisées dans cette étude n'ont pas été obtenues sous atmosphère contrôlée. Ensuite la formulation de l'échantillon doit être minutieuse. Gvishi et al. (Hasman, Gvishi et al. 1987; Gvishi and Solomonovici 1989) ont étudié différents EMs et ont montré l'effet de la taille des particules sur la sensibilité. Van der Heijden et al. a fait une étude sur l'influence de paramètres physico-chimiques pour la sensibilité à une onde de choc (van der Heijden, Bouma et al. 2004). Ils ont aussi montré l'importance de la taille des particules mais aussi de la forme et de la rugosité de la surface. Cependant, le facteur le plus important est la qualité interne du EM. La technique de cristallisation, les conditions du procédé et les post traitements sont des étapes importantes dans l'obtention du EM. Par qualité interne du EM, Van der Heijden et al. font référence à la densité, aux défauts structuraux (dislocations, joints de grains, vides structuraux...), aux impuretés, etc. Tous ces points ont été mis en avant dans différentes études basées sur la théorie du point chaud qui évoque que la décomposition s'initie au niveau de ces défauts. Une

étude récente de Radacsi et al. sur du RDX et du HMX synthétisés avec différents procédés montre l'importance de la formulation du produit (Radacsi, Bouma et al. 2013). Du HMX sous sa forme β a des sensibilités à l'impact et à la friction différentes de la forme γ . De plus, deux molécules de γ -HMX synthétisées par le même procédé mais formulées de façons différentes (sphérique et « donut ») ont des sensibilités à l'impact très différentes. Dans cette étude, les valeurs expérimentales pour le HMX s'étendent entre 20 cm et 60 cm. Les structures cristallines d'explosifs communs ont été étudiées par Miller et al (Miller and Garroway 2001). Les réseaux de Bravais entre les formes α , β , γ et δ du HMX sont différents (monoclinique, orthorhombique ou hexagonal), ce qui devrait être un paramètre à prendre en compte pour expliquer les différences de sensibilités. D'autant plus que le TNT est l'un des rares EMs à avoir, comme forme la plus stable à température ambiante, un mélange de réseaux monoclinique et orthorhombique. C'est aussi un EM pour lequel les sensibilités mesurées expérimentalement sont divergentes ($h_{50\%}(\text{STORM})=160\text{cm}$, $h_{50\%}(\text{RICE})=98\text{cm}$). Au final, beaucoup de questions se posent sur l'effet de la structure cristalline sur la sensibilité. Or, il n'est pas possible d'étudier cet effet avec les données expérimentales disponibles actuellement.

Pour conclure sur cette partie, différentes questions peuvent se poser sur la qualité des valeurs expérimentales des bases de données disponibles dans la littérature. Les deux points importants sont les conditions expérimentales et la qualité du produit testé. Les dispositifs sous atmosphère contrôlée permettent de s'affranchir du premier point. Ces dispositifs sont plus complexes à mettre en œuvre et plus coûteux. Pour le second point, il est important de maîtriser la synthèse et la formulation des composés. Une analyse cristallographique avant le test de sensibilité permettrait de contrôler la qualité du produit. Mais aussi de mesurer des paramètres cristallographiques pouvant être impliqués dans une corrélation. Là encore, cela demanderait des études expérimentales plus complètes et plus coûteuses.

6.3. Incertitudes sur les méthodes de calculs

Outre les valeurs expérimentales, la deuxième source d'incertitudes possibles est liée au calcul des propriétés impliquées dans les corrélations. Si les propriétés moléculaires sont exactes (n_{NO_2} , OB_{100} , N/O et C/N), que ce soient les propriétés physico-chimiques, les enthalpies ou les propriétés liées aux potentiels électrostatiques, elles sont toutes calculées avec une certaine incertitude sur la méthode.

6.3.1. Incertitudes inhérentes aux méthodes semi-empiriques

La qualité des calculs semi-empiriques est jugée en comparant les résultats de propriétés avec la littérature. Ces écarts entre expérience et calcul ont été présentés dans la partie 4.1. Les propriétés utilisées dans les corrélations sont deux propriétés relatives aux potentiels électrostatiques, l'enthalpie de sublimation, l'enthalpie de formation en phase solide et l'enthalpie de décomposition.

Le paramètre de balance v et la variance totale du potentiel sur la surface 1^2_{tot} sont calculés à partir de calculs exacts faits sous Gaussian. Gaussian « calcule » le potentiel électrostatique en chaque point de la surface. La méthode d'Osmond permet ensuite d'exploiter ces résultats pour estimer les différentes propriétés. Aucune valeur de potentiel n'est disponible dans la littérature, il est donc difficile de dégager une incertitude sur le calcul de ces propriétés.

L'enthalpie de sublimation est utilisée pour estimer la sensibilité à une décharge électrostatique. Pour rappel, la méthode de calcul de cette enthalpie a donnée une erreur moyenne absolue de $1,57 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour les 28 molécules utilisées pour établir la relation. La relation a été validée à l'aide de 9 composés pour lesquelles l'écart moyen absolu par rapport à l'expérience est de $0,55 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Une erreur oscillant autour du kcal.mol^{-1} est très satisfaisante. De plus, l'enthalpie de sublimation est calculée en utilisant le facteur v^2_{tot} , cela peut donner une information sur la qualité des propriétés liées aux potentiels électrostatiques par méthodes semi-empiriques.

L'enthalpie de formation en phase solide est utilisée dans la corrélation pour la détermination de la sensibilité au stress thermique. Il a été énoncé précédemment que cette enthalpie est encore mal estimée. Les données expérimentales disponibles dans la littérature sont contradictoires et ne permettent pas de valider la méthode établie. D'autres données expérimentales doivent être mesurées afin de valider cette méthode. Cette enthalpie est calculée à partir de l'enthalpie de sublimation et de l'enthalpie de formation en phase gazeuse. L'estimation de la première est satisfaisante. Pour la seconde, des écarts moyens absolus de $1,72 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $2,43 \text{ kcal.mol}^{-1}$ sont calculés pour les sets de base et de validation, respectivement. Ces résultats sont satisfaisants et se rapprochent de ceux obtenus par la méthode G2 réputée précise.

L'enthalpie de décomposition est calculée à l'aide de Gaussian à partir de la méthode « explo » développée par Osmont et présentée dans la partie 4.1.

6.3.2. Incertitudes inhérentes aux méthodes d'additivité de groupements

La température d'ébullition T_b et la température de fusion T_m sont impliquées dans certaines corrélations. Il est connu que la seconde est difficilement estimable et cela engendre une incertitude non négligeable. Gani et al. ont calculé les écarts moyens absolus pour ces deux propriétés sur la totalité des molécules utilisées pour établir leur méthode. L'écart relatif est respectivement de 6,2% et 16,0% pour l'ébullition et la fusion. Afin de voir l'influence de ces incertitudes sur l'estimation de la sensibilité, les valeurs minimales et maximales de températures ont été calculées. Ce qui a permis de calculer les valeurs de sensibilité minimales et maximales pour chaque type de sensibilité incluant les températures d'ébullition et de fusion.

La corrélation générale de la sensibilité à l'impact utilise la température de fusion, voici les résultats pour le du TNT, par exemple :

- $h_{50\%} \text{ EXP} = 98 \text{ cm}$
- $h_{50\%} \text{ CAL} = 137 \text{ cm}$
- $h_{50\%} \text{ CAL}_{\text{min}} = 90 \text{ cm}$
- $h_{50\%} \text{ CAL}_{\text{max}} = 187 \text{ cm}$

Pour le TNT, l'erreur sur la température de fusion engendre une incertitude qui s'étend sur 97 cm entre la valeur estimée minimale et la valeur estimée maximale, ce qui est très important. La valeur expérimentale est encadrée par les valeurs minimales et maximales.

Les valeurs minimales et maximales ont été calculées pour tous les composés du set de base. Il faut savoir que le domaine d'incertitude augmente avec les valeurs du $h_{50\%}$. La gamme est donc plus petite pour les zones « sensibles ». Pour chaque zone de sensibilités, on définit l'incertitude moyenne absolue par rapport à la valeur calculée :

- $Z1 = 3,6 \text{ cm}$
- $Z2 = 7,8 \text{ cm}$
- $Z3 = 23,0 \text{ cm}$

- $Z4 = 45,1 \text{ cm}$

Si l'on répercute ces incertitudes sur le graphique des valeurs expérimentales en fonction des valeurs calculées, on visualise sur la figure 40 l'incertitude engendrée par l'incertitude sur la température de fusion :

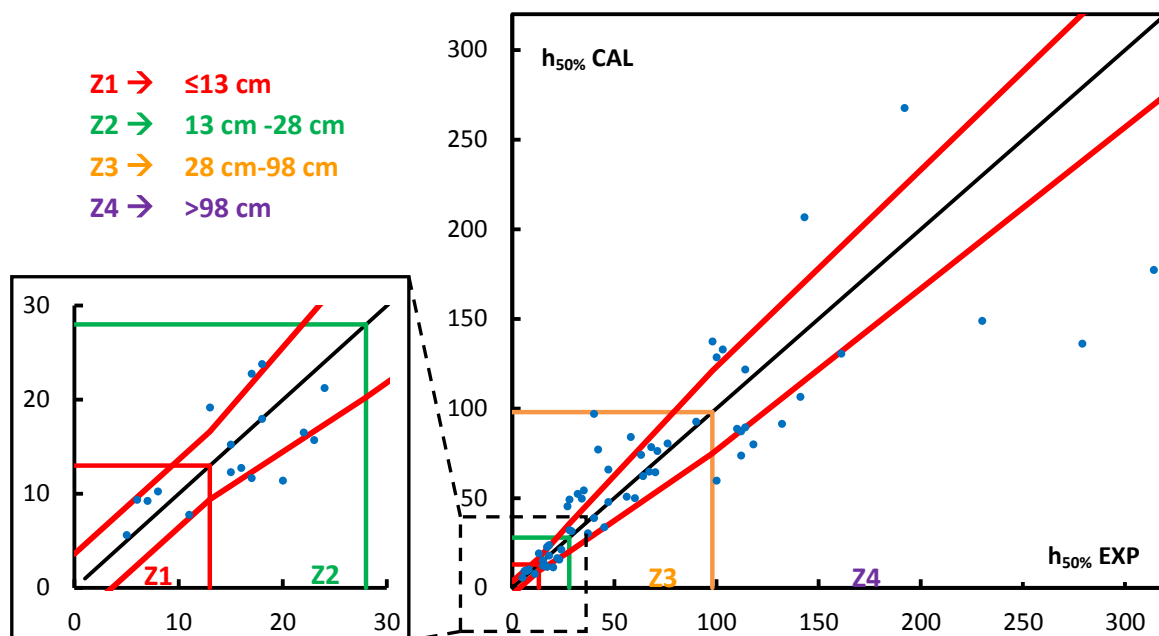


Figure 45 : Prise en compte de l'incertitude moyenne absolue sur la température de fusion pour la corrélation générale de la sensibilité à l'impact (unité : cm)

— : domaine d'erreur dû à l'incertitude sur la température de fusion

L'incertitude sur la température de fusion est telle que la quasi-totalité des molécules sont dans la gamme d'erreur. Cette même température étant utilisée dans la corrélation de sensibilité au stress thermique, la même démarche a été effectuée. Pour le TNT les températures de décomposition calculées sont :

- $T_D \text{ EXP} = 519 \text{ K}$
- $T_D \text{ CAL} = 476 \text{ K}$
- $T_D \text{ CAL}_{\text{min}} = 460 \text{ K}$
- $T_D \text{ CAL}_{\text{max}} = 491 \text{ K}$

Les valeurs expérimentales de températures de décomposition pour les EMs ne présentent pas un écart important. C'est pourquoi le domaine d'erreur pour les différents composés étudiés est constant. L'écart absolu moyen est de 16,3 K par rapport à la valeur calculée. La figure 41 montre le domaine d'erreur pour les molécules des sets de base et validation pour la sensibilité au stress thermique :

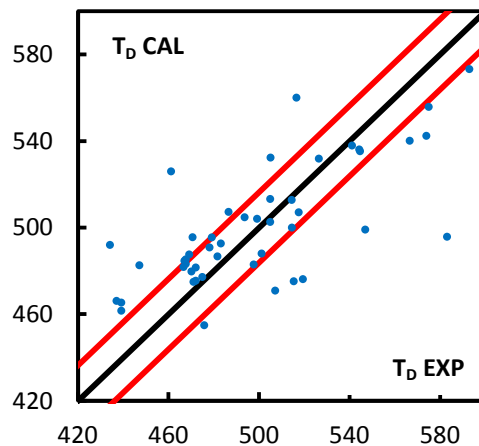


Figure 46 : Prise en compte de l'incertitude moyenne absolue sur la température de fusion pour la corrélation de la sensibilité au stress thermique (unité : K)
 — : domaine d'erreur dû à l'incertitude sur la température de fusion

Le domaine est important et englobe une partie des molécules étudiées. L'incertitude sur la température de fusion calculée engendre donc une incertitude importante sur les valeurs de sensibilité prédites. L'incertitude sur la température d'ébullition est nettement moindre, mais non négligeable. Cette température est utilisée pour l'estimation de la sensibilité à une décharge électrostatique. Les résultats obtenus pour une pression à 90% de la densité maximale théorique du TNT sont exposés ci-après :

- $P_{90\% \text{ EXP}} = 18 \text{ kbar}$
- $P_{90\% \text{ CAL}} = 31 \text{ kbar}$
- $P_{90\% \text{ CAL}_{\min}} = 11 \text{ kbar}$
- $P_{90\% \text{ CAL}_{\max}} = 37 \text{ kbar}$

La gamme de pressions s'étend sur environ 70 kbar et, l'incertitude augmente avec la pression. Sur le domaine entre 0 kbar et 25 kbar, une incertitude moyenne absolue de 9,5 kbar a été calculée. Pour les pressions de 25 kbar à 70 kbar, la valeur obtenue est de 18,5 kbar. La pression $P_{90\%}$ expérimentale est donnée en fonction de la pression $P_{90\%}$ calculée sur la figure 42 :

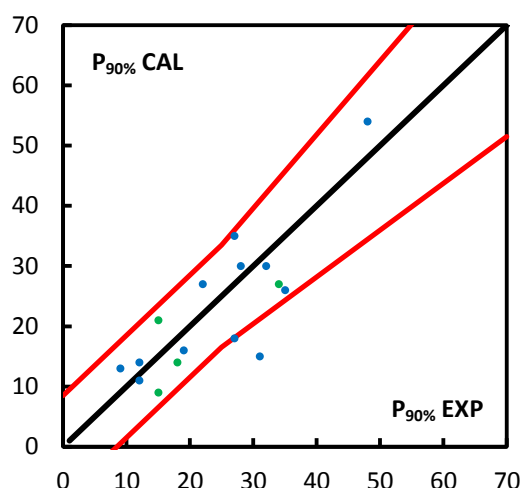


Figure 47 : Prise en compte de l'incertitude moyenne absolue sur la température d'ébullition pour la corrélation de la sensibilité à une onde de choc (unité : kbar)

— : domaine d'erreur dû à l'incertitude sur la température d'ébullition

Même si l'erreur sur la température d'ébullition est bien plus faible que celle sur la température de fusion, son influence dans la corrélation est importante et engendre une incertitude importante. Le domaine est large et englobe presque tous les composés étudiés pour la sensibilité au choc.

Pour finir, les températures de changements d'états se sont révélées importantes pour les différentes sensibilités. Néanmoins, ces propriétés, surtout la température de fusion, sont encore mal estimées pour de grandes molécules comme les EMs. La méthode d'additivité de groupements permet le calcul de ces propriétés pour tous les composés organiques de type CHNO et donc la totalité des composés de cette étude. Mais il y a des limites à cette méthode pour ce genre de composés pour lesquelles des spécificités ne sont pas encore ajoutées. Par exemple le 3-nitro-1,2,4-triazole a une sensibilité à l'impact supérieure à 320 cm alors que son isomère le 4-nitro-1,2,3-triazole a une sensibilité de 25 cm alors que les deux molécules sont décrites avec les mêmes groupements par cette méthode. Il manque dans ce cas des spécificités permettant de différencier les 1,2,3-triazole des 1,2,4-triazole. Pour rappel, les molécules de la première famille ont des sensibilités plutôt élevées alors que les composés de la seconde ont des sensibilités plus faibles. La corrélation générale estime les composés de ces deux familles de manière similaire. Cette erreur est en partie due aux limites sur la détermination de la température de fusion. Le manque de données expérimentales est criant.

Pour conclure sur cette partie, la méthode de Gani et al. a des limites pour la détermination de températures de changements d'états de EMs. Mais il n'y a pas d'alternatives aux méthodes d'additivités de groupements pour travailler sur un grand nombre

de grosses molécules que sont les EMs. Ces températures ont, de par nos corrélations, une influence certaine sur la prévision de la sensibilité, la première solution est de développer cette méthode en y ajoutant des raffinements spécifiques aux EMs. La seconde serait de trouver une autre méthode pouvant accomplir cette tâche avec une erreur minimale. Ensuite, les méthodes semi-empiriques utilisées sont fiables pour l'étude des EMs. De plus, des travaux sont encore à effectuer sur l'enthalpie de formation en phase solide pour laquelle les données expérimentales ne sont pas toujours cohérentes. Les limitations des méthodes utilisées engendrent des incertitudes non négligeables sur l'estimation de la sensibilité. Le développement de méthodes de calculs adaptées aux EMs est primordial pour estimer ce phénomène complexe qu'est la sensibilité. Cependant le développement de ces méthodes nécessite de s'appuyer sur des données expérimentales fiables. Un effort doit être fait sur la mesure de valeurs de sensibilités de qualité en maîtrisant la qualité du produit et les conditions expérimentales. On peut considérer que tout cela nécessiterait peut être de mettre au goût du jour des protocoles expérimentaux assez approximatifs, hérités du passé.

Chapitre III :

MÉCANISMES DE DÉCOMPOSITION ET LIEN AVEC LA SENSIBILITÉ

2. Objectifs et démarches

Les techniques appliquées à l'inflammation et à la combustion de EMs se sont développées de manière conséquente ces 20 dernières années (Beckstead, Puduppakkam et al. 2007). Aujourd'hui, grâce à l'essor de la chimie quantique qui permet la mise en œuvre de calculs précis sur des édifices moléculaires complexes, il est possible de poursuivre les travaux antérieurs et en mener de nouveaux. Les modèles cinétiques détaillés de propergols solides tendent à remplacer les approches simples et globales. Ces modèles permettent non seulement le calcul des caractéristiques liées à la vitesse de la combustion, mais également celles de la structure de l'onde de combustion incluant les variations de températures et de concentrations des espèces. Ces données sont utiles pour optimiser le processus de combustion, gérer les aspects sécurité et autres.

A l'heure actuelle, très peu de mécanismes cinétiques détaillés ont été développés pour les EMs. De ce fait, il faut recourir aux ressources numériques pour le calcul des données thermodynamiques des radicaux et des molécules qui interviennent dans les processus de combustions. Le premier objectif de ce chapitre va donc être de créer et ensuite de valider au mieux des mécanismes cinétiques détaillés de composés énergétiques. Il n'est pas aisé de valider les mécanismes puisqu'il y a peu d'études expérimentales qui permettent une validation directe. Des travaux récents, pour la plupart théoriques, se sont penchés sur l'étude de la réaction initiant la décomposition, ou même du chemin préférentiel de décomposition. Ces études vont servir de base pour élaborer les nouveaux mécanismes.

Le second objectif de ce chapitre est d'étudier le lien entre la sensibilité à l'impact et le délai d'auto-inflammation du matériau. Le délai d'auto-inflammation est défini comme le temps nécessaire pour qu'un mélange donné, à température et pression données, puisse s'enflammer. Ce délai correspond à la durée nécessaire pour que les espèces radicalaires nécessaires à la propagation chimique de la réaction aient atteint une concentration suffisante. Il est calculé à partir des mécanismes cinétiques détaillés. La sensibilité d'un EM est définie comme le degré de réponse à une perturbation extérieure. Ce stimulus apporte une quantité d'énergie au matériau qui va se décomposer si l'énergie transférée est suffisante pour initier la décomposition. On peut penser qu'un délai trop long est une des causes de la non sensibilité

(ou insensibilité). À l'inverse, on peut penser qu'un délai court ira de pair avec une sensibilité certaine. Il est donc intéressant de voir le lien pouvant exister entre le délai d'auto-inflammation et la sensibilité. Pour cela, les mécanismes cinétiques détaillés d'une variété de matériaux sont utilisés pour estimer les délais d'auto-inflammation. Un résultat positif serait d'obtenir une classification similaire de la sensibilité et des délais d'auto-inflammation des composés étudiés.

Dans ce chapitre, que ce soit pour la création et la validation de mécanismes cinétiques détaillés, ou le calcul des délais d'auto-inflammation, l'étude repose sur l'utilisation d'un logiciel de modélisation cinétique présenté dans la section 2.

3. Recherche et création de mécanismes cinétiques détaillés

Afin d'établir un lien potentiel entre la sensibilité et le délai d'auto-inflammation des EMs, les mécanismes cinétiques détaillés d'une variété de matériaux doivent être utilisés. Quelques uns sont disponibles dans la littérature, d'autres peuvent être établis en se basant sur les études expérimentales et numériques de la littérature.

Des mécanismes cinétiques détaillés plus ou moins complets ont été trouvés pour le TNT, le RDX, le HMX et le TNAZ. De plus, d'après la littérature sur la nitroglycérine (NG), le PETN, le NTO, le FOX-7 et le CL-20, il y a des informations sur lesquelles s'appuyer pour établir des mécanismes.

Une base conséquente de 9 EMs de sensibilités variées est choisie pour cette étude. La majeure partie du travail est d'établir les nouveaux mécanismes et de valider l'ensemble des mécanismes. Les mécanismes disponibles dans la littérature (à l'exception du TNAZ) ne sont pas modifiés afin de concentrer les efforts sur ces points.

3.1. Mécanismes disponibles dans la littérature

Cette partie recense les mécanismes complets, ou considérés comme tels, qui ont été développés sur des EMs.

L'équipe de Westbrook et al. a établi un mécanisme du TNT dont la dernière version date de 2007 (Pitz and Westbrook 2007). C'est un mécanisme de combustion en phase gazeuse élaboré pour l'étude des problèmes d'explosions et de formation de suies. Ils sont partis des mécanismes du C4 (composés à 4 carbones) et du toluène auxquels ils ont ajouté une sous-partie pour le TNT et effectué quelques ajustements. Les données

thermodynamiques des radicaux et des intermédiaires réactionnels ont été calculées par une méthode d'additivité de groupements (moins précise que ce qu'on peut espérer des calculs théoriques). Les constantes de vitesse de réactions manquantes sont tirées de la littérature ou estimées par analogie avec des réactions similaires. Le mécanisme a donné des résultats satisfaisants sur la modélisation de la formation des suies mais n'a pas été validé plus avant par manque de données expérimentales.

Les deux nitramines de structures proches que sont le RDX (hégogène) et le HMX (octogène) ont fait l'objet de diverses études puisqu'elles sont utilisées comme charge dans la formulation de propergols solides. En termes de mécanismes, ce sont largement les EMs les plus étudiés. Melius a été le premier à établir un mécanisme détaillé de nitramines (Melius 1990; Melius 1990) qui a ensuite été amélioré par Yetter et al. (Yetter, Dryer et al. 1995). Les deux mécanismes utilisés dans notre étude reprennent la base de Yetter et ses collaborateurs en ajoutant la base de réactions du GRI pour les petites espèces organiques (Smith, Golden et al. 1999). Le premier (obtenu auprès d'Ephraïm Washburn, US Navy, China Lake), de Beckstead et al., a été mis à jour jusqu'en 2007 sur la base d'études théoriques (Beckstead, Puduppakkam et al. 2007). Au final, le mécanisme contient 534 réactions impliquant 83 espèces. Le second mécanisme de Chakraborty et al. (Chakraborty, Muller et al. 2000; Chakraborty, Muller et al. 2001; Chakraborty, Muller et al. 2001) contient un sous mécanisme du nitrométhane (Melius 1995) et a été régulièrement travaillé jusqu'en 2008. Ces derniers auteurs ont repris certaines modifications apportées par Beckstead et son équipe (Washburn and Beckstead 2006). Les deux mécanismes seront utilisés pour la validation et les calculs de délais.

La pyrolyse en phase gazeuse du TNAZ (1,3,3-Trinitroazetidine) dilué dans l'argon a été étudiée par Zhang et Bauer en tube à choc (Zhang and Bauer 1998). Cette étude leur a permis d'évaluer les premières réactions de décomposition du TNAZ et de ses intermédiaires directs. À cela, ils ont ajouté des réactions issues de travaux antérieurs, comme ceux de Melius et al. Ainsi un mécanisme de 33 espèces pour 46 réactions est proposé. Quelques modifications seront apportées à ce mécanisme. Elles sont détaillées dans la partie 3.2.

3.2. Créations de nouveaux mécanismes

Cette partie détaille les approches suivies pour créer les mécanismes cinétiques détaillés de plusieurs EMs. L'étude bibliographique a permis de mettre en avant cinq composés pour lesquels une ou plusieurs études, théoriques ou expérimentales, servent de

base pour élaborer les mécanismes. Il s'agit de la nitroglycérine (NG), du PETN, du NTO, du FOX-7 et du CL-20. Dans le meilleur des cas, les études exposent différents chemins réactionnels qui débutent de la molécule étudiée jusqu'à des intermédiaires et radicaux de petites tailles. Parfois, seules les premières réactions sont données, il faut donc s'inspirer d'autres études pour continuer la décomposition.

Dans tous les cas, la décomposition de EMs survenant, en température initiale, de 500 à 1200 K, les réactions de décomposition thermique sont favorisées au détriment des réactions bimoléculaires pour écrire le sous-mécanisme de l'espèce étudiée. Autrement dit, la molécule et ses intermédiaires directs sont divisés en molécules plus petites qui ne réagissent pas ou peu entre elles.

Ensuite, il est important d'ajouter un mécanisme de réactivité des sous-espèces. Il est logique d'en utiliser un élaboré pour étudier les EMs. Parmi les mécanismes cités dans la partie précédente, les meilleurs résultats de validation, qui seront présentés ultérieurement, sont obtenus avec le sous-mécanisme du RDX/HMX de Beackstead et al. Le sous-mécanisme met en jeu 78 espèces, les réactions correspondantes sont organisées en 35 sections correspondant à la réactivité de : H_2 , H_2O , O , H , OH , HO_2 , H_2O_2 , CH_2O , HCO , CO , N , NO , NO_2 , NH , NH_2 , NH_3 , NNH , HNO , $HONO$, HCN , HNC , N_2O , CN , C_2N_2 , NCN , NCO , CNO , $HNCO$, $HCNO$, $HOCN$, H_2CN , H_2CNH , H_2CNO , H_2CNNO , H_2CNNO_2 . On y ajoute les réactions de la base GRI pour les petites espèces organiques.

3.2.1. NG (Nitroglycérine ou Trinitrate de glycérol)

La décomposition unimoléculaire en phase gazeuse a été étudiée par Yan et al. à l'aide de calculs de DFT au niveau de théorie B3LYP/6-311G** (Yan, Zhu et al. 2013). Des calculs d'optimisation de géométries, d'énergies et de fréquences de vibration ont été faits sur les intermédiaires, les états de transitions et les produits. Deux voies de décomposition majeures ont alors été identifiées. La première débute par la perte d'un groupement nitré par rupture d'une liaison O-NO₂ en position α (géométrie de la NG dans le tableau 29). Les intermédiaires réactionnels se décomposent ensuite et donnent CHO, NO₂ et CH₂O. La seconde voie s'initie par l'élimination successive de trois HONO. Les intermédiaires forment ensuite CH₂O et CO₂ qui peuvent réagir et donner CHO et CO. La décomposition par scission d'une liaison O-NO₂ est la plus favorable.

Parmi tous les composés d'intérêt, cette étude est la plus complète puisque les principales voies de décomposition sont identifiées, ce qui permet aisément d'écrire le mécanisme cinétique. Les espèces mises en jeu dans le mécanisme sont présentées dans le tableau 29 :

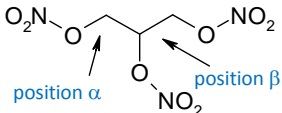
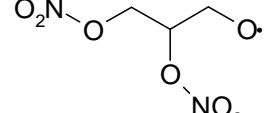
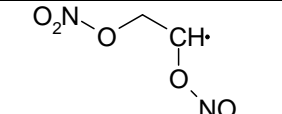
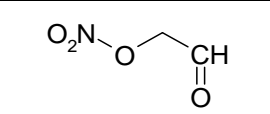
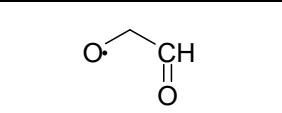
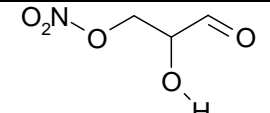
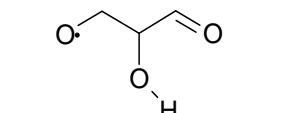
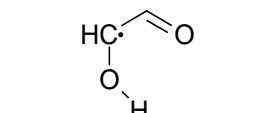
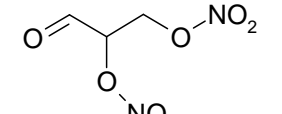
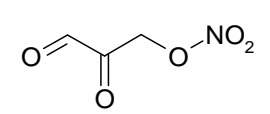
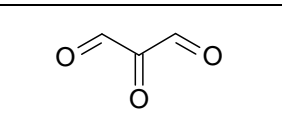
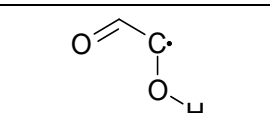
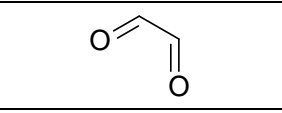
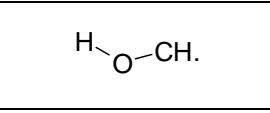
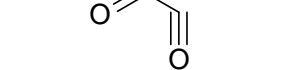
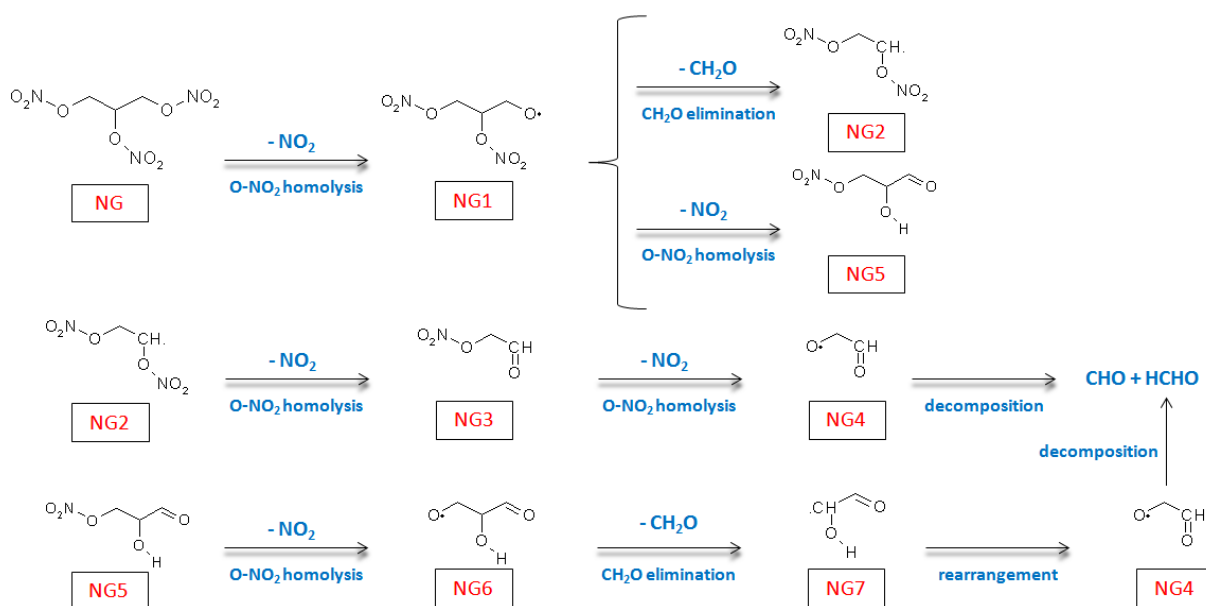
Nom dans le mécanisme	Géométrie	$\Delta_f H$ kcal.mol ⁻¹	Nom dans le mécanisme	Géométrie	$\Delta_f H$ kcal.mol ⁻¹
NG		-67,4	NG1		-38,7
NG2		-44,4	NG3		-48,9
NG4		-20,3	NG5		-88,6
NG6		-59,0	NG7		-47,3
NG8		-69,0	NG9		-69,8
NG10		-65,9	NG11		6,0
NG12		-47,5	NG13		31,2
NG4		-16,8			

Tableau 29 : Espèces introduites dans le sous-mécanisme de décomposition de la NG

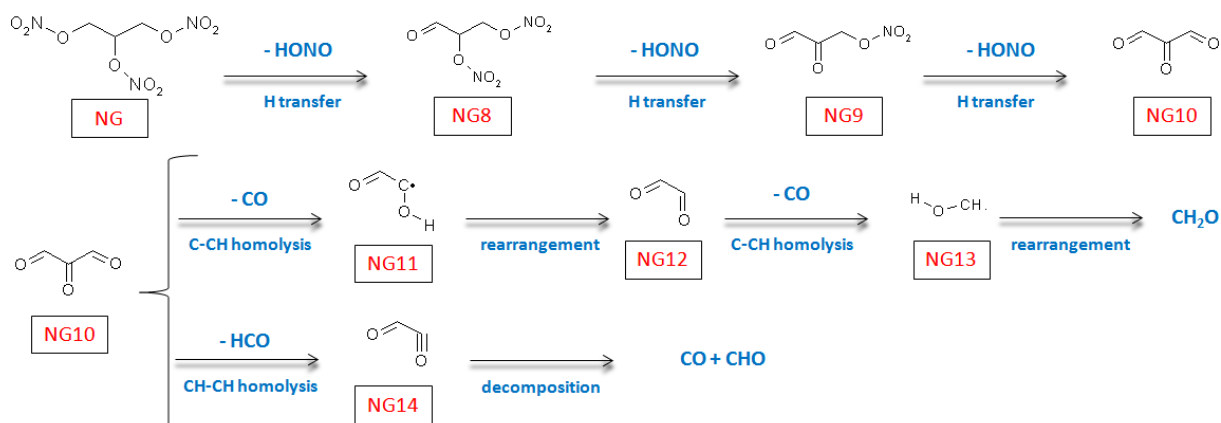
Les enthalpies de formation et les données thermodynamiques des espèces sont calculées. Les constantes de vitesses sont estimées avec la méthode de Senkan et al., sauf pour les premières réactions des deux chemins réactionnels dans l'étude de Tsyshevsky sur le PETN (Tsyshevsky, Sharia et al. 2013). Ces deux esters nitrés ont des structures très proches. La figure suivante montre les chemins réactionnels établis pour le sous-mécanisme de la NG :

Les chemins réactionnels détaillés sont présentés ci-dessous pour les deux voies de décomposition :

- Initiation par rupture d'une liaison O-NO₂ en position α :



- Initiation par transfert d'un hydrogène de CH₂ sur un oxygène de NO₂ suivie de la rupture de la liaison O-NO₂H et l'élimination de HONO :



Il comporte 18 réactions et 15 espèces (non répertoriées dans le sous-mécanisme de Beckstead et al.).

3.2.2. PETN (Tétranitrate de pentaérythritol)

Le PETN est un autre ester nitré de structure similaire à la NG. Les seules études intéressantes, ou au moins significatives pour le présent sujet, sur cette molécule discutent les réactions d'initiations possibles du PETN. Que ce soit l'étude expérimentale de Ng et al. ou les travaux numériques plus récents de Yu et al. et de Tsyshvsky et al., les conclusions sont les mêmes. Elles avancent que la décomposition se fait soit par rupture d'une liaison O-NO₂ entraînant la perte d'un groupement nitro, soit par transfert d'un hydrogène provoquant l'élimination d'un HONO (Ng, Field et al. 1976; Yu and Bernstein 2011; Tsyshvsky, Sharia

et al. 2013). Ces observations sont donc les mêmes que pour la NG. Ainsi, la suite du mécanisme menant à des espèces plus légères est construite en suivant le protocole utilisé pour la NG. Pour chaque intermédiaire, la voie favorable n'étant pas connue, tous les chemins potentiels sont écrits. Ils débutent soit par perte d'un NO_2 , soit par un transfert d'hydrogène au sein de la molécule. Ces voies sont différentes pour les molécules et les radicaux :

Pour une molécule :

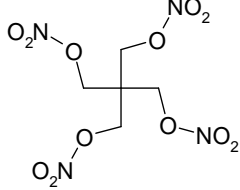
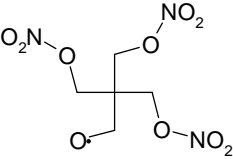
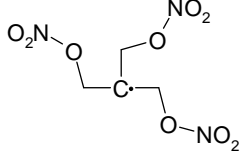
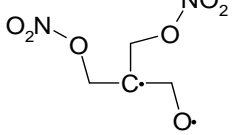
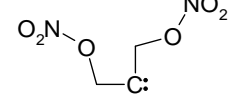
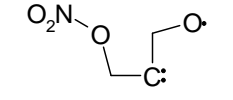
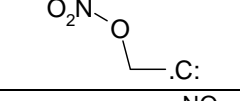
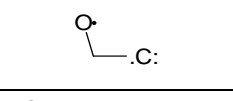
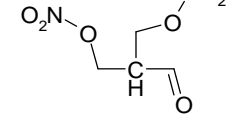
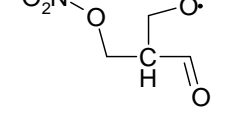
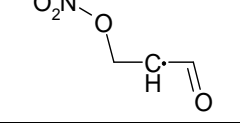
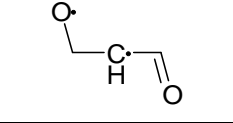
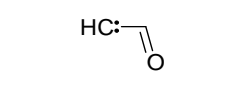
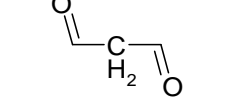
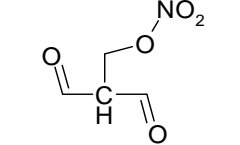
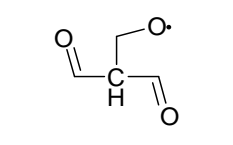
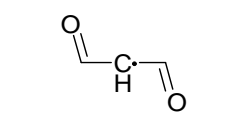
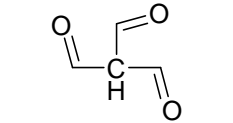
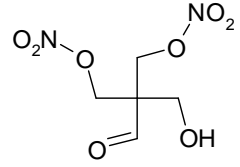
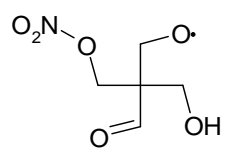
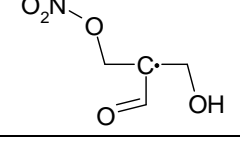
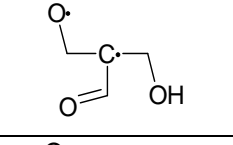
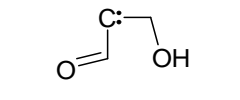
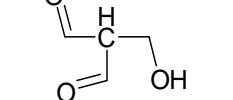
- le transfert d'hydrogène du CH_2 en position α provoque une élimination de HONO et la formation d'un groupement aldéhyde
- la rupture d'une liaison O-NO_2 engendre une perte de NO_2 et la formation d'un radical R-O^\bullet .

Pour un radical :

- Les radicaux R-O^\bullet peuvent subir une perte de CH_2O par réarrangement formant un autre radical au niveau du carbone central sp^3 (R3-C^\bullet). Ou alors, par transfert d'hydrogène avec un oxygène d'une autre ramification, l'électron libre permet la formation d'un groupement aldéhyde. Ce qui induit la perte de $^\bullet\text{NO}_2$ sur l'autre ramification et la formation d'un groupement alcool.
- Le radical R3-C^\bullet peut, d'une part, subir le même processus qu'une molécule comme la rupture de la liaison O-NO_2 , etc (sans que l'électron libre ne réagisse). Un radical de type $\text{R2C}^{\bullet\bullet}$ sera alors formé. Seule la décomposition thermique (haute température) favorise cette voie. Les réactions des radicaux ayant deux ou trois électrons libres suivent ce principe. Les réactions mises en jeu sont une homolyse de O-NO_2 suivie de l'élimination O-NO_2 . D'autre part, l'électron libre du radical R3-C^\bullet peut former une liaison avec un hydrogène d'un CH_2 en éliminant un NO_2 et formant un groupement aldéhyde.

Les réactions mises en jeu sont nombreuses puisque deux voies de décomposition sont proposées pour la plupart des intermédiaires réactionnels. Cela donne un total de 52 réactions impliquant 37 espèces pour le sous-mécanisme de décomposition du PETN. Le tableau 30 recense ces molécules et radicaux avec leurs enthalpies de formation calculées :

Nom dans le mécanisme	Géométrie	$\Delta_f\text{H}$ kcal.mol^{-1}	Nom dans le mécanisme	Géométrie	$\Delta_f\text{H}$ kcal.mol^{-1}
-----------------------	-----------	--	-----------------------	-----------	--

PETN		-91,9	PETN1		-63,8
PETN2		-31,7	PETN3		-55,3
PETN4		38,2	PETN5		73,1
PETN6		104,1	PETN7		52,4
PETN8		-75,8	PETN9		-46,8
PETN10		-22,0	PETN11		-56,8
PETN12		66,0	PETN13		-57,7
PETN14		-75,3	PETN15		-46,9
PETN16		-25,6	PETN17		-76,9
PETN18		-11,4	PETN19		-83,0
PETN20		-60,9	PETN21		-77,1
PETN22		-64,4	PETN23		-92,3

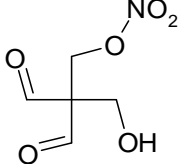
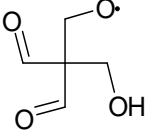
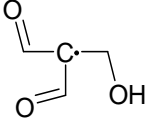
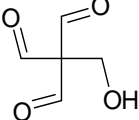
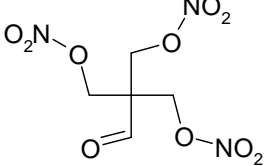
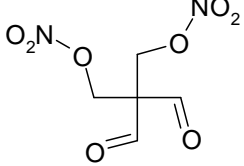
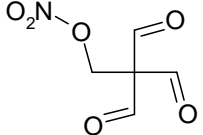
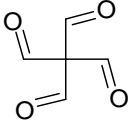
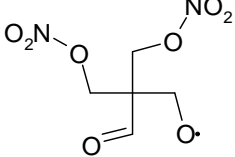
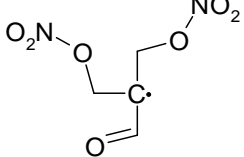
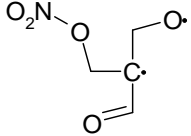
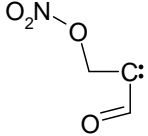
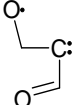

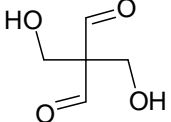
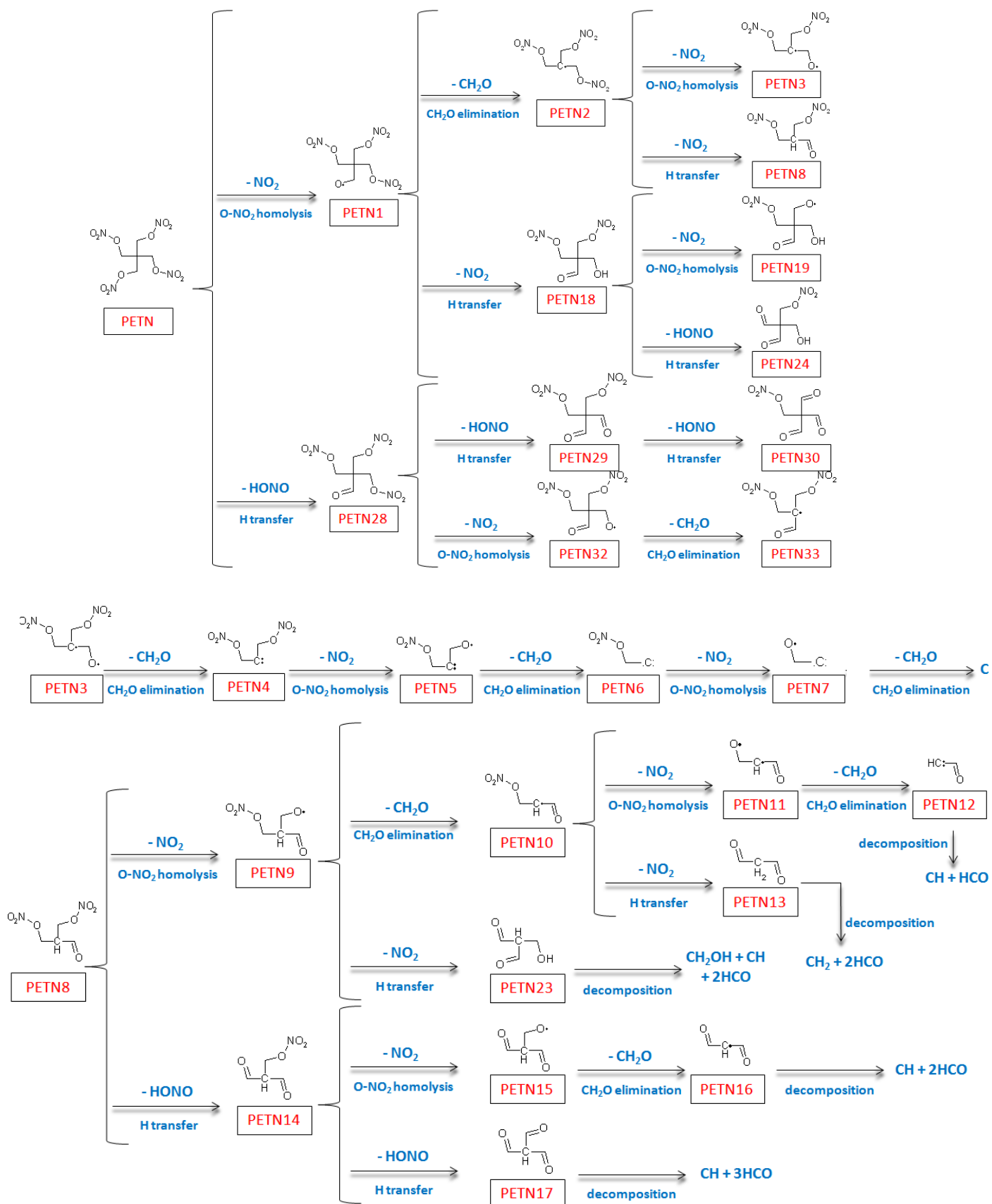
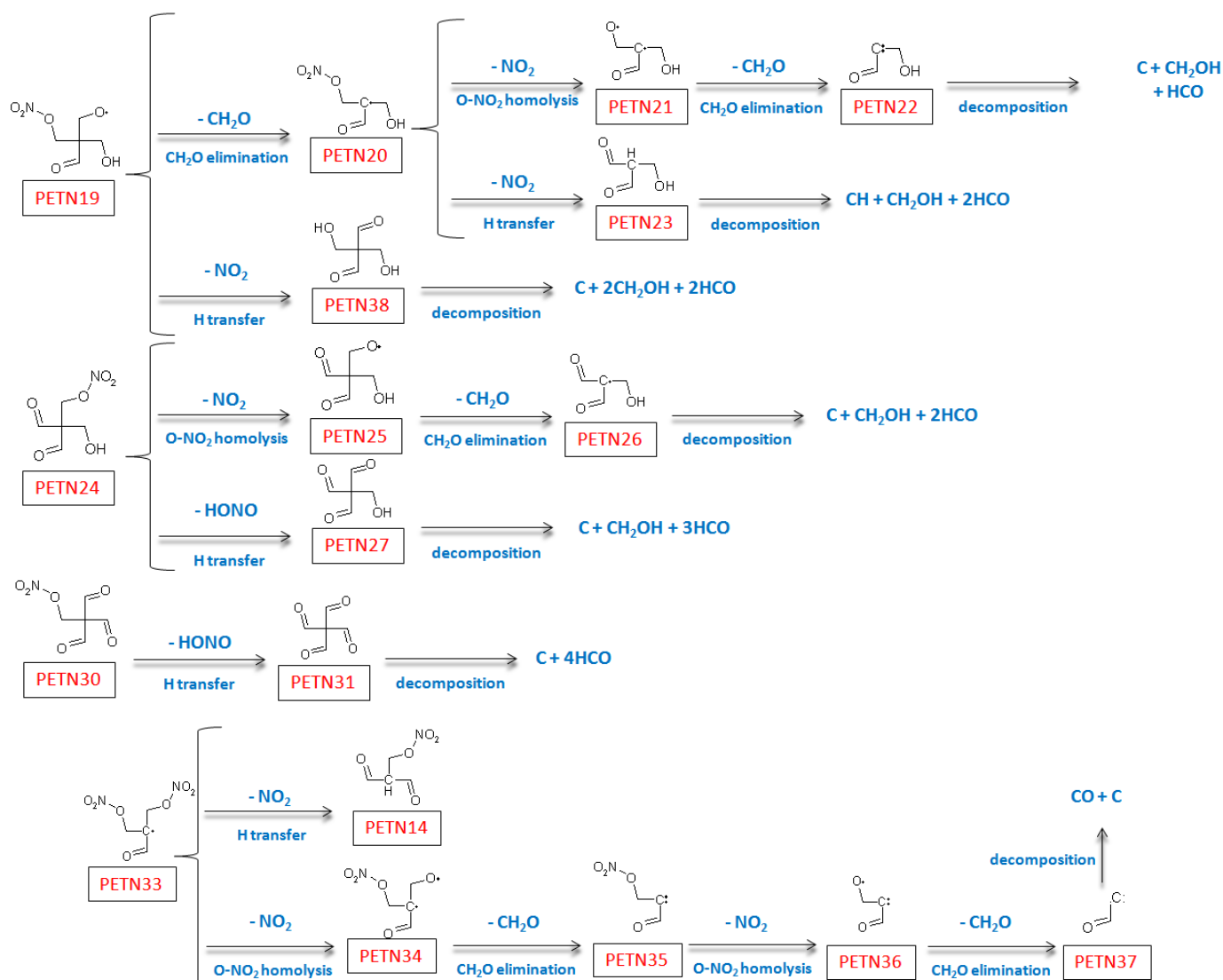
PETN24		-112,2	PETN25		-83,6
PETN26		-67,2	PETN27		-113,3
PETN28		-92,2	PETN29		-94,7
PETN30		-92,7	PETN31		-89,9
PETN32		-63,3	PETN33		-42,5
PETN34		-56,6	PETN35		37,3
PETN36		4,3	PETN37		93,4
PETN38		-130,3			

Tableau 30 : Espèces introduites dans le sous-mécanisme de décomposition du PETN

Les étapes de ce mécanisme sont données ci-dessous :





Les deux constantes de vitesse des réactions d'initiations du PETN sont prises dans l'étude de Tsyshevsky et al. (Tsyshevsky, Sharia et al. 2013).

3.2.3. FOX-7 (DADNE ou 1,1-diamino-2,2-dinitroéthène)

Le FOX-7 est une petite molécule linéaire pour laquelle plusieurs voies d'initiation sont proposées. Pour établir son mécanisme cinétique, trois études sont prises en compte menant à un total de cinq chemins réactionnels :

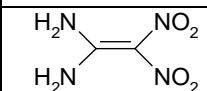
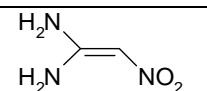
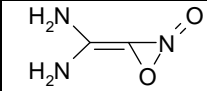
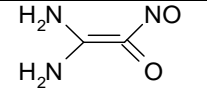
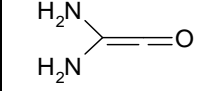
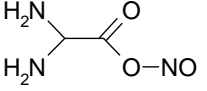
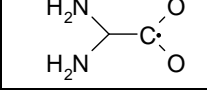
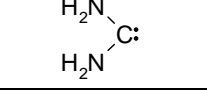
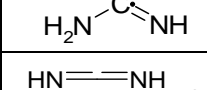
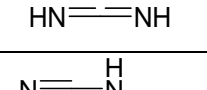
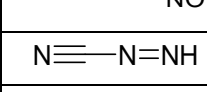
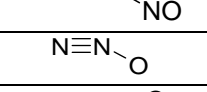
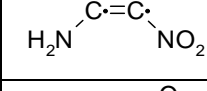
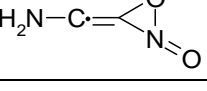
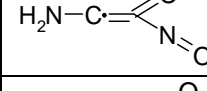
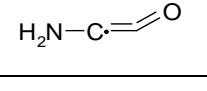
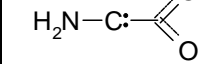
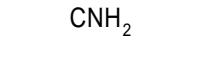


- Voie 1 : Rupture d'une liaison C-NO₂ avec perte d'un groupement NO₂
- Voie 2 : Transfert d'un hydrogène de NH₂ sur un oxygène de NO₂
- Voie 3 : Addition d'un hydrogène sur un oxygène de NO₂ (réaction bimoléculaire)
- Voie 4 : Transfert d'un hydrogène de NH₂ sur un carbone en position α

- Voie 5 : Réarrangement nitro-nitrito

Une des études prises en compte est celle de Liu et al (Liu, Li et al. 2014) qui présente des calculs *ab initio* de dynamique moléculaire et détaille la décomposition selon les voies 1, 2 et 3. Pour ces voies, la décomposition des intermédiaires qui n'est pas étudiée par Liu et al. est écrite par analogie avec les autres espèces.

Ensuite, l'étude théorique de Booth et ses collaborateurs propose trois chemins réactionnels préférentiels, dont deux non exposés par Liu et al., les voies 4 et 5 (Booth 2014; Booth and Butler 2014). La voie 4 est prise en compte dans le mécanisme. La voie 5 est prise dans l'étude de Gindulyte et al. puisqu'elle est mieux détaillée (Gindulyte, Massa et al. 1999). Elle consiste en une addition d'hydrogène sur le FOX-7 qui par la suite engendre une perte de HONO formant le premier intermédiaire de la voie 1 (X1).

Au total, le sous-mécanisme du FOX-7 compte 35 intermédiaires réactionnels présentés dans le tableau 31 :

Nom dans le mécanisme	Géométrie	$\Delta_f H$ kcal.mol ⁻¹	Nom dans le mécanisme	Géométrie	$\Delta_f H$ kcal.mol ⁻¹
FOX7		0,1	X1		55,9
X2		6,5	X3		1,1
X4		17,4	X5		-47,2
X6		-67,0	X7		40,5
X8		618	X9		30,6
X10		85,0	X11		66,7
X12		90,9	X13		18,8
X14		68,3	X15		70,7
X16		67,1	X17		34,5
X18		-3,7	X19		87,9

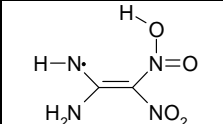
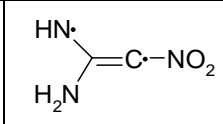
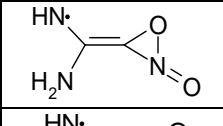
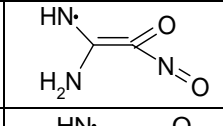
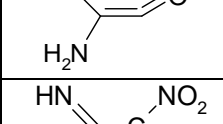
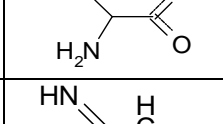
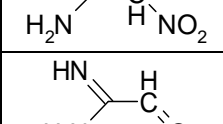
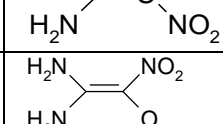
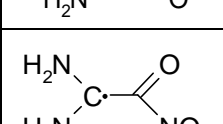
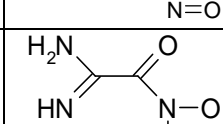
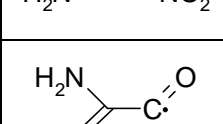
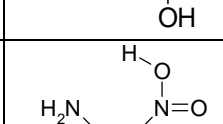
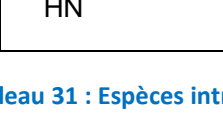
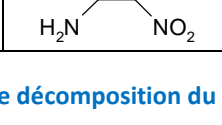
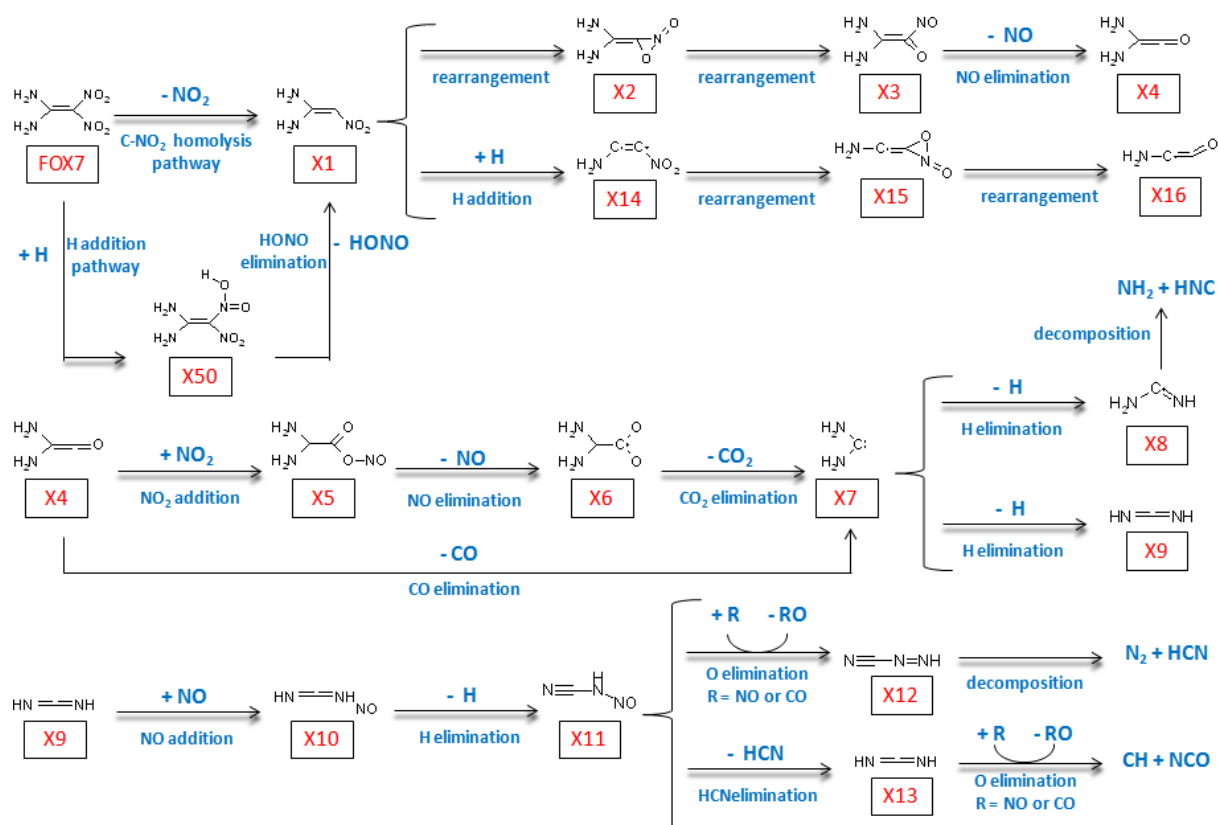
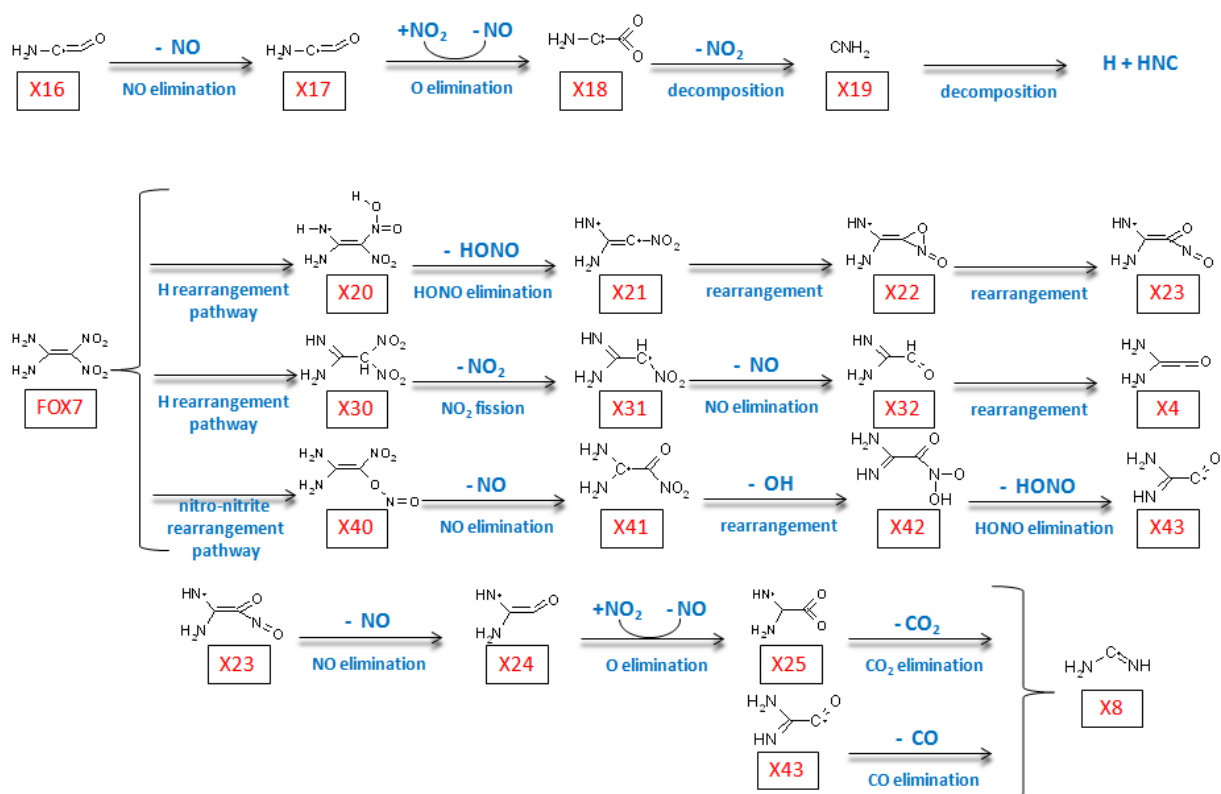
X20		25,9	X21		95,1
X22		24,0	X23		32,9
X24		29,3	X25		-32,0
X30		8,9	X31		41,9
X32		-13,9	X40		-0,7
X41		-31,1	X42		-22,3
X43		28,4	X50		3,3

Tableau 31 : Espèces introduites dans le sous-mécanisme de décomposition du FOX-7

Ces 35 espèces sont impliquées dans 45 réactions présentées ci-dessous :





Toutes les constantes de vitesse sont calculées en utilisant la méthode de Senkan.

3.2.4. NTO (3-nitro-1,2,4-triazole-5-one)

Le NTO est un triazole cyclique, ce qui implique la rupture du cycle aromatique à un moment donné de sa décomposition. Cela complique l'établissement du mécanisme cinétique détaillé. Néanmoins, au vu de sa performance et de sa faible sensibilité, le composé est intéressant et plusieurs études ont été faites à son sujet. La plus probante vis-à-vis de la thématique a été réalisée par Yim et Liu à l'aide de calculs *ab initio* de dynamique moléculaire et orbitale (Yim and Liu 2001). Ils exposent quatre voies de décomposition (Voies 1, 2, 3 et 4), une cinquième est ajoutée provenant des travaux de Sinditskii et al. en bombe sphérique (Voie 5) (Sinditskii, Smirnov et al. 2007) :

- Voie 1 : Rupture de la liaison C-NO₂
- Voie 2 : Transfert d'hydrogène de l'azote du cycle en position α sur l'oxygène du NO₂
- Voie 3 : Réarrangement nitro-nitrito
- Voie 4 : Rupture du cycle aromatique (3 décyclisations différentes)
- Voie 5 : Transfert d'hydrogène de l'azote du cycle en position β sur l'oxygène du NO₂

Pour les 5 voies, seules les premières réactions sont données, les autres sont écrites par analogie. Cela donne un total de 40 intermédiaires répertoriés dans le tableau 32 :

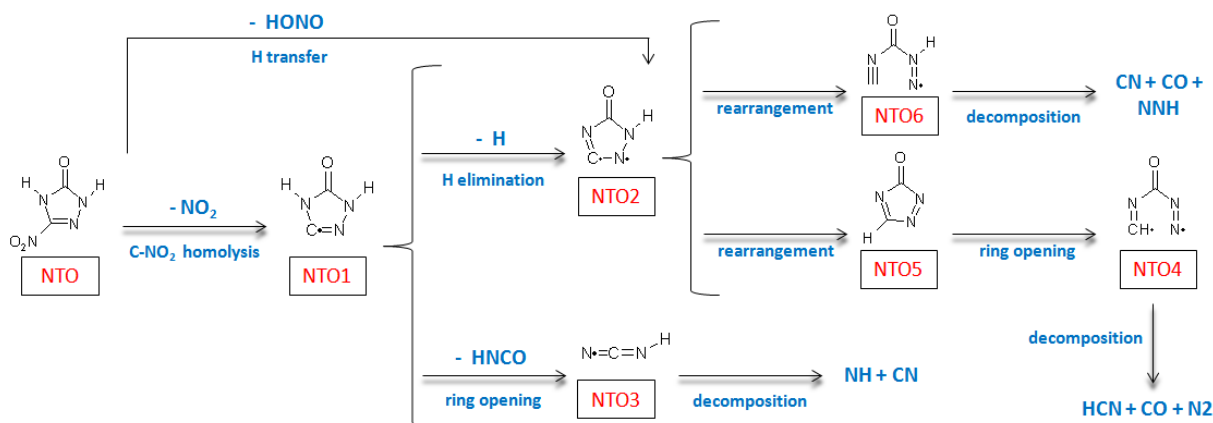
Nom dans le mécanisme	Géométrie	$\Delta_f H$ kcal.mol ⁻¹	Nom dans le mécanisme	Géométrie	$\Delta_f H$ kcal.mol ⁻¹
NTO		-0,9	NTO1		60,3
NTO2		105,6	NTO 3		68,3
NTO 4		52,9	NTO 5		52,9
NTO 6		94,5	NTO10		35,1
NTO11		28,8	NTO12		105,1
NTO13		68,0	NTO14		102,0
NTO15		75,3	NTO16		64,5
NTO17		100,8	NTO18		112,4
NTO19		77,2	NTO20		30,2
NTO21		-0,1	NTO22		3,1

NTO23		80,1	NTO24		92,2
NTO25		-2,6	NTO26		10,1
NTO30		-5,3	NTO31		-25,5
NTO32		-7,4	NTO33		-10,3
NTO34		101,7	NTO40		70,4
NTO41		92,4	NTO42		66,0
NTO43		-0,9	NTO44		30,6
NTO45		28,4	NTO46		65,8
NTO50		21,2	NTO51		37,1
NTO52		29,1	NTO53		17,5

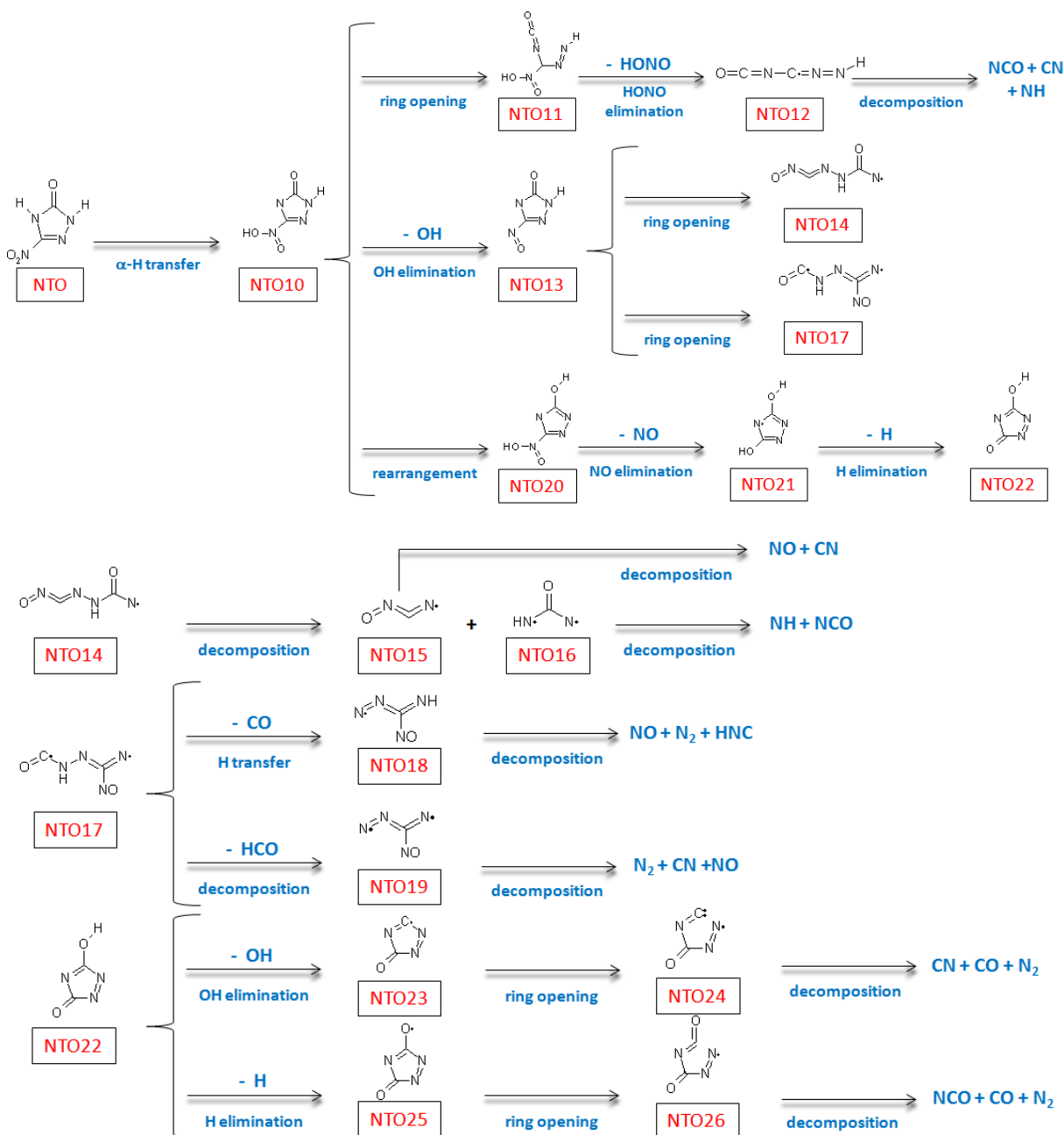
Tableau 32 : Espèces introduites dans le sous-mécanisme de décomposition du NTO

Les 40 intermédiaires réactionnels sont impliqués dans 60 réactions présentées ci-après :

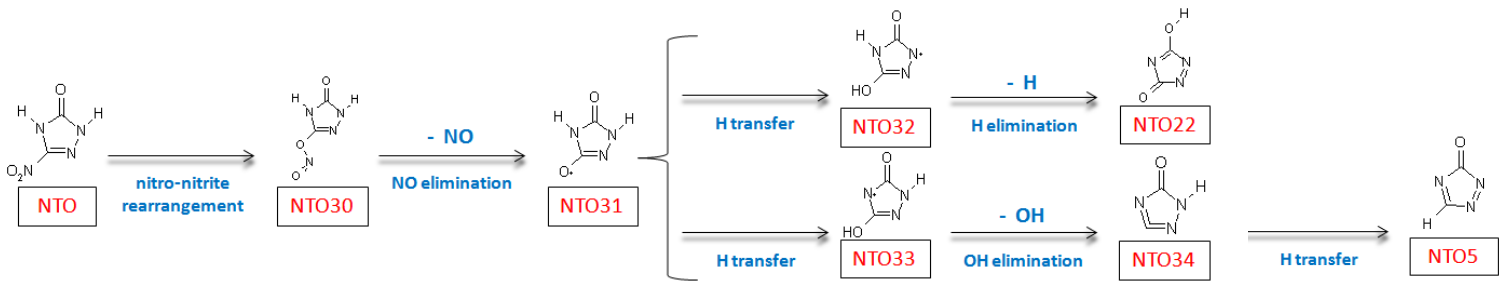
- Initiation par rupture de la liaison C-NO₂ (Voie 1) :



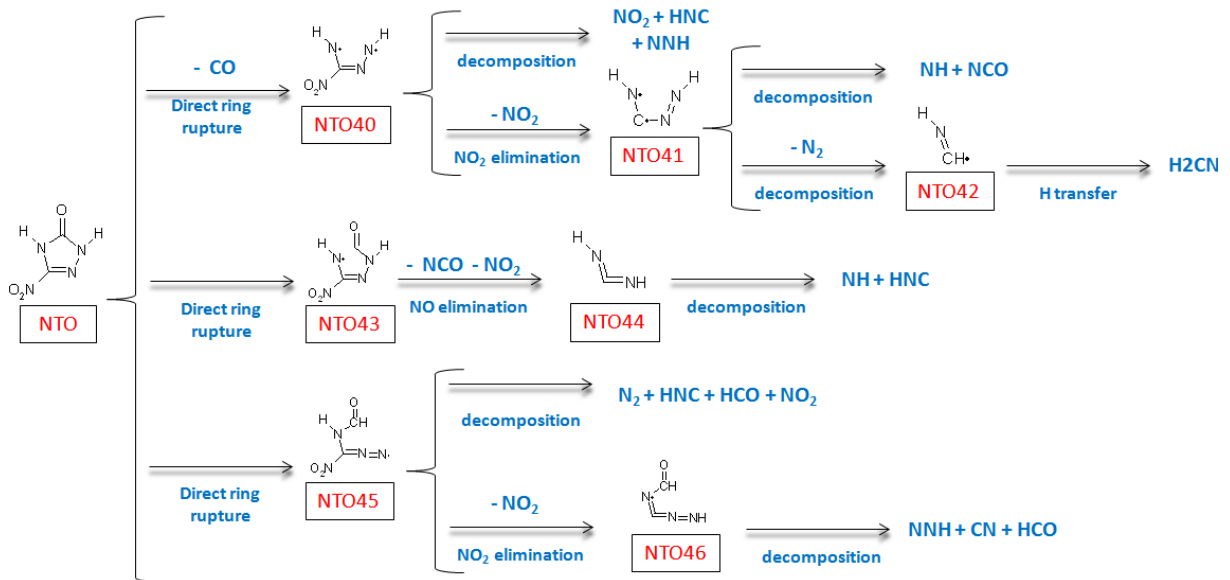
- Initiation par transfert d'hydrogène de l'azote du cycle en position α sur l'oxygène du NO_2 (Voie 2) :



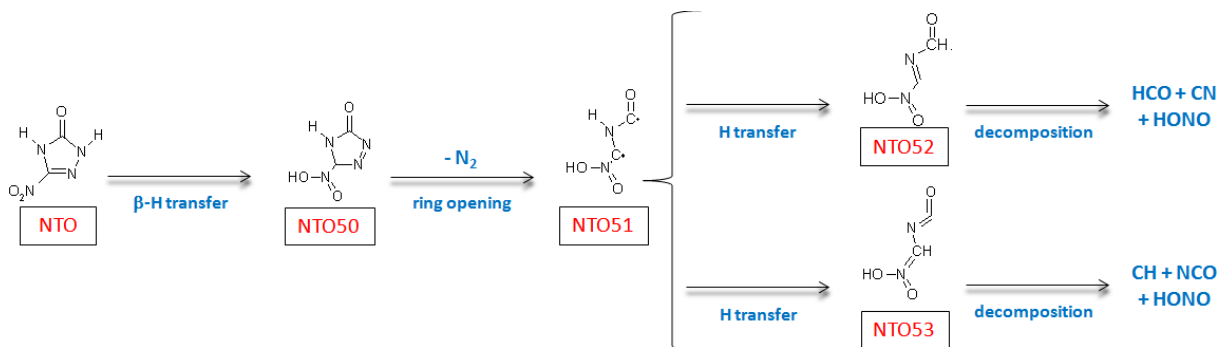
- Initiation par réarrangement nitro-nitrito (Voie 3) :



- Initiation par rupture du cycle aromatique (Voie 4) :



- Initiation par transfert d'hydrogène de l'azote du cycle en position β sur l'oxygène du NO₂ (Voie 5) :



Toutes les constantes de vitesse sont déterminées en considérant la méthode de Senkan.

3.2.5. CL-20 (HNIW ou Hexanitrohexaazaisowurtzitane)

Le CL-20 est une nitramine ayant une structure en « cage », ou polycyclique, qui lui confère une certaine stabilité, tout en libérant environ 20% d'énergie de plus que les

nitramines monocycliques que sont le RDX et le HMX. Sa structure particulière rend difficile l'étude de son mécanisme de décomposition. Plusieurs équipes de recherche ont étudié la pyrolyse du CL-20 (Naik, Gore et al. 2008; Yan, Zeman et al. 2014). Les informations tirées de ces études ne permettent pas d'établir un mécanisme détaillé. Néanmoins, l'initiation de la décomposition fait l'unanimité, le CL-20 perd une majorité de ses groupements nitrés avant la rupture de la « cage ». L'étude utilisant la dynamique moléculaire d'Isayev et al. est prise en compte puisqu'elle montre une décomposition simple du CL-20 en des produits communs (Isayev, Gorb et al. 2008). Certes, les voies de décomposition sont globalisées. Les intermédiaires sont rapidement fragmentés. Il y a donc peu de réactions dans le sous-mécanisme qui compte 11 espèces. Le tableau 33 répertorie les intermédiaires réactionnels. À noter que deux isomères de position sont présentés suivant l'emplacement des NO₂. Le CL1_2NO2_1 est substitué en positions 1 et 7 alors que le CL1_2NO2_2 est substitué en 1 et 5. Les espèces sont nommées avec les préfixes CL1, CL2 ou CL3. Les intermédiaires de « type » CL1 vont donner après décyclisation les espèces de « type » CL2 qui se réarrangent pour donner les molécules de « type » CL3. Le tableau 33 présente les espèces introduites dans le sous-mécanisme du CL-20 :

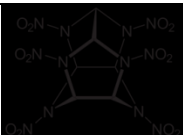
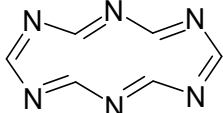
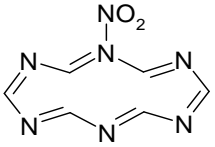
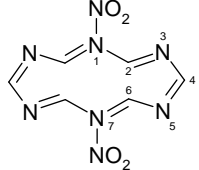
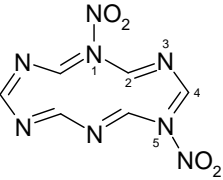
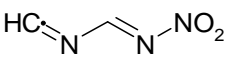
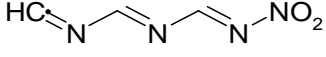
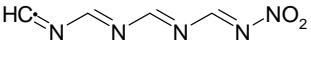
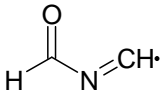
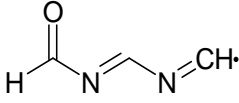
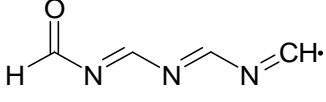
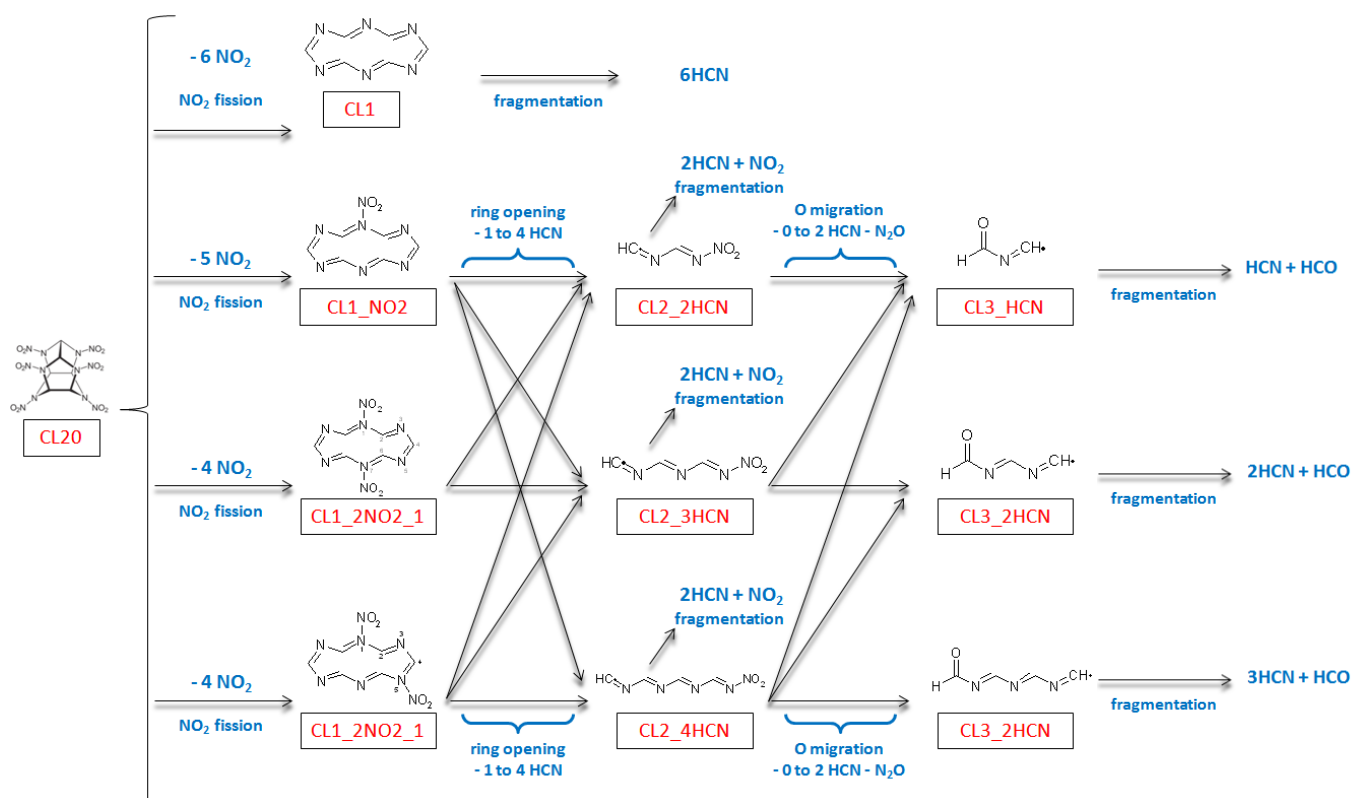
Nom dans le mécanisme	Géométrie	$\Delta_f H$ kcal.mol ⁻¹	Nom dans le mécanisme	Géométrie	$\Delta_f H$ kcal.mol ⁻¹
CL20		142,7	CL1		130,3
CL1_NO2		221,8	CL1_2NO2_1		160
CL1_2NO2_2		158,6	CL2_2HCN		101,3
CL2_3HCN		122,7	CL2_4HCN		144,3
CL3_HCN		42,2	CL3_2HCN		64,5
CL3_3HCN		83,9			

Tableau 33 : Espèces introduites dans le sous-mécanisme de décomposition du CL-20

Ces 11 espèces sont engagées dans 25 réactions présentées ci-dessous :



Parmi tous les mécanismes, c'est celui qui nécessitera par la suite le plus de recherches complémentaires.

3.2.6. TNAZ (1,3,3-trinitroazetidine)

Le mécanisme du TNAZ de Zhang et Bauer comporte 46 réactions pour 33 espèces. Ce mécanisme n'est donc pas « nouveau ». Quelques modifications ont été apportées (Zhang and Bauer 1998). L'étude de Garland et al. expose trois chemins plus complexes pour la décomposition d'intermédiaires réactionnels (Garland and McElvany 1998). 3 espèces et 6 réactions sont ajoutées au mécanisme. De plus, le sous-mécanisme de Beckstead et ses collaborateurs a été ajouté afin de tester plusieurs configurations de mécanismes.

Les constantes de vitesse des réactions sont données par Zhang et Bauer pour les 46 réactions du mécanisme initial. La méthode de Senkan est utilisée pour les 6 réactions ajoutées. En revanche, les données thermodynamiques ne sont pas fournies. Elles sont calculées pour les espèces non présentes dans les tables (GRI et Burcat). Les espèces en question sont données tableau 34 avec les enthalpies de formation calculées en comparaison de celles de Zhang et Bauer (Z. et B.).

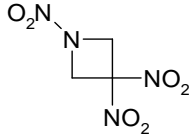
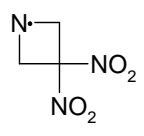
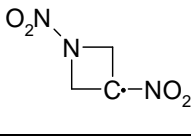
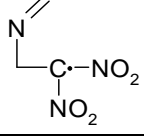
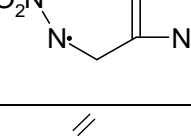
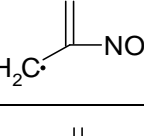
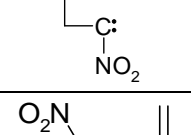
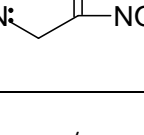
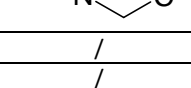
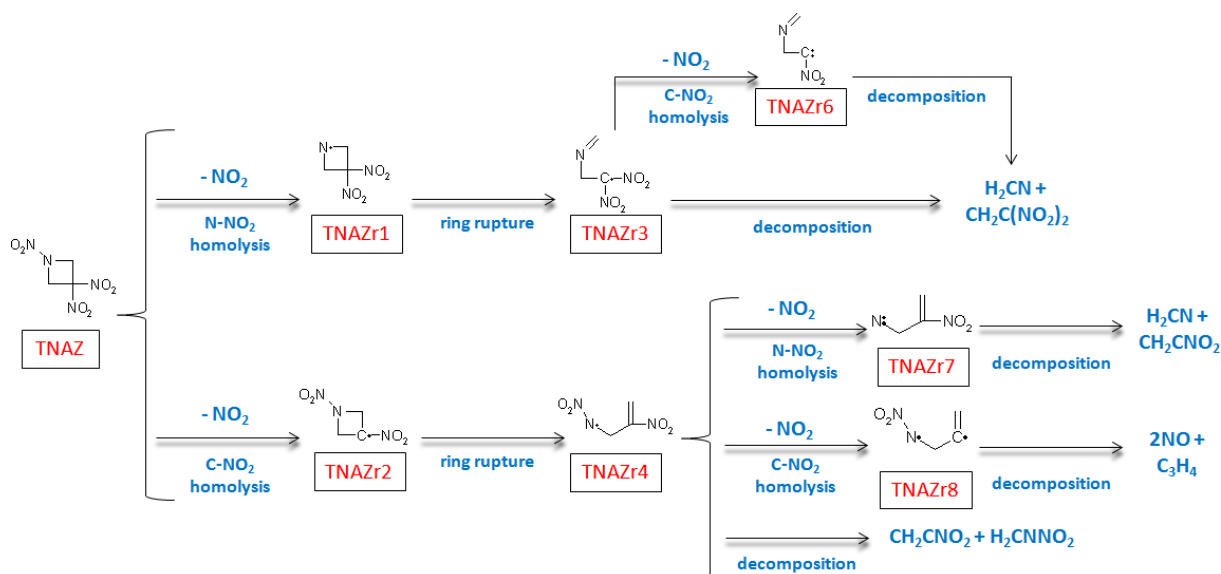
Nom dans le mécanisme	Géométrie	$\Delta_f H$ calculée kcal.mol ⁻¹	$\Delta_f H$ (Z. et B.) kcal.mol ⁻¹	Nom dans le mécanisme	Géométrie	$\Delta_f H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_f H$ (Z. et B.) kcal.mol ⁻¹
TNAZ		26,5	30,7	TNAZr1		61,30	66,1
TNAZr2		62,4	68,8	TNAZr3		55,1	59,1
TNAZr4		60,4	/	TNAZr5		31,4	/
TNAZr6		96,4	/	TNAZr7		32,7	/
TNAZr8		46,5	/	CH ₂ NNO ₂	/	26,8	/
CH ₂ CNO ₂	/	69,3	/	(CHO) ₂	/	-47,5	/
CH ₂ C(NO ₂) ₂	/	16,5	/				

Tableau 34 : Espèces introduites dans le sous-mécanisme du TNAZ

Les espèces ajoutées sont le TNAZr6, le TNAZr7 et le TNAZr8. Pour 4 composés, les enthalpies de formation calculées ici et celles de Zhang et Bauer diffèrent de 4,85 kcal.mol⁻¹ en moyenne, ce qui n'est pas négligeable. Les principales voies de décomposition ajoutées au mécanisme initial sont les suivantes :



Les résultats issus des modifications apportées sont présentés dans la section 4.

4. Validation des mécanismes cinétiques détaillés (TNAZ, RDX, HMX, TNT, NG, PETN, NTO, CL-20)

La validation de mécanismes cinétiques nécessite l'utilisation de données expérimentales. L'idéal est de valider les mécanismes pour des composés purs ou dilués dans un composé inerte comme l'argon à une température et une pression données.

En ce qui concerne les EMs, les données obtenues en tubes à choc, en réacteur auto-agité ou encore en réacteur à écoulement sont quasiment inexistantes. L'établissement de mécanismes cinétiques n'a pas fait l'objet d'études poussées, ce qui se ressent au niveau des données expérimentales disponibles. La vitesse de combustion est déterminante pour juger de la qualité des propergols. La majorité des données expérimentales disponibles nécessite les données de transport pour les modéliser. Au vu du nombre d'espèces impliquées dans les différents mécanismes, cela n'est pas réalisable dans le cadre de cette étude limitée dans le temps.

Les études expérimentales qui nécessitent seulement les données thermodynamiques et cinétiques pour leurs interprétations sont rares. La seule étude exploitable pour le TNAZ est celle de Zhang et Bauer (Zhang and Bauer 1998). Ils ont fait la pyrolyse du TNAZ en tube à choc et rapportent un profil de concentration de NO_2 en fonction du temps. Néanmoins, ce profil a servi à déterminer les constantes de vitesses des premières réactions de décomposition du TNAZ.

L'étude la plus intéressante est celle de Brill et ses collaborateurs qui ont effectué la pyrolyse de EMs dans l'argon pour le RDX, le HMX, le TNT, le NTO, la NG, le PETN et le CL-20 (Patil and Brill 1991; Hiyoshi and Brill 2002). Aucune autre étude n'a été trouvée pour valider les mécanismes. La validité du mécanisme cinétique détaillé du FOX-7 ne peut donc pas être avérée.

4.1. Étude de Zhang et Bauer du TNAZ

Dans une étude en tube à choc, Zhang et Bauer ont mesuré l'évolution de NO_2 en fonction du temps lors de la pyrolyse du TNAZ fortement dilué dans l'argon à deux températures différentes :

- $T=903 \text{ K}$; $P=4,67 \text{ atm}$; $[\text{TNAZ}]_0=9,95 \cdot 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-3}$ soit $X_{\text{TNAZ}}=0,157$
- $T=802 \text{ K}$; $P=3,84 \text{ atm}$; $[\text{TNAZ}]_0=9,21 \cdot 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-3}$ soit $X_{\text{TNAZ}}=0,157$

Comme il a été évoqué précédemment, le mécanisme de Zhang et Bauer est utilisé en testant l'effet de l'ajout de 6 réactions et de sous-mécanismes d'espèces intermédiaires. Les sous-mécanismes testés sont ceux de Beckstead et al. et de Chakraborty et al. utilisés pour l'étude de nitramines. Ainsi plusieurs configurations de mécanismes sont testées :

- Mécanisme brut
- Mécanisme brut + 6 réactions
- Mécanisme brut + sous-mécanisme de Beckstead et al.
- Mécanisme brut + 6 réactions + sous-mécanisme de Beckstead et al.
- Mécanisme brut + sous-mécanisme de Chakraborty et al.
- Mécanisme brut + 6 réactions + sous-mécanisme de Chakraborty et al.

Des calculs à l'équilibre thermodynamique ont été faits pour les 6 configurations de mécanismes. Pour chaque température, les résultats sont similaires avec des différences de quelques dixièmes sur les fractions obtenues. Les modifications apportées n'ont pas d'influence sur la thermodynamique, ainsi qu'attendu. Il faut alors se pencher sur l'évolution de NO_2 en fonction du temps pour cibler la meilleure configuration :

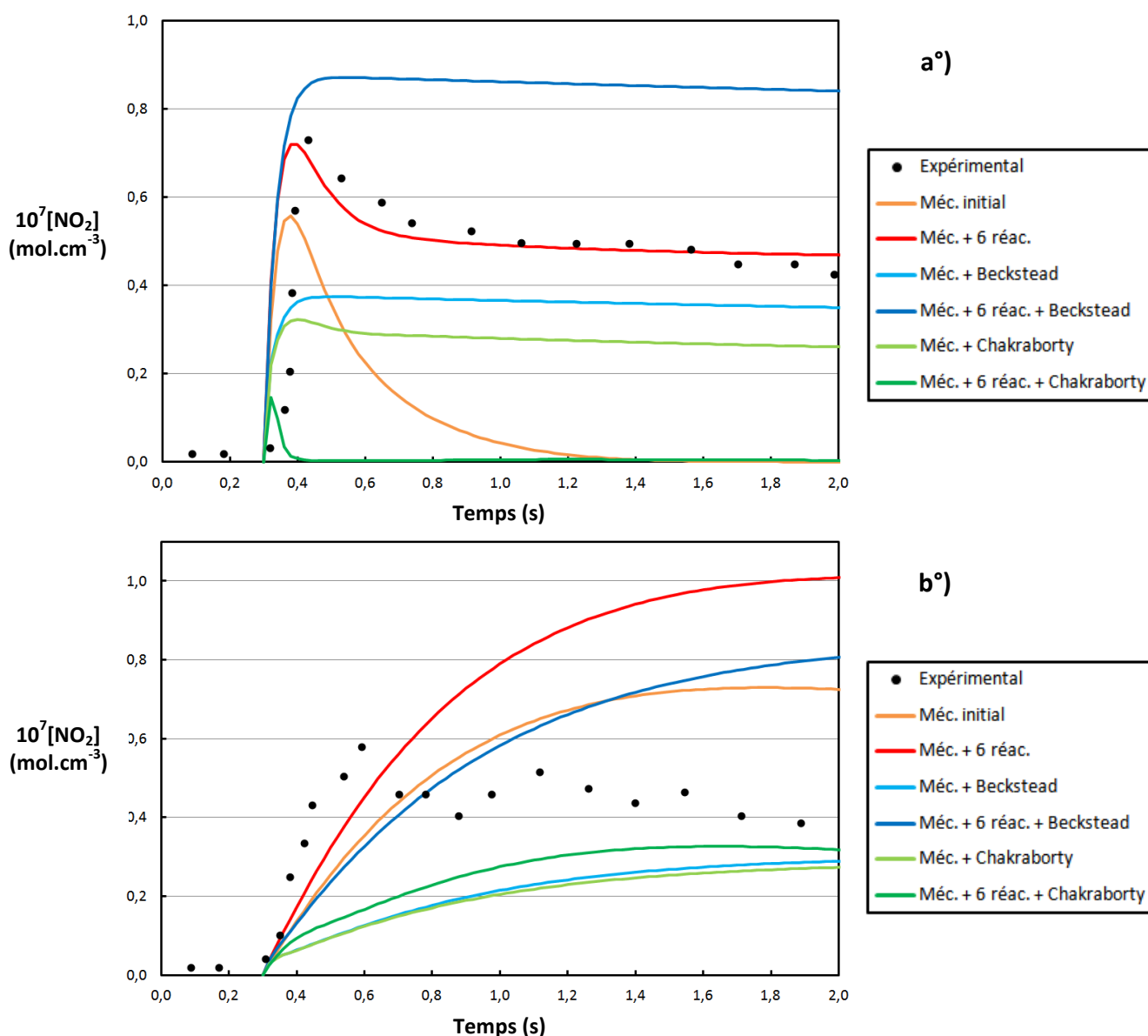


Figure 48 : Concentration de NO_2 en fonction du temps pour l'étude en tube à choc du TNAZ dilué dans l'argon.

a°) $T=903 \text{ K}$; $P=4,67 \text{ atm}$; $[\text{TNAZ}]_0=9,95 \cdot 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-3}$. b°) $T=802 \text{ K}$; $P=3,84 \text{ atm}$; $[\text{TNAZ}]_0=9,21 \cdot 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-3}$
 Hypothèse de calcul : température et pression constantes

Zhang et Bauer préconisent de débiter la modélisation à $t=0,3 \text{ ms}$.

Pour une température de 903 K, la concentration expérimentale de NO_2 augmente rapidement entre 0,3 ms et 0,4 ms jusqu'à un maximum. Une baisse de concentration est observée ensuite entre 0,4 et 0,8 ms suivie d'une légère baisse entre 0,8 ms et 2 ms. En l'absence des 6 réactions supplémentaires, la tendance est que le NO_2 disparaisse rapidement après sa formation. Une très bonne modélisation est trouvée avec le mécanisme brut additionné des 6 réactions. L'ajout des sous-mécanismes ne sont pas bénéfiques dans ce cas. Celui de Chakraborty et al. ne permet pas une production significative de NO_2 et la tendance n'est pas

respectée. L'ajout du sous-mécanisme de Beckstead et al. donne une tendance correcte de l'évolution de la concentration. La formation de NO_2 est trop faible sans l'ajout des 6 réactions, et trop forte avec ces réactions.

Pour une température de 802 K, la formation de NO_2 est légèrement moins rapide et se fait entre 0,3 ms et 0,6 ms. Ensuite la tendance est une légère baisse de la concentration entre 0,6 ms et 2 ms. Dans toutes les configurations, la baisse de concentration n'est pas retrouvée et aucun des modèles n'est satisfaisant. À noter cependant que les prévisions sont satisfaisantes. Le sous-mécanisme de Chakraborty et al. ne permet pas une formation suffisante de NO_2 , tout comme le sous-mécanisme de Beckstead et al. sans les 6 réactions supplémentaires. Cette fois-ci, le mécanisme brut agrémenté des 6 réactions n'est pas satisfaisant à 802 K puisque la formation de NO_2 est trop élevée. Les résultats les plus satisfaisants sont obtenus avec le mécanisme brut et le sous mécanisme de Beckstead et al. augmenté des 6 réactions même si la disparition du NO_2 ne se fait pas pendant les 2 ms de simulation.

Au vu des résultats, le calcul du délai d'auto-inflammation pour le TNAZ sera fait avec le mécanisme brut auquel on ajoute les 6 réactions supplémentaires. Un bon résultat obtenu à la plus haute température est important dans cette étude.

Le mécanisme de Zhang et Bauer a été construit à l'aide de cette étude expérimentale. Il n'est donc pas étonnant de trouver de meilleurs résultats par rapport aux configurations avec l'apport d'un sous-mécanisme.

Le sous-mécanisme de Chakraborty et al. ne donne pas de résultats satisfaisants. Celui de Beckstead et al. semble meilleur et cela se confirme avec les différents tests effectués pour les autres composés. La partie 4.2. permet de comparer la performance de ces deux sous-mécanismes.

4.2. Étude de Brill et al.

L'étude la plus intéressante recense de nombreux résultats obtenus dans les années 1990 par Brill et son équipe (Patil and Brill 1991; Hiyoshi and Brill 2002). Le dispositif nommé « T-jump FTIR spectroscopy » permet de faire de la pyrolyse rapide isotherme de solides et de liquides. La cellule infrarouge est étanche au gaz avec un volume d'environ 25 cm^3 . Une faible quantité d'échantillon (environ 200 μg) est déposée sur un filament en platine afin d'optimiser le transfert de chaleur. La masse déposée n'est pas précise, mais ce n'est pas

important puisque l'exploitation des résultats se fait en fraction molaire. Ce filament peut rapidement chauffer avec une rampe de 2000 °C.s^{-1} pour atteindre la température désirée. En prenant en compte les limitations de transfert de chaleur, la valeur est estimée à 800 °C.s^{-1} . Le scan infrarouge se fait au niveau de la surface de l'échantillon afin d'analyser la phase gazeuse après fusion du composé. Il est possible de travailler sous une pression d'argon comprise entre 0,01 MPa et 10 MPa. La durée de l'expérience va de 17 à 20 secondes. Les fractions molaires des espèces majoritaires (CO, CO₂, NO, NO₂, HCN, CH₂O, etc) sont données en fonction du temps. D'autres espèces (H₂, N₂, O₂, etc) potentiellement majoritaires ne sont pas mesurés. Dans la plupart des expériences, un plateau est rapidement atteint pour les différentes espèces. La fréquence de l'appareillage ne permet pas d'avoir une analyse précise des premières millisecondes. Les données sont disponibles pour plusieurs composés de notre étude que sont le TNT, le NTO, la NG, le PETN, le RDX, le HMX et le CL-20.

Pour les différents composés, les graphiques présentés montrent la performance des mécanismes cinétiques détaillés. Les points représentent les données expérimentales. Les résultats de modélisation sont représentés par des traits pleins (espèces identifiées expérimentalement). Seules les espèces ayant une fraction supérieure à 1% sont présentées.

Les espèces étudiées sont complexes et les mécanismes ne sont évidemment pas aboutis. Certaines incohérences expérimentales sont aussi relevées. Il est impossible de coller avec précision à l'expérience, le but est d'obtenir des tendances et des proportions correctes pour les principaux intermédiaires.

4.2.1. le RDX et le HMX

La performance de deux mécanismes de la littérature est testée pour le RDX et le HMX (Chakraborty, Muller et al. 2000; Chakraborty, Muller et al. 2001; Chakraborty, Muller et al. 2001; Beckstead, Puduppakkam et al. 2007). Les composés ayant des structures similaires, les résultats expérimentaux sont proches et les résultats permettent de tirer les mêmes conclusions. Les composés sont fortement dilués dans l'argon ($X_{\text{RDX}}=0,0373\%$ et $X_{\text{HMX}}=0,1398\%$). Les figures 49 à 52 donnent les résultats de modélisation pour les mécanismes de Beckstead et al. et Chakraborty et al. :

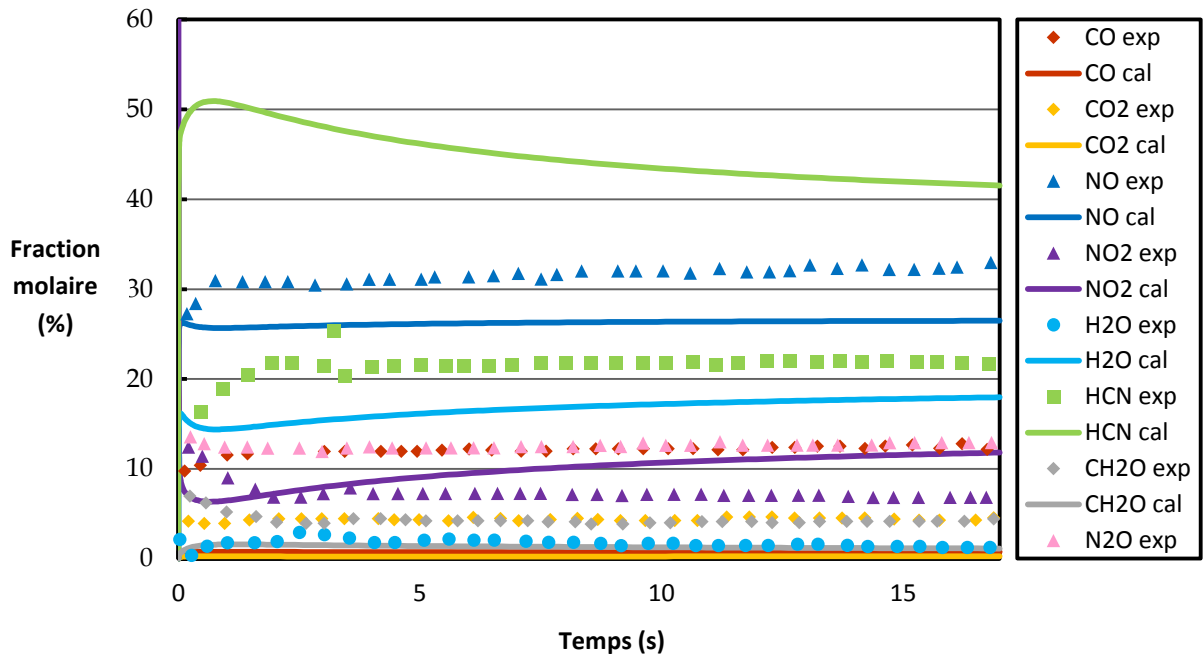


Figure 49 : Modélisation de la pyrolyse du RDX dans l'argon à 350 °C pour une pression de 0,5 MPa avec le mécanisme de Beckstead et al.

Symboles : données expérimentales

Traits pleins : profils issus du modèle pour des espèces identifiées expérimentalement

Hypothèses de calcul : adiabatique à volume constant

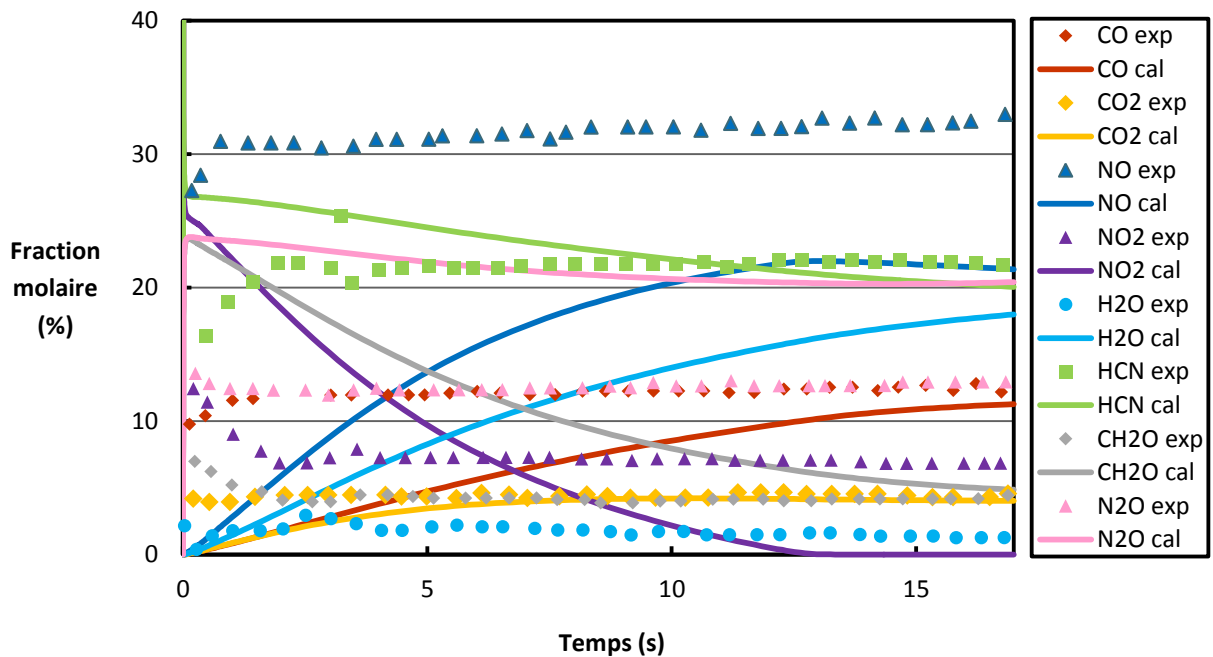


Figure 50 : Modélisation de la pyrolyse du RDX dans l'argon à 350 °C pour une pression de 0,5 MPa avec le mécanisme de Chakraborty et al.

Symboles : données expérimentales

Traits pleins : profils issus du modèle pour des espèces identifiées expérimentalement

Hypothèses de calcul : adiabatique à volume constant

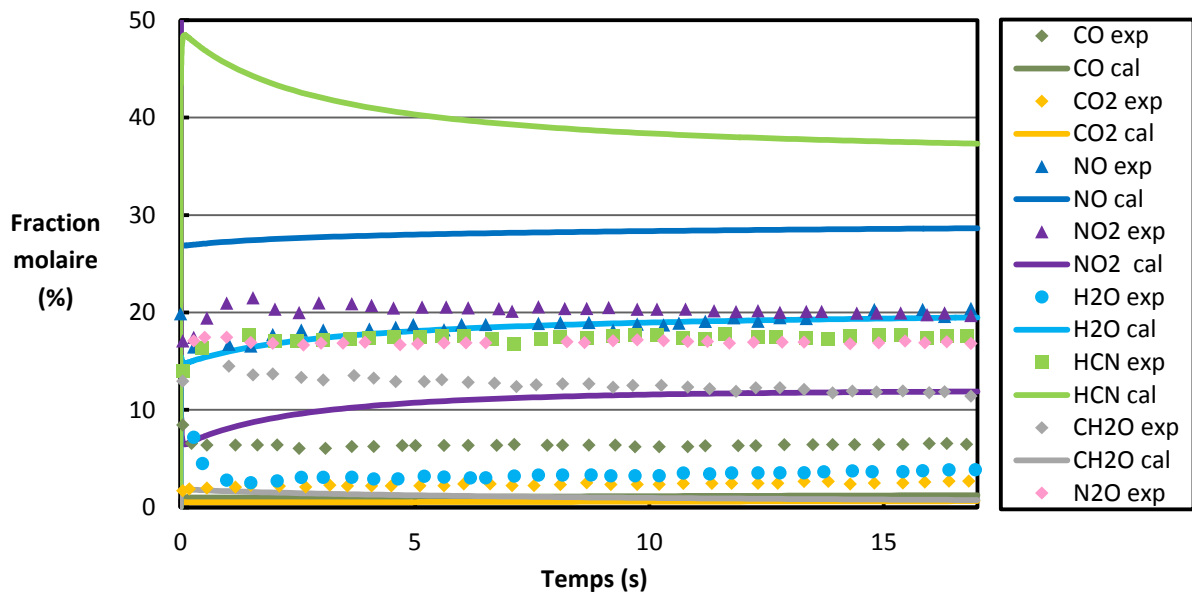


Figure 51 : Modélisation de la pyrolyse du HMX dans l'argon à 350 °C pour une pression de 0,1 MPa avec le mécanisme de Beckstead et al.

Symboles : données expérimentales

Traits pleins : profils issus du modèle pour des espèces identifiées expérimentalement

Hypothèses de calcul : adiabatique à volume constant

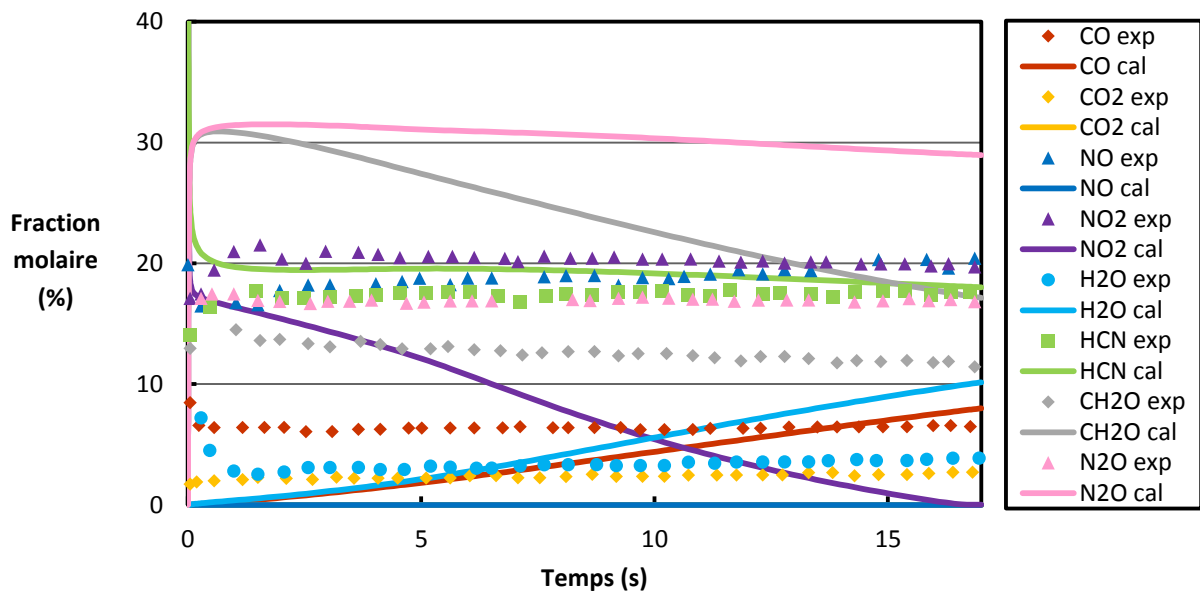


Figure 52 : Modélisation de la pyrolyse du HMX dans l'argon à 350 °C pour une pression de 0,1 MPa avec le mécanisme de Chakraborty et al.

Symboles : données expérimentales

Traits pleins : profils issus du modèle pour des espèces identifiées expérimentalement

Hypothèses de calcul : adiabatique à volume constant

Même si les fractions ne sont pas optimales quantitativement, le mécanisme de Beckstead et al. donne de bonnes tendances par rapport à celui de Chakraborty et al. pour lequel la formation de certaines espèces se fait trop lentement pendant que d'autres se forment instantanément puis disparaissent.

Quantitativement, le mécanisme de Beckstead reproduit bien les fractions de NO et de NO₂. La quantité de HCN est trop importante, ce qui explique les trop faibles quantités des autres espèces carbonées que sont le CO, CO₂ et le CH₂O. Le N₂O n'est pas présent. La quantité d'eau formée est trop grande.

Pour le mécanisme de Chakraborty, une grande quantité de MNH (CH₂-NH-NO₂) se forme et se décompose très lentement et de ce fait l'accord entre expériences et modèle n'est pas bon. Après les 17 secondes d'expérience, les fractions de HCN, de CO, de CO₂ et de CH₂O sont correctes alors que celles d'eau, de NO et de NO₂ sont mal modélisées.

Pour finir, une bonne reproduction de la vitesse de formation des espèces intermédiaires est primordiale pour l'étude des délais d'auto-inflammation. Le mécanisme de Chakraborty et al. échoue sur ce point quand celui de Beckstead et son équipe est satisfaisant. Les fractions des espèces importantes vis-à-vis des EMs comme le NO, le NO₂ ou encore le HCN sont aussi mieux modélisées. C'est pour cela que le mécanisme de Beckstead sera utilisé pour la suite de l'étude et dans les autres mécanismes élaborés (NG, PETN, NTO, FOX-7 et CL-20).

4.2.2. le TNT

Le mécanisme du TNT de Westbrook et al. a été conçu pour modéliser la formation de suies.

L'expérience pour le TNT est faite à 500 °C pour une pression de 2,1 MPa et une fraction $X_{\text{TNT}}=0,0108\%$. La modélisation avec le mécanisme de Westbrook et al. n'est pas concluante dans ces conditions. 13% du TNT seulement est décomposé après 20 secondes. Les fractions des espèces intermédiaires sont donc très faibles.

Le TNT étant peu sensible, le fait que sa décomposition soit lente va dans le sens de l'hypothèse faite concernant le délai d'auto-inflammation. Mais l'écart avec l'expérience est trop important et des efforts complémentaires sont nécessaires pour étudier la décomposition thermique du TNT.

4.2.3. la NG

La pyrolyse de la NG diluée dans l'argon ($X_{NG}=0,0365\%$) a été effectuée à 350 °C pour une pression de 0,5 MPa. Les résultats obtenus avec le mécanisme proposé sont présentés sur la figure 53.

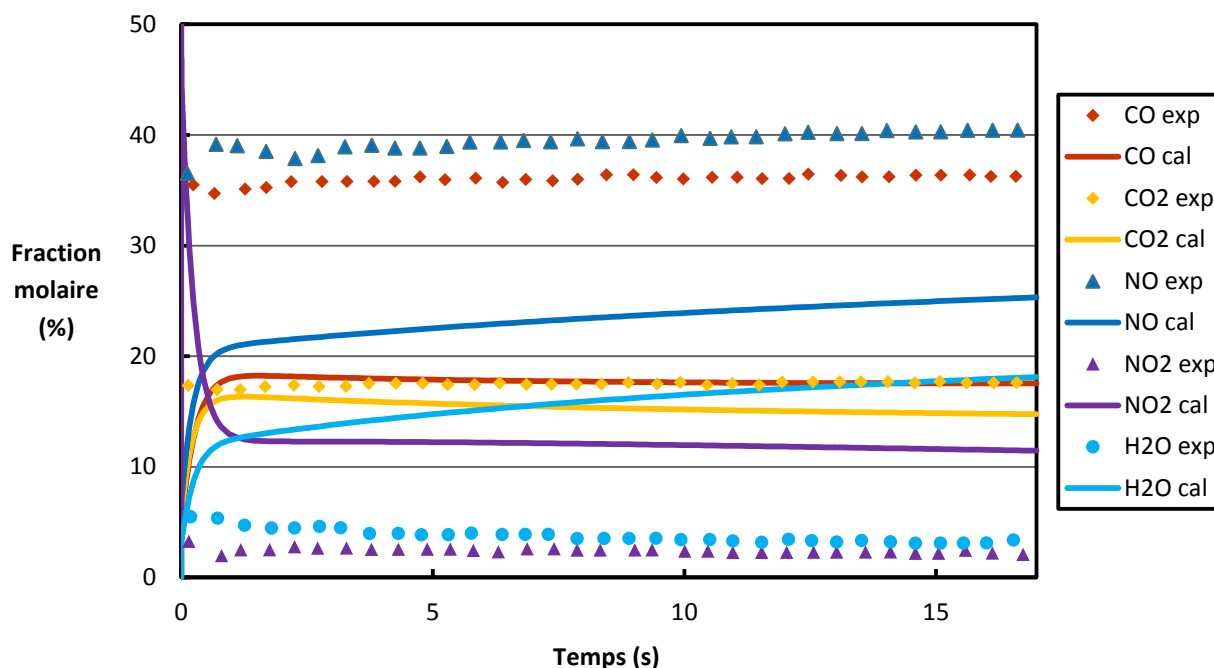


Figure 53 : Modélisation de la pyrolyse de la NG dans l'argon à 350 °C pour une pression de 0,5 MPa

Symboles : données expérimentales

Traits pleins : profils issus du modèle pour des espèces identifiées expérimentalement

Hypothèses de calcul : adiabatique à volume constant

La quantité d'eau modélisée est trop importante. Expérimentalement, on observe que le NO_2 formé disparaît quand dans le même temps du NO se forme. Cette tendance est retrouvée sauf que le NO_2 ne réagit pas suffisamment, ce qui engendre une formation de NO un peu faible. Les fractions de CO et de CO_2 sont basses par rapport à l'expérience. Le carbone est retrouvé par modélisation sous forme de CH_2O . Sa fraction expérimentale n'est pas tracée mais du CH_2O est mesuré en relativement faible quantité (<2%).

4.2.4. le PETN

La pyrolyse du PETN a été étudiée pour une fraction de $X_{PETN}=0,0263\%$ pour des température et pression de 350 °C et 0,5 MPa. Si l'on observe les résultats de modélisation sur la figure 54, les fractions mesurées expérimentalement sont bien reproduites, mis à part une quantité d'eau trop importante. Néanmoins, d'autres espèces sont retrouvées par modélisation en quantités non négligeable. Si l'on calcule les fractions de toutes les espèces du mécanisme,

une fraction de 5% de CH_2O est modélisée après 17 secondes contre 1,3% expérimentalement (non tracée). Ensuite, après les 17 secondes de test, 9% de HONO et 3% de NO_2 sont formés. Plus gênant, l'intermédiaire PETN3 est retrouvé avec une fraction de 5%. Au final, le mécanisme qui a été créé n'est pas performant à l'heure actuelle. Les énergies d'activation pour les réactions de décomposition (intermédiaires réactionnels formant les espèces légères du sous-mécanisme de Beackstead et al.) calculées avec la méthode de Senkan sont très élevées. Les voies de décomposition sont alors bloquées et les intermédiaires ne se décomposent pas. Il y a un besoin d'ajouter des réactions pour fragmenter les espèces. Le mécanisme créé est assez conséquent et comporte de nombreuses voies de décomposition. Il serait judicieux de cibler les voies principales.

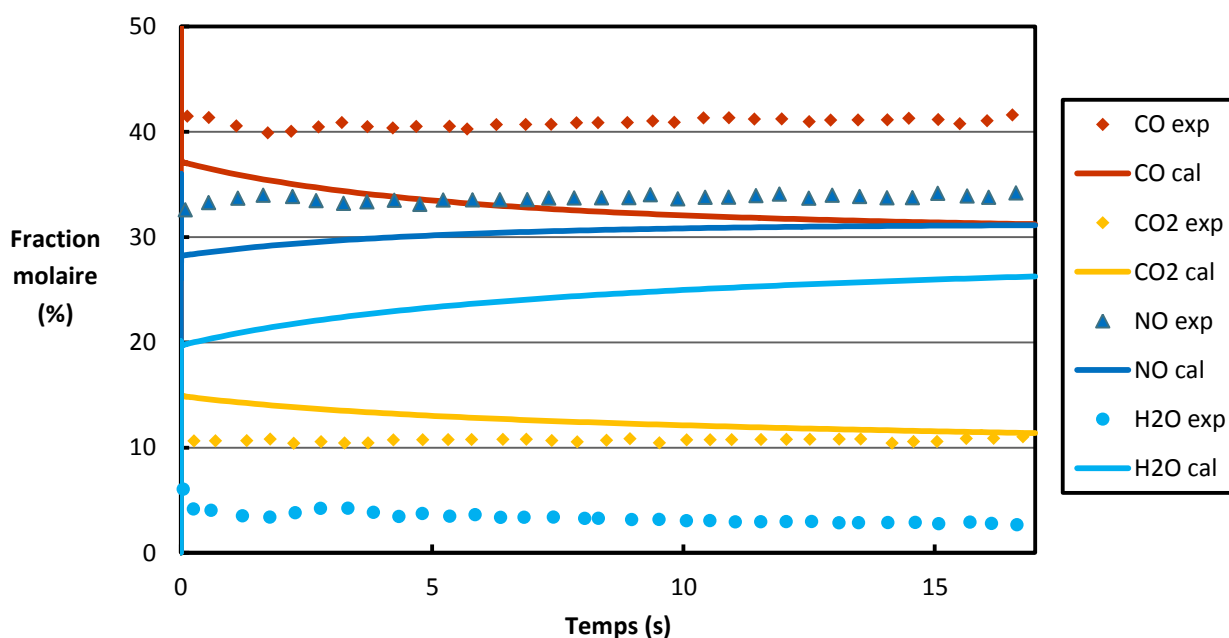


Figure 54 : Modélisation de la pyrolyse du PETN dans l'argon à 350 °C pour une pression de 0,1 MPa

Symboles : données expérimentales

Traits pleins : profils issus du modèle pour des espèces identifiées expérimentalement

Hypothèses de calcul : adiabatique à volume constant

4.2.5. le NTO

La pyrolyse du NTO a été réalisée à 500 °C et à une pression de 2,1 MPa. La fraction initiale de NTO est égale à $X_{\text{NTO}}=0,0188\%$.

Les résultats de modélisation ne sont globalement pas satisfaisants. Expérimentalement, des fractions importantes de CO et de CO_2 sont mesurées ce qui n'est pas cohérent avec les prévisions du modèle pour lequel le carbone est retrouvé majoritairement sous forme de HCN. La quantité de NO_2 mesurée est très faible alors que la quantité calculée

est trop importante. Néanmoins, il y a certainement d'autres intermédiaires azotés non mesurés expérimentalement dans le milieu puisque que l'azote a été identifié et mesuré seulement sous forme de NO_2 et HCN. La validation du mécanisme cinétique détaillé du NTO n'est pas satisfaisante en l'état.

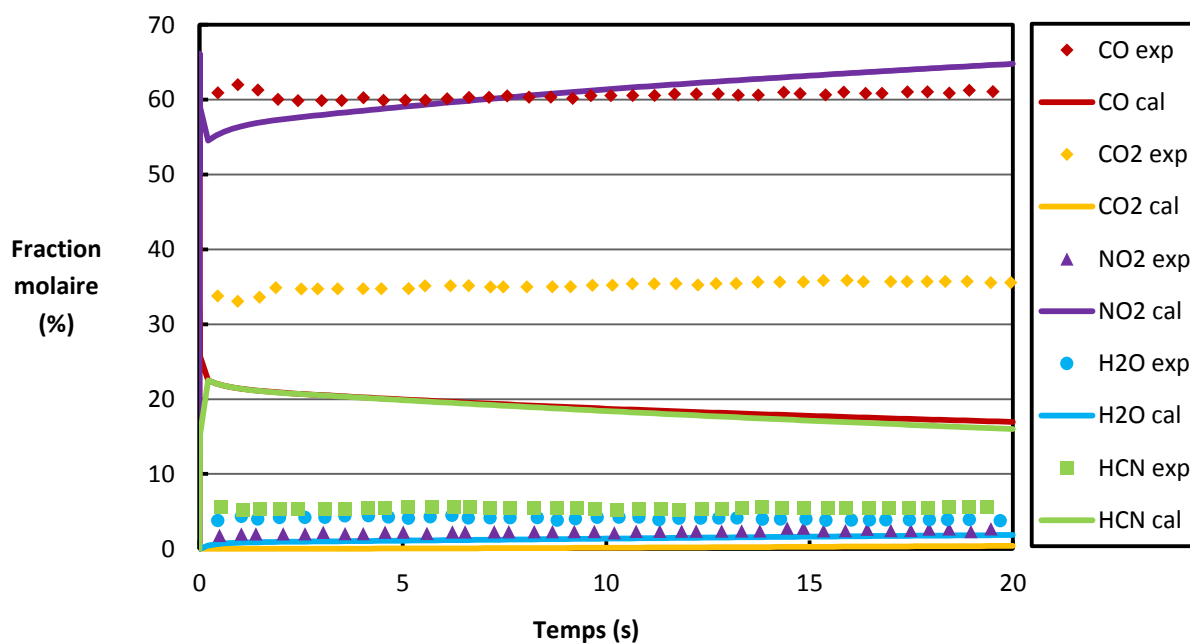


Figure 55 : Modélisation de la pyrolyse du NTO dans l'argon à 500 °C pour une pression de 2.1 MPa

Symboles : données expérimentales

Traits pleins : profils issus du modèle pour des espèces identifiées expérimentalement

Hypothèses de calcul : adiabatique à volume constant

4.2.6. le CL-20

La pyrolyse du CL-20 est étudiée à 330 °C à une pression d'1 atm pour une fraction molaire de $X_{\text{CL-20}}=0,0903\%$. Les résultats de la modélisation sont donnés sur la figure 56 :

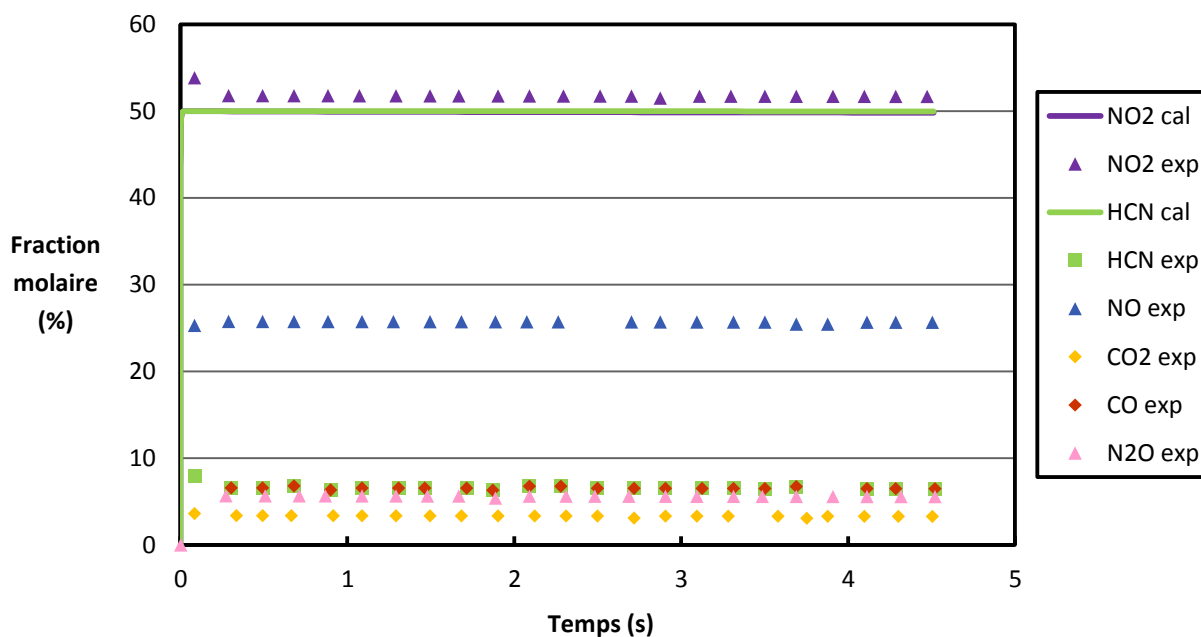


Figure 56 : Modélisation de la pyrolyse du CL-20 dans l'argon à 330 °C pour une pression de 1 atm

Symboles : données expérimentales

Traits pleins : profils issus du modèle pour des espèces identifiées expérimentalement

Hypothèses de calcul : adiabatique à volume constant

Ainsi qu'évoqué dans la partie précédente, c'est le mécanisme qui a été le moins travaillé. Et cela se remarque sur les résultats de modélisation. Seuls du HCN et du NO₂ se forment dans des proportions similaires (50/50). La fraction de NO₂ est bien reproduite, cela confirme l'hypothèse que les 6 groupements nitrés sont éliminés avant rupture de la « cage ». En revanche, la décomposition de la « cage » est mal reproduite. Les réactions en question sont des fragmentations rapides en plusieurs HCN. Expérimentalement, du HCN est observé seulement au début puis il disparaît rapidement. On retrouve ensuite des espèces comme CO et CO₂, NO et N₂O.

Le mécanisme proposé ici nécessite des études supplémentaires, notamment pour comprendre la décomposition de la « cage ».

Pour conclure, les résultats de modélisation montrent qu'il est à l'heure actuelle difficile de valider de manière pleine et entière les mécanismes cinétiques de cette étude. La raison première est le manque de données expérimentales de qualité. La seconde raison est que le développement de mécanismes pour les EMs n'a pas été jusqu'ici une priorité dans la recherche mais cet état de fait n'est qu'apparent et est probablement lié à la nature « militaire » et/ou « confidentielle » de ces substances et certains des travaux entrepris dans ce domaine n'ont jamais été ou/et ne seront jamais publiés. Peu d'informations sont disponibles,

les mécanismes élaborés sont inédits et nécessitent d'être travaillés plus avant tant au niveau des estimations des constantes de vitesses que sur les voies réactionnelles envisagées.

5. Lien entre sensibilité à l'impact et délais d'auto-inflammation

Dans la section 1. de ce chapitre, il a été avancé qu'un lien entre la sensibilité et le délai d'auto-inflammation est probable. Un stimulus apporte une quantité d'énergie au matériau qui va se décomposer si l'énergie transférée est suffisante pour initier la décomposition. Bien entendu il se peut que le transfert se fasse de manière différente d'un matériau l'autre. Cependant, surtout dans le cas de l'impact, il est difficilement imaginable que l'insensibilité d'un EM soit due à un mauvais voire très mauvais transfert d'énergie mécanique et l'hypothèse que le transfert se fasse totalement ou quasi-totalement sous forme d'une augmentation de température est raisonnable auquel cas le matériau passe en un temps très court de l'état solide à température ambiante à l'état gazeux à haute température, en passant éventuellement par divers états cristallins et l'état liquide. Le fait que le matériau réagisse de manière intense ou pas est alors à relier à une température, une pression et à la réaction chimique et au temps que le matériau met à réagir entre le moment où il a été soumis à la sollicitation et le moment où il réagit effectivement, autrement dit au délai d'auto-inflammation.

Cette section est consacrée à l'étude de ce lien potentiel en considérant la sensibilité à l'impact pour laquelle il est probablement le plus significatif. L'approche est de calculer les délais d'auto-inflammation à l'aide des mécanismes cinétiques détaillés en phase gazeuse afin d'établir une classification des EMs. Ainsi, l'hypothèse de départ pourra être avérée ou infirmée selon que cette classification coïncide ou pas avec celle des valeurs de $h_{50\%}$ expérimentales de sensibilité à l'impact.

Dans la section précédente, il a été vu qu'à l'heure actuelle, il n'est pas aisé de valider les mécanismes cinétiques détaillés. Les difficultés rencontrées vont se répercuter sur les résultats de cette section.

La première étape est de définir les conditions initiales permettant de reproduire le test du mouton de choc de sensibilité à l'impact. Mohan et Field ont mesuré l'évolution de la pression en fonction du temps lors d'un impact sur de l'hexanitrobenzène (HNB) (Mohan and Field 1984). La hauteur de chute est fixée à 1 mètre pour un mouton de choc de masse égale à 5,5 kg. Un échantillon de 25 mg de HNB est utilisé. La masse et la surface de contact du

mouton de choc sont suffisamment élevées pour considérer que l'énergie de l'impact est totalement fournie au matériau. Cette évolution de pression en fonction du temps est reportée sur la figure 57 et le phénomène a été enregistré par une caméra rapide à la fréquence d'une image toutes les 7 microsecondes.

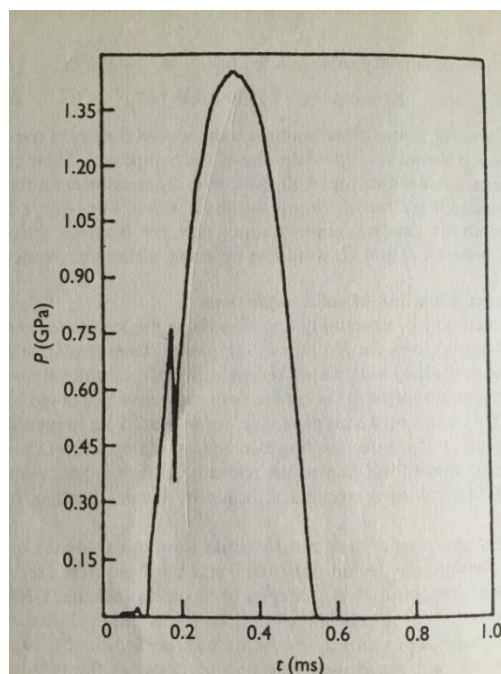


Figure 57 : Evolution de la pression en fonction du temps lors de l'impact d'un mouton de choc d'une hauteur initiale de 1 mètre sur un échantillon de 25 mg de HNS (Mohan and Field 1984)

L'analyse des deux enregistrements permet de comprendre les phénomènes mis en jeu pendant un test de sensibilité à l'impact. Les photographies enregistrées montrent qu'après 400 microsecondes le matériau est passé à l'état liquide et que la couche liquide a une épaisseur plus importante que la couche initiale solide. Ce gonflement est dû à la formation de gaz dans le matériau qui se forment 10 microsecondes après le passage à l'état liquide. Les capteurs de pression indiquent que, juste après l'impact, la pression atteint environ 750 MPa soit 7,5 kbar suivie d'une brusque chute due au passage à l'état liquide du matériau puis d'une augmentation jusqu'à environ 14 kbar du fait de la réaction chimique. L'inflammation survient probablement en phase gazeuse et dans ses premiers instants conduit à la vaporisation de la totalité du matériau liquide. Au global l'hypothèse faite est que la phase gazeuse est constituée du monomère du matériau. Il n'est pas exclu qu'en réalité la phase gazeuse soit constituée totalement ou partiellement par des gaz issus de réactions en phase liquide. On se place dans le cas d'un système dans lequel se trouve l'échantillon pur de EM, sa fraction molaire est donc fixée à 1. Les conditions de pression et de température ainsi que le temps de simulation doivent être renseignés dans le fichier d'entrée de SENKIN, le code du package

CHEMKIN qui est mis en œuvre ici pour calculer les délais d'auto-inflammation. On considèrera un système adiabatique à volume constant. Le temps de séjour numérique doit être tel qu'il doit être suffisamment long pour observer le délai d'auto-inflammation. D'après la figure 57 la pression initiale à considérer est élevée et peut être prise égale à 760 MPa soit 7,6 kbar. La température n'est pas mesurée. On peut suggérer que l'impact élève la température du milieu de quelques centaines de kelvin. Les calculs seront effectués pour des températures allant de 500 K à 1000 K pour tous les composés étudiés.

Des calculs ont été effectués avec les mécanismes des 9 composés étudiés. Pour le PETN, le FOX-7 et le CL-20, aucun résultat n'a pu être obtenu. Ces conditions initiales sont très différentes de celles utilisées pour la validation et les mécanismes ne traduisent pas la réactivité attendue. Les travaux entrepris sur ces mécanismes proposés pour la première fois demanderont encore un temps conséquent avant que leur pouvoir prédictif soit tangible. Pour les 5 autres composés, le délai d'auto-inflammation a été numériquement défini comme le temps correspondant à l'élévation soudaine de la température engendrée par la décomposition du EM. La figure 58 illustre la définition du délai d'auto-inflammation numérique.

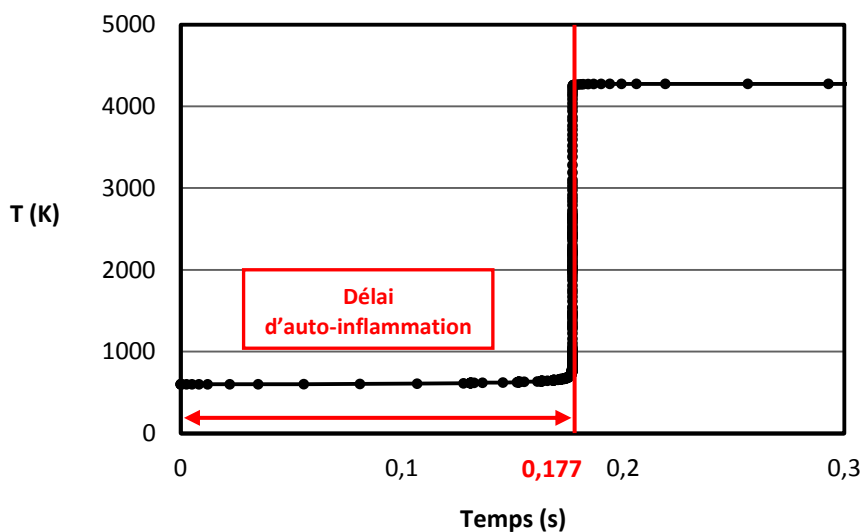


Figure 58 : Détermination du délai d'auto-inflammation du TNAZ à T= 600K et P= 760 MPa

Pour tous les EM les profils $T=f(t)$ sont similaires. Le tableau 35 présente les résultats de délais d'auto-inflammation numériques obtenus pour la NG, le RDX, le HMX, le TNAZ, le NTO et le TNT pour des simulations lancées sur 20 secondes. Au-delà, on considère qu'il n'y a pas de décomposition. Les EMs sont classés ici du plus sensible au moins sensible conformément aux données du tableau 35. La sensibilité à l'impact du TNAZ est prise dans l'étude de Jadhav et al. et est égale à 47 cm (Jadhav, Talawar et al. 2006).

Température (K)	500	600	700	800	900	1000
NG ($h_{50\%}=20\text{cm}$)	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$
RDX ($h_{50\%}=28\text{cm}$)	Pas de décomposition	Pas de décomposition	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
HMX ($h_{50\%}=32\text{cm}$)	Pas de décomposition	Pas de décomposition	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
TNAZ ($h_{50\%}=47\text{cm}$)	Pas de décomposition	$1,77 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
TNT ($h_{50\%}=98\text{cm}$)	Pas de décomposition	Pas de décomposition	Pas de décomposition	Pas de décomposition	$7,1 \cdot 10^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$
NTO ($h_{50\%}=\text{cm}$)	Pas de décomposition	Pas de décomposition	Pas de décomposition	Pas de décomposition	7,66	$5,7 \cdot 10^{-1}$

Tableau 35 : Délais d’auto-inflammation exprimés en seconde pour la NG, le RDX, le HMX, le TNAZ, le NTO et le TNT à une pression de 760 MPa pour des températures de 500 K à 1000 K pour une simulation sur 20 secondes

Hypothèses du calcul : adiabatique à pression constante

Le délai d’auto-inflammation est tracé en fonction de l’inverse de la température pour la NG, le RDX, le HMX, le TNAZ, le NTO et le TNT sur la figure 59. La pression d’étude est de 760 MPa.

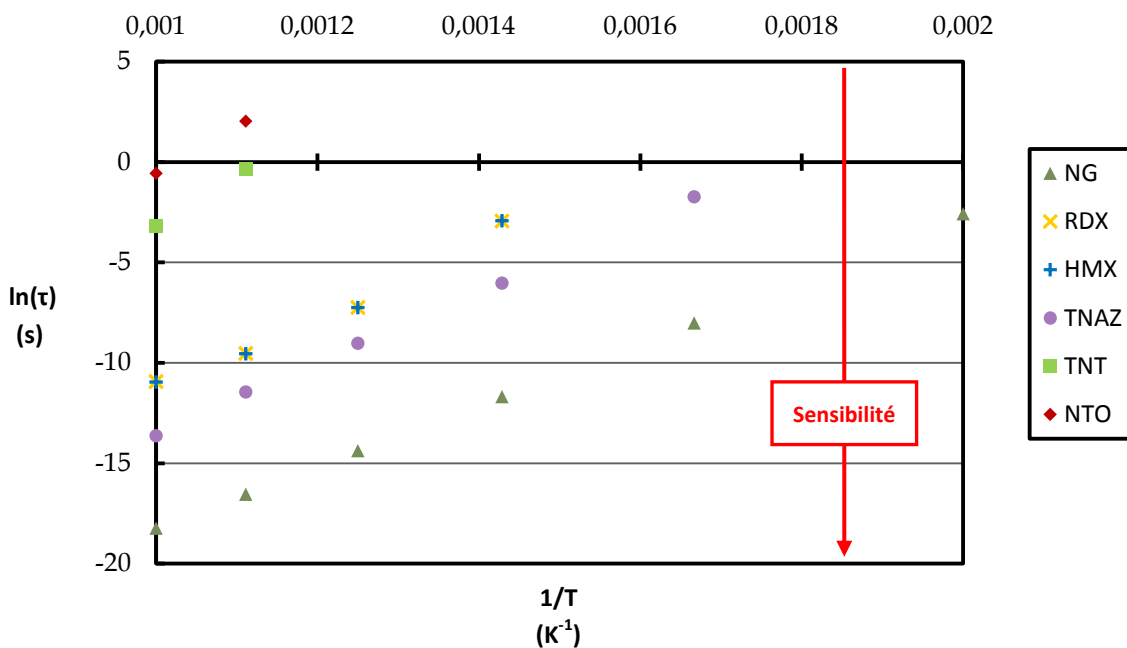


Figure 59 : Logarithme népérien du délai d’auto-inflammation en fonction de l’inverse de la température pour la NG, le RDX, le HMX, le TNAZ, le TNT et le NTO. La pression initiale est de 760 MPa.

La NG a la sensibilité la plus élevée et les délais les plus courts pour chaque température, ce qui tend à confirmer la validité de l’hypothèse faite.

Les décompositions du TNT et du NTO sont seulement observées à partir de 800 K pour la pression étudiée (760 MPa ou 7,6 kbar) avec des délais d’auto-inflammation assez

longs. Leur décompositions devraient s'initier à des températures plus basses. On a vu dans la section précédente que la décomposition du TNT était anormalement longue.

Les délais calculés pour le RDX et le HMX sont très proches. RDX et HMX ont des sensibilités très proches et les délais sont déterminés à l'aide du mécanisme de Beckstead qui comprend ces deux composés.

En revanche, le TNAZ a des délais plus courts que le RDX et le HMX qui sont pourtant plus sensibles, ce qui va à l'encontre de l'hypothèse formulée. Les résultats sont positifs vis-à-vis du but de l'étude sans pour autant affirmer le lien entre la sensibilité et le délai d'auto-inflammation. Toute l'étude repose sur l'utilisation de mécanismes cinétiques détaillés qui doivent être correctement validés, ce qui n'est pas le cas à l'heure actuelle, pour pouvoir être extrapolés aux conditions de température et de pression intéressantes ici. Cependant, on note une grande cohérence.

CONCLUSION

À la suite de la seconde guerre mondiale, les EMs ont connu un essor considérable pour la défense, le spatial, l'aéronautique, la sécurité automobile et l'industrie. SAFRAN Herakles est un des leaders mondiaux des moteurs à propergol solide pour lanceurs spatiaux et missiles. La maîtrise de la chaîne de production de la propulsion solide est réalisée depuis la molécule jusqu'au moteur. Depuis leurs début, les EMs ont présenté un danger potentiel pour ceux qui avaient la charge de les élaborer et de les utiliser. Le souci permanent de la sécurité est devenu une exigence dans le domaine. Il se caractérise par la confection de EMs peu sensibles et la mise en place de dispositifs de déconfinement qui atténuent fortement les effets sur l'environnement humain et matériel d'un fonctionnement non désiré.

La recherche de nouvelles molécules consiste à résoudre au moins deux objectifs contradictoires que sont l'accroissement de la performance, la limitation de la sensibilité et le respect de l'environnement. Après synthèse des composés, divers tests expérimentaux sont réalisés afin de voir si ces objectifs sont atteints et de conclure sur l'intérêt de la molécule. Les méthodes prédictives, appuyées par un accroissement continu de la puissance des ordinateurs, apportent un certain nombre d'avantages pour l'étude des EMs au vu des risques et des coûts liés à leurs manipulation, un gain de temps, ou encore la prise en compte d'une gamme plus étendue de composés. L'estimation de la sensibilité de EMs soumis à divers stimuli est essentielle pour effectuer une première sélection en soumettant les molécules ciblées aux méthodes prédictives.

L'étude de la sensibilité a été largement abordée durant ces dernières décennies et les modèles proposés sont basés sur des théories, méthodes et concepts différents. Or, aucun n'a été correctement établi et validé pour une grande variété de molécules. Les études antérieures ont souligné l'importance d'opter pour un modèle hybride impliquant des propriétés diverses. Les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques, ainsi que les propriétés liées aux potentiels électrostatiques ont fourni des résultats prometteurs par le passé. Des méthodes prédictives ont été utilisées pour calculer ces propriétés. Une méthode théorique développée pour les EMs a été retenue pour estimer les propriétés thermodynamiques et les propriétés liées aux potentiels électrostatiques. Les propriétés physico-chimiques ont été déterminées à l'aide d'une méthode d'additivité de groupements. Une base de données conséquente comportant environ 350 composés a été établie.

Des corrélations ont été établies pour les sensibilités à l'impact, à une onde de choc, à une décharge électrostatique, au stress thermique et à la friction. Quelque soit le stimuli, il fournit au EM une quantité d'énergie qui peut initier la décomposition. Il n'est alors pas étonnant de retrouver des propriétés similaires dans les différentes relations. Les paramètres typiques des EMs comme la balance en oxygène ou le nombre de groupements nitrés sont souvent présents dans les relations. Ensuite les propriétés relatives aux changements d'états, comme la température de fusion, sont largement impliquées. Et enfin, le paramètre de balance et la variabilité totale du potentiel électrostatique sont quasiment présents dans toutes les relations. Les résultats obtenus à l'aide des corrélations sont globalement satisfaisants au vu des limitations actuelles sur le sujet. Il y a un besoin considérable de données expérimentales, que ce soit pour compléter certaines bases de données ou en renouveler d'autres. Il est nécessaire de remettre à jour les protocoles expérimentaux en maîtrisant la qualité du produit et les conditions expérimentales afin de porter attention à des paramètres importants, comme par l'exemple l'état cristallin de l'échantillon. De plus, des méthodes de calculs de propriétés doivent être développées spécifiquement pour les EMs. La méthode théorique utilisée a été établie pour l'étude de EMs et les incertitudes sur les calculs sont satisfaisantes. En revanche, on a pu voir que le calcul de propriétés physico-chimiques génère des erreurs importantes, notamment sur les températures de changements d'états. Ces incertitudes prises en compte dans les corrélations donnent de larges gammes d'erreurs sur les sensibilités calculées qui ne sont pas acceptables.

Les modèles cinétiques détaillés tendent à remplacer les approches simples et globales. Ils permettent le calcul de caractéristiques liées à la vitesse de la combustion, à l'onde de combustion incluant les variations de températures et de concentrations des espèces. Il est ainsi possible d'optimiser la combustion et de gérer les aspects sécurité. Le délai d'auto-inflammation est calculable à l'aide de ces mécanismes et pourrait être lié à la sensibilité. On peut penser qu'un délai trop long est une des causes de l'insensibilité. La vérification de cette hypothèse repose alors sur l'utilisation de mécanismes cinétiques détaillés de EMs de sensibilités variés. Un résultat significatif serait d'obtenir une classification cohérente des délais d'auto-inflammation et des valeurs de sensibilité.

À l'heure actuelle, très peu de mécanismes ont été développés pour les EMs. Après analyses des études antérieures, le choix a été de retenir 9 composés à étudier. Si certains mécanismes sont disponibles dans la littérature (RDX, HMX, TNT et TNAZ), les autres doivent être établis (NG, PETN, FOX-7, NTO et CL-20). Un mécanisme cinétique détaillé

pour l'étude en phase gazeuse de la décomposition du EM nécessite des données thermodynamiques et des données cinétiques. Les premières ont été calculées par une méthode théorique. Les secondes nécessitent d'écrire les séries de réactions de décomposition des composés et d'estimer les constantes de vitesses des réactions correspondantes, ce qui a été réalisé à l'aide d'une méthode simple qui requiert la plupart du temps seulement l'enthalpie standard de réaction à 298 K. La validation de mécanismes cinétiques détaillés est primordiale pour s'assurer de leurs qualités prédictives et s'appuie sur des données expérimentales. Le développement de tels mécanismes n'a pas fait l'objet d'études exhaustives par le passé. Les quelques données expérimentales récoltées dans la littérature ne sont pas représentatives de notre étude. Il est alors difficile de valider les 9 mécanismes cinétiques détaillés de cette étude. Globalement, les résultats de validation ne sont pas convainquants. Ce manque de données ne permet pas de tirer de conclusions négatives sur la qualité prédictive des mécanismes.

L'utilisation des mécanismes cinétiques détaillés pour le calcul des délais d'auto-inflammation a été faite dans le cadre de la sensibilité à l'impact. Des calculs ont été réalisés à une pression de 760 MPa pour une gamme de température allant de 500 K à 1000 K. Ces conditions de haute température et de haute pression sont assez différentes de celles utilisées pour la validation des mécanismes. De ce fait, seuls les délais pour 6 molécules ont été obtenus. Parmi ces composés, la NG qui a la sensibilité la plus élevée a bien les délais les plus courts alors que le plus insensible (le NTO) a les délais les plus longs. Le RDX et le HMX de sensibilités proches ont les mêmes délais. En revanche le TNAZ a des délais plus courts que les deux composés cités précédemment alors qu'il est moins sensible. Les délais calculés du TNT sont bien plus courts que ceux du NTO et plus longs que ceux des autres composés. Les résultats obtenus sont positifs vis-à-vis de l'hypothèse formulée mais demandent à être confirmés.

Ce travail est un début plus qu'une fin puisque la construction et la validation de ces mécanismes demandent un travail considérable. Néanmoins, les mécanismes cinétiques détaillés établis pourront servir de base pour des études ultérieures. Les travaux à entreprendre pour les améliorer sont multiples mais sont d'un intérêt relatif sans données expérimentales de qualité. Des dispositifs reproduisant la décomposition à haute température et haute pression de EMs doivent être mis en place, avec la mesure de la concentration des intermédiaires réactionnels et des radicaux importants de la décomposition lors des premières millisecondes de l'expérience. En ce qui concerne les améliorations à faire sur les mécanismes, la majorité

du travail concerne les données cinétiques. Les voies réactionnelles importantes dans les conditions de la décomposition doivent être ciblées à l'aide d'analyses de sensibilité et de calculs de taux de production. Ceci permettra de modifier de manière rationnelle certaines réactions afin d'obtenir des sous-mécanismes de EMs performants. Les constantes de vitesse des réactions correspondantes devront aussi être discutées à l'aide de travaux expérimentaux et numériques pour valider au mieux les mécanismes. Avec une validation satisfaisante des mécanismes cinétiques détaillés, le lien potentiel entre la sensibilité et les délais d'auto-inflammation pourra être vérifié plus avant.

En première approximation, à moins que cela ne soit l'effet du hasard, ce qui est fort peu probable, la plus sensible et la moins sensible des substances se caractérisent par un délai d'auto-inflammation numérique le plus court et le plus long, respectivement. L'approche présentée ici, entièrement nouvelle, est donc potentiellement du plus haut intérêt même si elle se trouve aujourd'hui balbutiante dans le domaine des matériaux énergétiques.

RÉFÉRENCES

- Afanas'ev, G. T. (1993). "Comparative characteristics of some experimental and computational methods for estimating impact sensitivity parameters of explosives." Propellants Explosives Pyrotechnics **18**: 309-316.
- Atalar, T., M. Jungova, et al. (2009). "A New View of Relationships of the N-N Bond Dissociation Energies of Cyclic Nitramines. Part II. Relationships with Impact Sensitivity." Journal of Energetic Materials **27**(3): 200-216.
- Badders, N. R., C. Wei, et al. (2006). "Predicting the Impact Sensitivities of Polynitro Compounds Using Quantum Chemical Descriptors." Journal of Energetic Materials **24**(1): 17-33.
- Bader, R. F., M. T. Carroll, et al. (1987). "Properties of atoms in molecules: atomic volumes." Journal of the American Chemical Society **109**(26): 7968-7979.
- Balzer, J. E., J. E. Field, et al. (2002). "High-speed photographic study of the drop-weight impact response of ultrafine and conventional PETN and RDX." Combustion and Flame **130**(4): 298-306.
- Baulch, D., C. Bowman, et al. (2005). "Evaluated kinetic data for combustion modeling: supplement II." Journal of Physical and Chemical Reference Data **34**(3): 757-1397.
- Becke, A. D. (1986). "Density functional calculations of molecular bond energies." The Journal of chemical physics **84**(8): 4524-4529.
- Becke, A. D. (1988). "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior." Physical review A **38**(6): 3098.
- Becke, A. D. (1993). "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange." The Journal of chemical physics **98**(7): 5648-5652.
- Beckstead, M. W., K. Puduppakkam, et al. (2007). "Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients." Progress in Energy and Combustion Science **33**(6): 497-551.
- Bellitto, V., M. Melnik, et al. (2010). "Predicting the shock sensitivity of cyclotrimethylene-trinitramine." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **102**(2): 557-562.
- Bellitto, V. J. and M. I. Melnik (2010). "Surface defects and their role in the shock sensitivity of cyclotrimethylene-trinitramine." Applied Surface Science **256**(11): 3478-3481.
- Belmas, R. and J. P. Plotard (1995). "Physical Origin of Hot-Spots in Pressed Explosive Compositions." Journal De Physique Iv **5**(C4): 61-87.
- Bénazet, S. (2004). Apport de la modélisation moléculaire aux matériaux énergétiques, Université Aix-Marseille 2.
- Bénazet, S., G. Jacob, et al. (2003). "Molecular Modeling in Crystal Engineering for Processing of Energetic Materials." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **28**(6): 287-295.
- Bénazet, S., G. Jacob, et al. (2009). "GenMolTM Supramolecular Descriptors Predicting Reliable Sensitivity of Energetic Compounds." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **34**(2): 120-135.
- Booth, R. S. (2014). Experimental and theoretical studies on the decomposition mechanisms of geminal dinitro energetic materials, THE UNIVERSITY OF CHICAGO.
- Booth, R. S. and L. J. Butler (2014). "Thermal decomposition pathways for 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene (FOX-7)." The Journal of chemical physics **141**(13): 134315.
- Born, M. and R. Oppenheimer (1927). "Zur Quantentheorie der Molekeln." Ann. Phys. **389**(20): 457-484.
- Boucekkine, G. (2007). "Méthodes de la chimie quantique." Techniques de l'ingénieur Fondamentaux en chimie.

- Boudouard, O. (1900). "Numerical laws of chemical equilibrium." Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences: 130-132.
- Burcat, A. (1984). Thermochemical data for combustion calculations. Combustion chemistry, Springer: 455-473.
- Cartwright, M. (2012). "Correlation of Structure and Sensitivity in Inorganic Azides III. A Mechanistic Interpretation of Impact Sensitivity Dependency on Non-bonded Nitrogen to Nitrogen Distance." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **37**(6): 639-646.
- Cartwright, M. and J. Wilkinson (2010). "Correlation of Structure and Sensitivity in Inorganic Azides I Effect of Non-Bonded Nitrogen Nitrogen Distances." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **35**(4): 326-332.
- Cartwright, M. and J. Wilkinson (2011). "Correlation of Structure and Sensitivity in Inorganic Azides II. Effect of Lattice Defects on Non Bonded Nitrogen to Nitrogen Distances." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **36**(6): 530-540.
- Catoire, L. and V. Naudet (2004). "A Unique Equation to Estimate Flash Points of Selected Pure Liquids Application to the Correction of Probably Erroneous Flash Point Values." Journal of Physical and Chemical Reference Data **33**(4): 1083-1111.
- Chakraborty, D., R. P. Muller, et al. (2001). "A detailed model for the decomposition of nitramines: RDX and HMX." Journal of computer-aided materials design **8**(2-3): 203-212.
- Chakraborty, D., R. P. Muller, et al. (2000). "The mechanism for unimolecular decomposition of RDX (1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine), an ab initio study." The Journal of Physical Chemistry A **104**(11): 2261-2272.
- Chakraborty, D., R. P. Muller, et al. (2001). "Mechanism for unimolecular decomposition of HMX (1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine), an ab initio study." The Journal of Physical Chemistry A **105**(8): 1302-1314.
- Chase, M. W. (1986). "JANAF thermochemical tables." JANAF thermochemical tables, by Chase, MW Washington, DC: American Chemical Society; New York: American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, c1986.. United States. National Bureau of Standards. 1.
- Cho, S. G., K. T. No, et al. (2005). "Optimization of neural networks architecture for impact sensitivity of energetic molecules." Bulletin of the Korean Chemical Society **26**(3): 399-408.
- Chovancova, M. and S. Zeman (2007). "Study of initiation reactivity of some plastic explosives by vacuum stability test and non-isothermal differential thermal analysis." Thermochimica Acta **460**(1-2): 67-76.
- Coffey, C. (1987). "The initiation of explosive crystals by shock or impact." Le Journal de Physique Colloques **48**(C4): C4-253-C254-263.
- Curtiss, L. A., K. Raghavachari, et al. (1997). "Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation." The Journal of chemical physics **106**(3): 1063-1079.
- Dienes, J. K., Q. H. Zuo, et al. (2006). "Impact initiation of explosives and propellants via statistical crack mechanics." Journal of the Mechanics and Physics of Solids **54**(6): 1237-1275.
- Dobratz, B. M. (1972). Properties of chemical explosives and explosive simulants, comp. and ed.; California Univ., Livermore (USA). Lawrence Livermore Lab.
- Dubovik, A. V. (1999). "Estimating impact breakup and initiation parameters of condensed explosives." Combustion, Explosion and Shock Waves **35**(2): 191-197.
- Dubovik, A. V. (1999). "Numerical simulation of the mechanical initiation of liquid explosive systems." Combustion, Explosion and Shock Waves **35**(3): 309-316.

- Dubovik, A. V. (2001). "Approximate Method for Calculating the Impact Sensitivity Indices of Solid Explosive Mixtures." Combustion, Explosion and Shock Waves **37**(1): 99-105.
- Dubovik, A. V. (2002). "Model of Impact Initiation of Composite Explosive Solid Systems." Combustion, Explosion and Shock Waves **38**(6): 714-722.
- Fayet, G., L. Joubert, et al. (2009). "On the use of descriptors arising from the conceptual density functional theory for the prediction of chemicals explosibility." Chemical Physics Letters **467**(4-6): 407-411.
- Fayet, G., P. Rotureau, et al. (2009). "On the prediction of thermal stability of nitroaromatic compounds using quantum chemical calculations." Journal of Hazardous Materials **171**(1-3): 845-850.
- Fayet, G., P. Rotureau, et al. (2010). "Predicting explosibility properties of chemicals from quantitative structure-property relationships." Process Safety Progress **29**(4): 359-371.
- Fayet, G., P. Rotureau, et al. (2010). "QSPR modeling of thermal stability of nitroaromatic compounds: DFT vs. AM1 calculated descriptors." Journal of Molecular Modeling **16**(4): 805-812.
- Fayet, G., P. Rotureau, et al. (2011). "Development of a QSPR model for predicting thermal stabilities of nitroaromatic compounds taking into account their decomposition mechanisms." Journal of Molecular Modeling **17**(10): 2443-2453.
- Fayet, G., P. Rotureau, et al. (2012). "Global and local quantitative structure-property relationship models to predict the impact sensitivity of nitro compounds." Process Safety Progress **31**(3): 291-303.
- Fermi, E. (1927). "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome." Rend. Accad. Naz. Lincei **6**(602-607): 32.
- Fock, V. (1930). "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems." Zeitschrift für Physik **61**(1-2): 126-148.
- Foltz, M. F. and L. R. Simpson (1999). LLNL small-scale static spark machine: static spark sensitivity test. Other Information: PBD: 23 Aug 1999: Medium: ED; Size: 598 Kilobytes pages.
- Fried, L. E., M. R. Manaa, et al. (2001). "Design and synthesis of energetic materials." Annual Review of Materials Research **31**: 291-321.
- Frisch, A., M. J. Frisch, et al. (2005). Gaussian 03 User's Reference Second Edition. Wallingford, CT Gaussian, Inc.
- Frisch, M. J., G. W. Trucks, et al. (2005). Gaussian 03, Revision D.01.
- Gardiner, W. C. (2000). Gas-phase combustion chemistry, Springer Science & Business Media.
- Garland, N. L. and S. W. McElvany (1998). "Ionization potentials of TNAZ and its decomposition products." Chemical Physics Letters **297**(1): 147-153.
- Gaussian 09, R. D., M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels,

- Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- Ge, S. H., X. L. Cheng, et al. (2007). "Energy transfer rates and impact sensitivities of two classes nitramine explosives molecules." Structural Chemistry **18**(6): 985-991.
- Ge, S. H., X. L. Cheng, et al. (2007). "Correlation between normal mode vibrations and impact sensitivities of some secondary explosives." Journal of Molecular Structure-Theochem **809**(1-3): 55-60.
- GFC (2004). Les mots de la combustion, Groupement Français de Combustion.
- Gindulyte, A., L. Massa, et al. (1999). "Proposed mechanism of 1, 1-diamino-dinitroethylene decomposition: a density functional theory study." The Journal of Physical Chemistry A **103**(50): 11045-11051.
- Gordon, S. and B. J. McBride (1971). Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks, and Chapman-Jouguet detonations, NASA. **NASA-SP-273**.
- Guthrie, J. P. (2001). "Heats of formation from DFT calculations: An examination of several parameterizations." The Journal of Physical Chemistry A **105**(40): 9196-9202.
- Gvishi, M. and A. Solomonovici (1989). "The Initiation Threshold Sensitivity of LX-15 Explosive as a function of its grain size." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **14**(5): 190-192.
- Hartree, D. R. (1928). "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods." Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **24**(01): 89-110.
- Haskins, P. J., M. D. Cook, et al. (2006). "Ab-Initio Prediction of Impact Sensitivity." AIP Conference Proceedings **845**(1): 527-530.
- Hasman, E., M. Gvishi, et al. (1987). "The Initiation Threshold Sensitivity of HNS Explosive as a Function of its Grain Size." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **12**(4): 130-132.
- Hemminger, W. and S. M. Sarge (1998). Chapter 1 Definitions, Nomenclature, Terms and Literature. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. E. B. Michael, Elsevier Science B.V. **Volume 1**: 1-73.
- Hiyoshi, R. I. and T. B. Brill (2002). "Thermal decomposition of energetic materials 83. Comparison of the pyrolysis of energetic materials in air versus argon." Propellants Explosives Pyrotechnics **27**(1): 23-30.
- Hohenberg, P. and W. Kohn (1964). "Inhomogeneous Electron Gas." Physical Review **136**(3B): B864-B871.
- Hossein Keshavarz, M., M. H. Moghadas, et al. (2009). "Relationship Between the Electrostatic Sensitivity of Nitramines and Their Molecular Structure." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **34**(2): 136-141.
- Hsu, P., G. Hust, et al. (2012). SAFETY AND SENSITIVITY OF NITROGLYCERINE (NG) MIXTURES, Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore, CA.
- Hukkerikar, A. S., B. Sarup, et al. (2012). "Group-contribution+(GC+) based estimation of properties of pure components: Improved property estimation and uncertainty analysis." Fluid Phase Equilibria **321**: 25-43.
- Isayev, O., L. Gorb, et al. (2008). "Ab initio molecular dynamics study on the initial chemical events in nitramines: thermal decomposition of CL-20." The Journal of Physical Chemistry B **112**(35): 11005-11013.
- Jacob, G. (2014). Développement, comportement et réactivité des polynitropyrazoles. La chimie au CEA/DAM.

- Jadhav, H., M. Talawar, et al. (2006). "Alternate method for synthesis of 1, 3, 3-trinitroazetidene (TNAZ): Next generation melt castable high energy material." Indian journal of chemical technology **13**(1): 41.
- Jun, Z., C. Xin-lu, et al. (2006). "Neural networks study on the correlation between impact sensitivity and molecular structures for nitramine explosives." Structural Chemistry **17**(5): 501-507.
- Kamlet, M. J. and H. G. Adolph (1979). "The relationship of Impact Sensitivity with Structure of Organic High Explosives. II. Polynitroaromatic explosives." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **4**(2): 30-34.
- Kamlet, M. J. and S. Jacobs (1968). "Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C-H-N-O explosives." The Journal of chemical physics **48**(1): 23-35.
- Keshavarz, M. H. (2007). "Prediction of impact sensitivity of nitroaliphatic, nitroaliphatic containing other functional groups and nitrate explosives." Journal of Hazardous Materials **148**(3): 648-652.
- Keshavarz, M. H. (2008). "Relationship between the electric spark sensitivity and detonation pressure." Indian Journal of Engineering and Materials Sciences **15**(3): 281-287.
- Keshavarz, M. H. (2008). "Theoretical prediction of electric spark sensitivity of nitroaromatic energetic compounds based on molecular structure." Journal of Hazardous Materials **153**(1-2): 201-206.
- Keshavarz, M. H. (2010). "Simple Relationship for Predicting Impact Sensitivity of Nitroaromatics, Nitramines, and Nitroaliphatics." Propellants Explosives Pyrotechnics **35**(2): 175-181.
- Keshavarz, M. H. (2013). "A new general correlation for predicting impact sensitivity of energetic compounds." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **38**(6): 754-760.
- Keshavarz, M. H., K. Ghani, et al. (2015). "A New Method for Predicting Heats of Decomposition of Nitroaromatics." Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **641**(10): 1818-1823.
- Keshavarz, M. H., M. Hayati, et al. (2015). "A New Method for Predicting the Friction Sensitivity of Nitramines." Central European Journal of Energetic Materials **12**(2): 215-227.
- Keshavarz, M. H. and M. Jaafari (2006). "Investigation of the various structure parameters for predicting impact sensitivity of energetic molecules via artificial neural network." Propellants Explosives Pyrotechnics **31**(3): 216-225.
- Keshavarz, M. H., H. Motamedoshariati, et al. (2014). "Prediction of sensitivity of energetic compounds with a new computer code." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **39**(1): 95-101.
- Keshavarz, M. H., H. Motamedoshariati, et al. (2007). "Prediction of shock sensitivity of explosives based on small-scale gap test." Journal of Hazardous Materials **145**(1-2): 109-112.
- Keshavarz, M. H. and H. R. Pouretedal (2005). "Simple empirical method for prediction of impact sensitivity of selected class of explosives." Journal of Hazardous Materials **124**(1-3): 27-33.
- Keshavarz, M. H., H. R. Pouretedal, et al. (2007). "Novel correlation for predicting impact sensitivity of nitroheterocyclic energetic molecules." Journal of Hazardous Materials **141**(3): 803-807.
- Keshavarz, M. H., H. R. Pouretedal, et al. (2009). "Relationship between thermal stability and molecular structure of polynitro arenes." Indian Journal of Engineering and Materials Sciences **16**(1): 61-64.

- Keshavarz, M. H., H. R. Pouretedal, et al. (2009). "Reliable prediction of electric spark sensitivity of nitramines: A general correlation with detonation pressure." Journal of Hazardous Materials **167**(1–3): 461-466.
- Keshavarz, M. H., H. R. Pouretedal, et al. (2008). "Predicting shock sensitivity of energetic compounds." Asian Journal of Chemistry **20**(2): 1025-1031.
- Keshavarz, M. H., Pouretedal, H. R., Semnani, A. (2008). "A simple way to predict electric spark sensitivity of nitramines." Indian Journal of Engineering and Materials Sciences **15**(6).
- Keshavarz, M. H., A. Zali, et al. (2009). "A simple approach for predicting impact sensitivity of polynitroheteroarenes." Journal of Hazardous Materials **166**(2–3): 1115-1119.
- Keshavarz, M. H., N. Zohari, et al. (2013). "Relationship between electric spark sensitivity and activation energy of the thermal decomposition of nitramines for safety measures in industrial processes." Journal of Loss Prevention in the Process Industries **26**(6): 1452-1456.
- Kim, C. K., S. G. Cho, et al. (2011). "QSPR Studies on Impact Sensitivities of High Energy Density Molecules." Bulletin of the Korean Chemical Society **32**(12): 4341-4346.
- Kim, C. K., K. A. Lee, et al. (2004). "Prediction of physicochemical properties of organic molecules using van der Waals surface electrostatic potentials." Journal of Computational Chemistry **25**(16): 2073-2079.
- Koch, E.-C. (2005). "Acid-Base Interactions in Energetic Materials: I. The Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) Principle—Insights to Reactivity and Sensitivity of Energetic Materials." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **30**(1): 5-16.
- Koci, J., V. Zeman, et al. (2001). "Electric Spark sensitivity of polynitro compounds : Part V. A Relationship between Electric Spark and Impact Sensitivities of Energetic Materials." Energetic Materials **9**(2): 60-65.
- Krishnan, R., J. S. Binkley, et al. (1980). "Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions." The Journal of chemical physics **72**(1): 650-654.
- Lai, W. P., P. Lian, et al. (2010). "New Correlations for Predicting Impact Sensitivities of Nitro Energetic Compounds." Journal of Energetic Materials **28**(1): 45-76.
- Lee, C., W. Yang, et al. (1988). "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density." Physical Review B **37**(2): 785.
- Li, J. (2010). "A quantitative relationship for the shock sensitivities of energetic compounds based on X–NO₂ (X= C, N, O) bond dissociation energy." Journal of Hazardous Materials **180**(1–3): 768-772.
- Li, J., H. Liu, et al. (2013). "Structure-Activity Relationship Analysis of the Thermal Stabilities of Nitroaromatic Compounds Following Different Decomposition Mechanisms." Molecular Informatics **32**(2): 193-202.
- Linstrom, P. J. and W. Mallard (2001). "NIST Chemistry webbook; NIST standard reference database No. 69."
- Liu, Y., F. Li, et al. (2014). "Thermal decomposition of FOX-7 studied by ab initio molecular dynamics simulations." Theoretical Chemistry Accounts **133**(10): 1-11.
- Marrero, J. and R. Gani (2001). "Group-contribution based estimation of pure component properties." Fluid Phase Equilibria **183**: 183-208.
- Mathieu, D. (2013). "Toward a Physically Based Quantitative Modeling of Impact Sensitivities." The Journal of Physical Chemistry A **117**(10): 2253-2259.
- Mathieu, D. and T. Alaïme (2014). "Predicting Impact Sensitivities of Nitro Compounds on the Basis of a Semi-empirical Rate Constant." The Journal of Physical Chemistry A **118**(41): 9720-9726.

- Mathieu, D. and T. Alaïme (2015). "Impact sensitivities of energetic materials: Exploring the limitations of a model based only on structural formulas." Journal of Molecular Graphics and Modelling **62**: 81-86.
- Mathieu, D. and S. Beaucamp (2004). "Matériaux énergétiques." Technique de l'ingénieur.
- McGrane, S. D., J. Barber, et al. (2005). "Anharmonic vibrational properties of explosives from temperature-dependent Raman." Journal of Physical Chemistry A **109**(44): 9919-9927.
- McQuarrie, D. A. and J. D. Simon (1999). Molecular thermodynamics, University Science Books Sausalito, CA.
- Melius, C. (1995). "Thermochemistry and reaction mechanisms of nitromethane ignition." Le Journal de Physique IV **5**(C4): C4-535-C534-548.
- Melius, C. F. (1990). Thermochemical modeling: I. Application to decomposition of energetic materials. Chemistry and physics of energetic materials, Springer: 21-49.
- Melius, C. F. (1990). Thermochemical modeling: II. Application to ignition and combustion of energetic materials. Chemistry and Physics of Energetic Materials, Springer: 51-78.
- Mellor, M., D. R. Stoops, et al. (1990). "Optimization of spark and ESD propellant sensitivity tests. A review." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **15**(1): 1-7.
- Miller, G. and A. Garroway (2001). A Review of the Crystal Structures of Common Explosives. Part I: RDX, HMX, TNT, PETN, and Tetryl, DTIC Document.
- Mohan, V. K. and J. Field (1984). "Impact initiation of hexanitrostilbene." Combustion and Flame **56**(3): 269-277.
- Mulford, R. N., S. A. Sheffield, et al. (1993). Initiation of preshocked high explosives PBX-9404, PBX-9502, PBX-9501, monitored with in-material magnetic gauging.
- Murray, J. and P. Politzer (1994). A general interaction properties function (GIPF): an approach to understanding and predicting molecular interactions, Elsevier: Amsterdam: 243-289.
- Murray, J. S., M. C. Concha, et al. (2009). "Links between surface electrostatic potentials of energetic molecules, impact sensitivities and C–NO₂/N–NO₂ bond dissociation energies." Molecular Physics **107**(1): 89-97.
- Murray, J. S., P. Lane, et al. (1995). "Relationships between Impact Sensitivities and Molecular-Surface Electrostatic Potentials of Nitroaromatic and Nitroheterocyclic Molecules." Molecular Physics **85**(1): 1-8.
- Murray, J. S., P. Lane, et al. (1998). "Effects of strongly electron-attracting components on molecular surface electrostatic potentials: application to predicting impact sensitivities of energetic molecules." Molecular Physics **93**(2): 187-194.
- Naik, N., G. Gore, et al. (2008). "Studies on thermal decomposition mechanism of CL-20 by pyrolysis gas chromatography–mass spectrometry (Py-GC/MS)." Journal of Hazardous Materials **159**(2): 630-635.
- Nefati, H., J.-M. Cense, et al. (1996). "Prediction of the Impact Sensitivity by Neural Networks." Journal of Chemical Information and Computer Sciences **36**(4): 804-810.
- Nesterenko, D., V. Garanin, et al. (2014). "Energetic properties and impact sensitivity of crystalline explosives." Russian Journal of Physical Chemistry B **8**(5): 701-711.
- Ng, W. L., J. E. Field, et al. (1976). "Study of the thermal decomposition of pentaerythritol tetranitrate." Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions **2**(6): 637-639.
- Odiot, S., M. Blain, et al. (1993). "Influence of the physical state of an explosive on its sensitivity. Is nitromethane sensitive or insensitive?" Journal of Molecular Structure: THEOCHEM **279**(0): 233-238.
- Osmont, A. (2007). Elaboration d'une méthode théorique de calcul des enthalpies de formation en phases gazeuse et condensée des molécules et radicaux de masse

- moltaire élevée. Application à l'énergétique. Docteur Chimie-physique, Université d'Orléans.
- Osmont, A., L. Catoire, et al. (2007). "Ab initio quantum chemical predictions of enthalpies of formation, heat capacities, and entropies of gas-phase energetic compounds." Combustion and Flame **151**(1-2): 262-273.
- Owens, F. J., K. Jayasuriya, et al. (1985). "Computational analysis of some properties associated with the nitro groups in polynitroaromatic molecules." Chemical Physics Letters **116**(5): 434-438.
- OZM-Research. "<http://www.ozm.cz>."
- Patil, D. and T. Brill (1991). "Thermal decomposition of energetic materials 53. Kinetics and mechanism of thermolysis of hexanitrohexazaisowurtzitane." Combustion and Flame **87**(2): 145-151.
- Perdew, J. P. and Y. Wang (1992). "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy." Physical Review B **45**(23): 13244.
- Pitz, W. J. and C. K. Westbrook (2007). "A detailed chemical kinetic model for gas phase combustion of TNT." Proceedings of the Combustion Institute **31**(2): 2343-2351.
- Politzer, P. and J. Murray (2014). "Impact sensitivity and crystal lattice compressibility/free space." Journal of Molecular Modeling **20**(5): 1-8.
- Politzer, P. and J. S. Murray (2014). "Detonation performance and sensitivity: a quest for balance." Adv Quantum Chem **69**: 1-30.
- Politzer, P. and J. S. Murray (2015). "Some molecular/crystalline factors that affect the sensitivities of energetic materials: molecular surface electrostatic potentials, lattice free space and maximum heat of detonation per unit volume." Journal of Molecular Modeling **21**(2): 1-11.
- Politzer, P., J. S. Murray, et al. (1997). "Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation." Molecular Physics **91**(5): 923-928.
- Pospíšil, M., P. Vávra, et al. (2010). "A possible crystal volume factor in the impact sensitivities of some energetic compounds." Journal of Molecular Modeling **16**(5): 895-901.
- Pospisil, M., P. Vavra, et al. (2011). "Sensitivity and the available free space per molecule in the unit cell." Journal of Molecular Modeling **17**(10): 2569-2574.
- Prana, V., G. Fayet, et al. (2012). "Development of validated QSPR models for impact sensitivity of nitroaliphatic compounds." Journal of Hazardous Materials **235+236**(0): 169-177.
- Price, D. (1985). "Examination of some proposed relations among HE sensitivity data." Journal of Energetic Materials **3**(3): 239-254.
- Proud, W. G., D. M. Williamson, et al. (2015). "Diagnostic techniques in deflagration and detonation studies." Chemistry Central Journal **9**: 52.
- Radacsi, N., R. H. B. Bouma, et al. (2013). "On the Reliability of Sensitivity Test Methods for Submicrometer-Sized RDX and HMX Particles." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **38**(6): 761-769.
- Reaction-Design (2011). CHEMKIN-PRO. San Diego, CA, Reaction Design.
- Rice, B. M. and J. J. Hare (2002). "A quantum mechanical investigation of the relation between impact sensitivity and the charge distribution in energetic molecules." Journal of Physical Chemistry A **106**(9): 1770-1783.
- Rice, B. M., S. V. Pai, et al. (1999). "Predicting heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations." Combustion and Flame **118**(3): 445-458.
- Rouse Jr, P. E. (1976). "Enthalpies of formation and calculated detonation properties of some thermally stable explosives." Journal of Chemical and Engineering Data **21**(1): 16-20.

- Sang, P., J. W. Zou, et al. (2011). "QSPR of Thermal Stability of Nitroaromatic Explosives using Theoretical Descriptors Derived from Electrostatic Potentials on the Molecular Surface." Chinese Journal of Structural Chemistry **30**(4): 533-537.
- Saraf, S. R., W. J. Rogers, et al. (2003). "Prediction of reactive hazards based on molecular structure." Journal of Hazardous Materials **98**(1-3): 15-29.
- Schrödinger, E. (1926). "An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules." Physical Review **28**(6): 1049-1070.
- Senkan, S. M. (1992). "Detailed chemical kinetic modeling: chemical reaction engineering of the future." Adv. Chem. Eng **18**: 95.
- Sharma, J. and B. C. Beard (1992). "Electronic excitations preceding shock initiation explosives."
- Sikder, A. K., G. Maddala, et al. (2001). "Important aspects of behaviour of organic energetic compounds: a review." Journal of Hazardous Materials **84**(1): 1-26.
- Sikder, A. K. and N. Sikder (2004). "A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications." Journal of Hazardous Materials **112**(1-2): 1-15.
- Simpson, L. R. and M. F. Foltz (1995). LLNL small-scale drop-hammer impact sensitivity test. Other Information: PBD: Jan 1995: Medium: ED; Size: 30 p.
- Simpson, L. R. and M. F. Foltz (1996). LLNL Small-Scale Friction sensitivity (BAM) Test. Other Information: PBD: Jun 1996: Medium: ED; Size: 15 p.
- Sinditskii, V. P., S. P. Smirnov, et al. (2007). "Thermal decomposition of NTO: an explanation of the high activation energy." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **32**(4): 277-287.
- Skinner, D., D. Olson, et al. (1998). "Electrostatic discharge ignition of energetic materials." Propellants Explosives Pyrotechnics **23**(1): 34-42.
- Slater, J. C. (1951). "A Simplification of the Hartree-Fock Method." Physical Review **81**(3): 385-390.
- Smirnov, A., O. Voronko, et al. (2013). Impact sensitivity investigations of individual explosives: some experiment and calculating approaches. New Trends in Research of Energetic Materials. Czech Republic: 340-352.
- Smith, G. P., D. M. Golden, et al. (1999). GRI-Mech 3.0.
- Song, X.-S., X.-L. Cheng, et al. (2006). "Relationship between the Bond Dissociation Energies and Impact Sensitivities of Some Nitro-Explosives." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **31**(4): 306-310.
- Song, X., X. Cheng, et al. (2008). "Correlation between the bond dissociation energies and impact sensitivities in nitramine and polynitro benzoate molecules with polynitro alkyl groupings." Journal of Hazardous Materials **150**(2): 317-321.
- Stephens, P., F. Devlin, et al. (1994). "Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields." The Journal of Physical Chemistry **98**(45): 11623-11627.
- Storm, C. B., J. R. Stine, et al. (1990). Sensitivity relationships in energetic materials, Springer Netherlands.
- Talawar, M. B., A. P. Agrawal, et al. (2006). "Primary explosives: Electrostatic discharge initiation, additive effect and its relation to thermal and explosive characteristics." Journal of Hazardous Materials **137**(2): 1074-1078.
- Tan, B., X. Long, et al. (2012). "Insight into shock-induced chemical reaction from the perspective of ring strain and rotation of chemical bonds." Journal of Molecular Modeling **18**(12): 5127-5132.

- Tan, B., X. Long, et al. (2010). "Two important factors influencing shock sensitivity of nitro compounds: Bond dissociation energy of X-NO₂ (X= C, N, O) and Mulliken charges of nitro group." Journal of Hazardous Materials **183**(1-3): 908-912.
- Tan, B. S., R. F. Peng, et al. (2012). "An important factor in relation to shock-induced chemistry: resonance energy." Journal of Molecular Modeling **18**(2): 583-589.
- Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge Univ Press.
- Tokmakoff, A., M. D. Fayer, et al. (1993). "Chemical reaction initiation and hot-spot formation in shocked energetic molecular materials." The Journal of Physical Chemistry **97**(9): 1901-1913.
- Tsyshevsky, R. V., O. Sharia, et al. (2013). "Thermal decomposition mechanisms of nitroesters: Ab initio modeling of pentaerythritol tetranitrate." The Journal of Physical Chemistry C **117**(35): 18144-18153.
- Türker, L. (2005). "Structure-impact sensitivity relation of some substituted 1,3,5-trinitrobenzenes." Journal of Molecular Structure: THEOCHEM **725**(1-3): 85-87.
- Türker, L. (2009). "Contemplation on spark sensitivity of certain nitramine type explosives." Journal of Hazardous Materials **169**(1-3): 454-459.
- Türker, L. (2009). "Structure-Impact Sensitivity Relation of Certain Explosive Compounds." Journal of Energetic Materials **27**(2): 94-109.
- Van der Heijden, A. E. D. M., R. H. B. Bouma, et al. (2004). "Physicochemical Parameters of Nitramines Influencing Shock Sensitivity." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **29**(5): 304-313.
- Wang, G.-X., H.-M. Xiao, et al. (2006). "Detonation Velocities and Pressures, and their Relationships with Electric Spark Sensitivities for Nitramines." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **31**(2): 102-109.
- Wang, G., H. Xiao, et al. (2006). "Calculation of Detonation Velocity, Pressure, and Electric Sensitivity of Nitro Arenes Based on Quantum Chemistry." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **31**(5): 361-368.
- Wang, R., J. Jiang, et al. (2012). "Prediction of Impact Sensitivity of Nonheterocyclic Nitroenergetic Compounds Using Genetic Algorithm and Artificial Neural Network." Journal of Energetic Materials **30**(2): 135-155.
- Wang, R., J. Jiang, et al. (2009). "Prediction of impact sensitivity of nitro energetic compounds by neural network based on electrotopological-state indices." Journal of Hazardous Materials **166**(1): 155-186.
- Wang, R., L. Sun, et al. (2013). "Predicting the electric spark sensitivity of nitramines from molecular structures via support vector machine." Journal of Loss Prevention in the Process Industries **26**(6): 1193-1197.
- Washburn, E. B. and M. W. Beckstead (2006). "Modeling multiphase effects in the combustion of HMX and RDX." Journal of Propulsion and Power **22**(5): 938-946.
- Wilcox, C. and S. Russo (2001). "An improved protocol for the efficient ab initio calculation of accurate enthalpies of formation for C, H, N compounds." International Journal of Chemical Kinetics **33**(12): 770-774.
- Wu, C. J., T. Piggott, et al. (2006). Numerical Modeling of Impact Initiation of High Explosives, Lawrence Livermore National Laboratory.
- Wu, C. J., F. H. Ree, et al. (2004). "A Quantum Mechanical Molecular Dynamics Study of Binary Collisions of Pentaerythritol Tetranitrate (PETN): Its Correlation to Shock Sensitivity." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **29**(5): 296-303.
- Yan, Q.-L. and S. Zeman (2012). "Theoretical evaluation of sensitivity and thermal stability for high explosives based on quantum chemistry methods: A brief review." International Journal of Quantum Chemistry: n/a-n/a.

- Yan, Q.-L., S. Zeman, et al. (2014). "The Mitigation Effect of Synthetic Polymers on Initiation Reactivity of CL-20: Physical Models and Chemical Pathways of Thermolysis." The Journal of Physical Chemistry C **118**(40): 22881-22895.
- Yan, Q., W. Zhu, et al. (2013). "Theoretical studies on the unimolecular decomposition of nitroglycerin." Journal of Molecular Modeling **19**(4): 1617-1626.
- Ye, S. J., K. Tonokura, et al. (2003). "Energy transfer rates and impact sensitivities of crystalline explosives." Combustion and Flame **132**(1-2): 240-246.
- Yetter, R., F. Dryer, et al. (1995). "Development of gas-phase reaction mechanisms for nitramine combustion." Journal of Propulsion and Power **11**(4): 683-697.
- Yim, W.-L. and Z.-f. Liu (2001). "Application of Ab Initio Molecular Dynamics for A Priori Elucidation of the Mechanism in Unimolecular Decomposition: The Case of 5-Nitro-2, 4-dihydro-3 H-1, 2, 4-triazol-3-one (NTO)." Journal of the American Chemical Society **123**(10): 2243-2250.
- Yoo, C. S., N. C. Holmes, et al. (2000). "Anisotropic shock sensitivity and detonation temperature of pentaerythritol tetranitrate single crystal." Journal of Applied Physics **88**(1): 70-75.
- Yu, Z. and E. R. Bernstein (2011). "Decomposition of pentaerythritol tetranitrate [C(CH₂ONO₂)₄] following electronic excitation." The Journal of chemical physics **135**(15): 154305.
- Zeman, S. (1979). "Thermal stabilities of polynitroaromatic compounds and their derivatives." Thermochimica Acta **31**(3): 269-283.
- Zeman, S. (2000). "New aspects of the impact reactivity of nitramines." Propellants Explosives Pyrotechnics **25**(2): 66-74.
- Zeman, S. (2008). "A New Aspect of Relationships between Spark Sensitivity and Thermal Stability of Some Polynitro Arenes." Chinese Journal of Energetic Materials **16**(6): 652-658.
- Zeman, S. and Z. Friedl (2004). "Relationship between Electronic Charges at Nitrogen Atoms of Nitro Groups and Thermal Reactivity of Nitramines." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **77**(1): 217-224.
- Zeman, S., Z. Friedl, et al. (2006). "Molecular structure aspects of initiation of some highly thermostable polynitro arenes." Thermochimica Acta **451**(1-2): 105-114.
- Zeman, S. and J. Koci (2000). "Electric Spark sensitivity of polynitro compounds : Part IV. A Relation to Thermal Decomposition Parameters." Energetic Materials **8**(1): 18-26.
- Zeman, S., P. Kohlicek, et al. (2003). "A study of chemical micromechanism governing detonation initiation of condensed explosive mixtures by means of differential thermal analysis." Thermochimica Acta **398**(1-2): 185-194.
- Zeman, S. and M. Krupka (2003). "New aspects of impact reactivity of polynitro compounds, part II. Impact sensitivity as "the first reaction" of polynitro arenes." Propellants Explosives Pyrotechnics **28**(5): 249-255.
- Zeman, S. and E. Zemanova (1981). "Possibilities of applying the Piloyan method of determination of decomposition activation energies in the differential thermal analysis of polynitroaromatic compounds and their derivatives." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **20**(2): 331-337.
- Zeman, V., J. Koci, et al. (1999). "Electric Spark sensitivity of polynitro compounds : Part II. A correlation with Detonation Velocities of some Polynitro Arenes." Energetic Materials **7**(3): 127-132.
- Zeman, V., J. Koci, et al. (1999). "Electric Spark sensitivity of polynitro compounds : Part III. A Correlation with Detonation Velocities of some Nitramines." Energetic Materials **7**(4): 172-175.

- Zhang, C. (2009). "Review of the establishment of nitro group charge method and its applications." Journal of Hazardous Materials **161**(1): 21-28.
- Zhang, C. Y., Y. J. Shu, et al. (2005). "Theoretical investigation of the relationship between impact sensitivity and the charges of the nitro group in nitro compounds." Journal of Energetic Materials **23**(2): 107-119.
- Zhang, C. Y., Y. J. Shu, et al. (2005). "Investigation of correlation between impact sensitivities and nitro group charges in nitro compounds." Journal of Physical Chemistry B **109**(18): 8978-8982.
- Zhang, C. Y., Y. J. Shu, et al. (2005). "A new method to evaluate the stability of the covalent compound: By the charges on the common atom or group." Journal of Physical Chemistry A **109**(29): 6592-6596.
- Zhang, Y.-X. and S. Bauer (1998). "Gas-phase pyrolysis of 1, 3, 3-trinitroazetidine: Shock tube kinetics." The Journal of Physical Chemistry A **102**(29): 5846-5856.
- Zhao, J. L., C. Y. Zhi, et al. (2012). "Relationship between Electric Spark Sensitivity of Cyclic Nitramines and Their Molecular Electronic Properties." Chinese Journal of Structural Chemistry **31**(9): 1263-1270.
- Zhi, C., X. Cheng, et al. (2010). "The Correlation between Electric Spark Sensitivity of Polynitroaromatic Compounds and Their Molecular Electronic Properties." Propellants, Explosives, Pyrotechnics **35**(6): 555-560.
- Zohari, N., M. H. Keshavarz, et al. (2014). "A novel method for risk assessment of electrostatic sensitivity of nitroaromatics through their activation energies of thermal decomposition." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **115**(1): 93-100.

ANNEXES

Annexe I : Propriétés moléculaires des composés du set de base pour l'étude de la sensibilité à l'impact

Seules les propriétés importantes vis-à-vis des EMs sont données dans ce tableau. D'autres paramètres ont été testés pour l'établissement de corrélations tel que le ratio du nombre d'azote sur le nombre d'oxygène (N/O) ou encore le nombre de groupements amines (NH₂).

N°	Propriétés moléculaires							N°	Propriétés moléculaires						
	C	H	N	O	MW (g.mol ⁻¹)	n _{NO2}	OB ₁₀₀ + 100		C	H	N	O	MW (g.mol ⁻¹)	n _{NO2}	OB ₁₀₀ + 100
1	6	0	6	12	348	6	100.0	32	4	6	4	7	222	3	71.2
2	6	2	4	8	258	4	69.0	33	5	8	4	7	236	3	52.5
3	6	2	6	10	318	5	84.9	34	5	6	6	14	374	6	104.3
4	6	3	3	6	213	3	43.7	35	6	7	9	14	429	6	94.4
5	6	3	3	7	229	3	54.6	36	3	4	4	8	224	3	100.0
6	6	3	5	8	273	4	67.8	37	6	4	6	16	416	6	107.7
7	6	4	4	6	228	3	43.9	38	6	10	4	7	250	3	36.0
8	6	5	5	6	243	3	44.0	39	8	10	8	14	442	6	74.7
9	12	4	6	12	424	6	47.2	40	9	12	4	10	336	4	33.3
10	12	6	8	12	454	6	47.1	41	10	8	12	28	744	12	108.6
11	7	5	3	6	227	3	26.0	42	2	6	4	4	150	2	68.0
12	7	4	4	7	256	3	43.8	43	3	6	6	6	222	3	78.4
13	13	7	5	10	393	5	20.6	44	4	4	8	14	388	7	116.5
14	14	8	6	12	452	6	29.2	45	4	8	8	8	296	4	78.4
15	17	7	11	16	621	8	44.6	46	5	6	8	14	402	7	104.0
16	17	9	9	12	531	6	20.2	47	3	5	7	8	267	4	97.0
17	16	5	9	14	547	7	40.0	48	3	8	4	4	164	2	41.5
18	6	2	8	8	314	4	74.5	49	4	6	6	9	282	4	88.7
19	9	4	6	8	324	4	40.7	50	5	10	6	8	282	4	60.3
20	9	4	6	8	324	4	40.7	51	8	12	6	12	384	5	58.3
21	10	5	7	10	383	5	47.8	52	8	14	8	10	382	4	45.5
22	2	2	4	3	130	1	75.4	53	10	12	10	20	592	8	83.8
23	8	3	7	9	341	4	60.1	54	12	16	16	26	800	13	88.0
24	8	3	7	8	325	4	53.2	55	6	6	12	12	438	6	89.0
25	8	5	7	6	295	3	32.2	56	4	4	6	6	232	2	72.4
26	8	6	8	6	310	3	32.9	57	7	8	8	14	428	7	85.0
27	8	3	7	8	325	4	53.2	58	3	5	3	9	227	3	103.5
28	8	5	7	6	295	3	32.2	59	5	8	4	12	316	4	89.9
29	12	4	8	10	420	5	39.0	60	6	2	4	6	226	2	50.4
30	5	5	7	14	387	7	106.2	61	6	4	5	6	242	2	47.1
31	7	11	5	10	325	5	53.2								

Tableau 36 : Propriétés moléculaires des composés du set de base pour l'étude de la sensibilité à l'impact

Annexe II : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des molécules du set de base pour l'étude de la sensibilité à l'impact

N°	Propriétés liées aux potentiels électrostatiques											
	$\bar{}$ kcal.mol ⁻¹	A bohr ²	\bar{V}^+ kcal.mol ⁻¹	A ⁺ bohr ²	\bar{V}^- kcal.mol ⁻¹	A ⁻ bohr ²	Π kcal.mol ⁻¹	σ^{2+} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ^{2-} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ_{tot}^2 (kcal.mol ⁻¹) ²	ν	$\nu \cdot \sigma_{tot}^2$ (kcal.mol ⁻¹) ²
1	6.41524	273.1989	14.76387	553.8500	-4.62729	418.7343	11.03877	187.90725	8.66412	196.57138	0.04213	8.28224
2	6.48067	228.6309	20.70813	417.4992	-8.50286	396.4380	15.28257	149.44880	19.33773	168.78654	0.10144	17.12223
3	5.18819	254.6740	22.75852	413.1026	-9.51843	493.5479	16.36906	190.80476	22.10184	212.90661	0.09303	19.80745
4	6.20089	203.5998	19.40670	402.3887	-10.27851	322.4739	15.16069	80.13936	27.85925	107.99861	0.19141	20.67269
5	5.90866	208.6718	19.43821	416.0944	-11.31838	326.7933	15.62940	95.32019	37.49681	132.81700	0.20261	26.91073
6	5.31389	232.0939	21.61271	425.3126	-11.97477	400.9725	17.10956	127.28785	33.38627	160.67412	0.16461	26.44898
7	5.54064	210.3551	18.54586	433.2688	-12.31260	315.6251	15.40315	77.41438	77.41438	117.83417	0.22535	26.55488
8	4.95935	216.6309	17.00865	465.6439	-13.40267	305.5592	14.82218	64.48150	48.41201	112.89352	0.24493	27.65153
9	7.38300	341.0488	17.90014	726.4440	-8.28308	487.6848	13.54276	93.44765	22.18606	115.63372	0.15505	17.92933
10	5.40255	352.6668	17.04906	726.7750	-10.60623	528.7448	13.95567	95.73538	34.52585	130.26124	0.19479	25.37474
11	5.59201	218.1318	17.85583	444.5611	-10.83047	331.9849	14.40093	62.43323	29.78677	92.22001	0.21867	20.16574
12	4.31191	237.7515	18.16500	436.4947	-10.43945	409.9216	14.59909	120.78343	29.67229	150.45573	0.15832	23.82044
13	5.85022	337.0474	17.79130	689.9788	-10.30746	509.9246	14.20972	82.73639	33.66192	116.39831	0.20556	23.92703
14	7.09903	370.9616	18.27992	787.5838	-9.42124	533.0354	14.07974	84.22411	26.94463	111.16875	0.18363	20.41390
15	7.34960	483.0628	19.00028	1011.814	-9.30295	707.9130	14.54472	99.16520	26.18033	125.34554	0.16524	20.71217
16	5.42047	432.7674	17.77948	919.3015	-12.86496	621.3525	15.14584	77.56798	51.35116	128.91914	0.23966	30.89693
17	7.92024	439.3504	21.55601	913.1831	-11.20984	650.9172	16.82888	174.56660	43.60909	218.17569	0.15992	34.89247
18	7.55973	276.5474	24.55338	520.5577	-11.50719	463.9580	18.67808	218.89364	29.44721	248.34085	0.10451	25.95548
19	7.35299	288.0450	22.56315	588.6877	-13.14777	436.7753	18.43949	204.30342	101.99754	306.30096	0.22211	68.03258
20	6.34966	287.1771	19.46478	571.8995	-10.30163	450.4471	15.32244	145.69698	44.86206	190.55904	0.17999	34.30048
21	5.42562	322.3791	17.89884	643.2492	-10.48004	504.4462	14.45335	89.75486	34.81335	124.56821	0.20136	25.08399
22	2.74159	136.0500	19.02706	231.9356	-12.22207	252.4286	15.71021	170.66191	38.58136	209.24328	0.15038	31.46753
23	6.33173	287.1747	18.85998	559.4624	-8.81074	462.8754	14.47687	122.40191	24.99233	147.39425	0.14081	20.75460
24	6.55982	282.4277	21.39194	564.3329	-12.41491	441.1372	17.38022	176.21014	73.55586	249.76601	0.20776	51.89373
25	7.23638	267.2006	22.02627	556.7528	-13.63723	394.4877	17.99576	139.71745	100.54068	240.25814	0.24335	58.46748
26	4.54277	280.4618	19.57428	527.3076	-12.28098	471.1337	16.13196	114.98832	41.65250	156.64083	0.19520	30.57665
27	7.02465	282.6910	21.4406	565.8431	-11.49132	440.5592	17.04163	176.72135	63.74076	240.46212	0.19481	46.84461
28	3.25486	265.4037	19.70813	494.5051	-14.81245	450.3285	17.33752	176.40473	52.34551	228.75025	0.17646	40.36715
29	7.52147	350.9054	20.30664	738.1932	-10.94715	511.0251	16.05230	159.51740	55.89238	215.40979	0.19214	41.38998
30	5.75318	300.6996	16.28326	564.4754	-5.99347	506.0157	12.15768	217.76055	16.03970	233.80025	0.06389	14.93930
31	5.42467	286.6893	19.59625	524.5161	-9.55758	496.1583	14.98310	112.50112	26.66091	139.16203	0.15487	21.55316
32	2.24404	203.1990	17.35651	318.6150	-9.65107	404.7981	13.41657	178.77883	33.73282	212.51166	0.13353	28.37827
33	3.14961	238.2918	14.77409	460.9783	-10.68482	387.3412	12.74918	78.74665	33.82990	112.57655	0.21020	23.66382
34	4.62011	305.4504	16.57918	526.8128	-6.61842	560.5889	12.07272	142.31136	11.33266	153.64402	0.06831	10.49677
35	4.32271	355.2299	19.12621	596.7063	-8.90248	667.9232	14.32350	220.06513	29.11764	249.18278	0.10319	25.71517
36	2.24628	203.1519	17.36246	318.6223	-9.65710	404.6261	13.42202	178.81822	33.80370	212.62192	0.13370	28.42941
37	4.81458	341.8467	15.33213	619.8164	-6.10205	597.1615	11.40843	154.29845	13.39686	167.69531	0.07350	12.32661
38	3.02066	212.0339	19.57207	344.6030	-10.88266	410.2383	15.24386	169.58383	44.87674	214.46057	0.16546	35.48610
39	5.35163	423.2768	18.26807	781.6229	-8.56883	725.2543	13.85822	114.61007	22.77833	137.38841	0.13830	19.00179
40	4.51297	315.7693	16.87317	621.2706	-10.75690	502.8972	13.96653	70.77636	45.48019	116.25655	0.23816	27.68809
41	6.46936	506.9002	14.14074	1064.024	-4.55299	740.5593	10.52482	144.07646	8.80980	152.88626	0.05430	8.302154
42	5.99558	171.7465	23.53470	333.8004	-15.09322	277.6147	19.59975	214.32387	50.25447	264.57835	0.15386	40.70905
43	5.05251	200.9911	19.54379	383.4878	-11.68314	332.0686	15.84560	105.40189	36.62406	142.02595	0.19137	27.17985
44	6.46942	296.9367	16.41058	576.3224	-5.44755	480.7710	12.22406	239.50856	14.00386	253.51242	0.05218	13.23030
45	5.88718	246.2682	22.36339	470.1732	-13.16710	406.5668	18.11881	144.50241	48.44909	192.95150	0.18804	36.28378
46	5.37499	308.9123	16.13347	567.7858	-6.10815	531.9696	11.93700	177.17731	14.00714	191.18445	0.06789	12.98090
47	3.89148	238.9243	18.72879	396.0898	-9.03919	454.5003	14.07375	198.53843	19.66811	218.20654	0.08201	17.89532
48	3.59379	186.2904	20.15385	379.6188	-18.57506	283.5742	19.05647	108.09529	65.08701	173.18230	0.23458	40.62539
49	2.18611	220.9128	19.08985	323.7030	-9.63793	462.7738	13.99535	173.39135	22.67267	196.06402	0.10226	20.05082
50	5.50037	266.8929	20.10637	519.4270	-12.11337	430.7384	16.36198	147.56509	48.71630	196.28140	0.18659	36.62510
51	3.36866	321.7368	18.22217	594.1786	-12.64232	551.2301	15.56303	102.78760	48.70708	151.49468	0.21814	33.04726
52	4.74650	361.2927	17.65311	750.7464	-13.34898	535.4767	15.32948	57.33008	61.21044	118.54053	0.24973	29.60337
53	5.75514	494.9143	17.20003	948.0496	-7.57679	813.8753	13.03551	127.85024	30.44670	158.29694	0.15534	24.59060
54	7.57098	597.6479	19.30630	1173.327	-6.85790	954.2916	14.39751	227.35623	20.70849	248.06472	0.07651	18.97974
55	7.69867	320.1325	21.11589	604.8102	-7.47313	534.8741	15.25894	206.26238	13.76277	220.02516	0.05863	12.90189
56	5.74585	205.1796	23.91890	393.3748	-15.46192	337.0932	19.90608	175.00659	66.64921	241.65581	0.19973	48.26721
57	5.12365	321.1393	19.96184	548.2097	-8.54637	595.0659	14.77515	230.60663	24.68033	255.28697	0.08733	22.29431

N°	Propriétés liées aux potentiels électrostatiques											
	\bar{V} kcal.mol ⁻¹	A bohr ²	\bar{V}^+ kcal.mol ⁻¹	A^+ bohr ²	\bar{V}^- kcal.mol ⁻¹	A^- bohr ²	Π kcal.mol ⁻¹	σ^{2+} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ^{2-} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ_{tot}^2 (kcal.mol ⁻¹) ²	ν	$\nu \cdot \sigma_{tot}^2$ (kcal.mol ⁻¹) ²
58	4.51516	221.3848	19.70786	377.4130	-9.44513	410.7383	14.86633	145.42855	19.90353	165.33208	0.10589	17.50744
59	6.90139	292.5982	17.60735	596.5349	-7.44641	445.1254	13.13385	99.62620	13.70099	113.32719	0.10628	12.04457
60	5.89589	206.0601	20.02266	398.8422	-10.93545	334.7666	15.88586	107.66355	44.67949	152.34304	0.20726	31.57579
61	5.26026	212.1905	19.56292	424.3842	-13.07496	331.0610	16.41580	93.52990	73.65357	167.18347	0.24646	41.20509

Tableau 37 : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des molécules du set de base pour l'étude de la sensibilité à l'impact

Annexe III : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des molécules du set de base pour la sensibilité à l'impact

N°	Enthalpies					
	$\Delta_f H_{(g)}$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.g ⁻¹	$\Delta_{sub} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{vap} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_f H_{(s)}$ kcal.mol ⁻¹
1	67.7	-632	-1.82	30.8	14.9	36.9
2	33.4	-420.4	-1.63	25.3	14.5	8.1
3	44.9	-525.9	-1.65	30.5	15.9	14.4
4	11.1	-309.4	-1.45	22.3	13.9	-11.2
5	-26.6	-318.7	-1.39	24.3	14.8	-50.9
6	24.7	-417.1	-1.53	27.9	15.8	-3.2
7	5.4	-309.1	-1.36	24.5	14.9	-19.1
8	0.5	-309.6	-1.27	25.7	15.3	-25.2
9	48.6	-634.5	-1.5	48.4	18.9	0.2
10	40.0	-636.6	-1.4	52.9	20.2	-12.9
11	8.7	-317.8	-1.4	24.4	14.5	-15.7
12	32.9	-383.6	-1.5	28.4	15.7	4.5
13	40.4	-641.8	-1.47	48.7	19.5	-8.3
14	36.1	-643.5	-1.42	56.6	20.2	-20.5
15	82.6	-872.7	-1.41	93.9	24.6	-11.3
16	81.6	-694.4	-1.31	46.1	18.8	35.5
17	147.3	-843.4	-1.54	79.2	24.0	68.1
18	71.5	-458.5	-1.46	35.9	17.5	35.6
19	70.9	-468.6	-1.45	44.6	21.5	26.3
20	79.1	-476.8	-1.47	39.6	18.8	39.5
21	67.8	-565	-1.48	45.5	19.1	22.3
22	48.6	-200.4	-1.54	16.3	11.7	32.3
23	82.4	-521.8	-1.53	37	17.3	45.4
24	87.4	-479.8	-1.48	41.4	20.1	46
25	109.9	-419	-1.42	38.5	19.9	71.4
26	74.8	-389.3	-1.26	37.6	18.2	37.2
27	101.4	-493.8	-1.52	40.7	19.7	60.7
28	88.2	-397.3	-1.35	36.3	18.5	51.9
29	116.6	-608.4	-1.45	55.3	21.7	61.3
30	-1.7	-613	-1.58	38.4	17.0	-40.1
31	-51.9	-477.6	-1.47	37	17.4	-88.9
32	-81.0	-316.7	-1.41	23.8	14.7	-104.8
33	-44.5	-327.8	-1.39	28.4	15.7	-72.9
34	-60.4	-583.2	-1.56	28.4	15.7	-88.8
35	-75.8	-620.3	-1.45	53.6	20.3	-129.4
36	-81.0	-316.7	-1.41	23.8	14.7	-104.8
37	-127.5	-552.4	-1.33	47.1	18.1	-174.6
38	-49.9	-311.6	-1.4	26.4	15.8	-76.3
39	-90.0	-643.8	-1.37	71.1	21.7	-161.1
40	-112.2	-422.7	-1.3	44.5	19.2	-156.7
41	-113.7	-964	-1.32	95.8	22.6	-209.5
42	9.8	-230.2	-1.53	21.8	14.5	-12
43	45.1	-359.6	-1.62	23.3	14.5	21.8
44	29.1	-520.9	-1.34	37.1	16.6	-8
45	59.5	-478.8	-1.62	32.1	17.4	27.4
46	15.5	-659.1	-1.64	39.6	17.0	-24.1
47	29.5	-432.6	-1.62	27.2	15.0	2.3
48	4.7	-235.9	-1.44	23.6	15.1	-18.9
49	-25.3	-372.4	-1.39	24.8	14.6	-50.1
50	-8.8	-421.3	-1.49	36	18.2	-44.8
51	-103.9	-525	-1.37	46.9	19.9	-150.8
52	-36.8	-508.9	-1.33	55.9	21.0	-92.7
53	-125.9	-879.2	-1.49	95.8	24.6	-221.7
54	28.6	-1337.4	-1.67	134.6	26.7	-106
55	142.7	-739.3	-1.69	42.1	17.4	100.6
56	-28.7	-275	-1.19	27.4	16.7	-56.1

N°	Enthalpies					
	$\Delta_f H_{(g)}$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.g ⁻¹	$\Delta_{sub} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{vap} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_f H_{(s)}$ kcal.mol ⁻¹
57	6.9	-708.3	-1.66	44.7	18.8	-37.8
58	-67.4	-359.2	-1.58	24.3	14.2	-91.7
59	-91.9	-515.5	-1.63	35.9	16.3	-127.8
60	68.6	-361.5	-1.6	24.8	15.2	43.8
61	63.6	-361.9	-1.5	27.4	16.4	36.2

Tableau 38 : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des molécules du set de base pour l'étude de la sensibilité à l'impact

Annexe IV : Propriétés physico-chimiques des molécules du set de base pour l'étude de la sensibilité à l'impact

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.									
	T _m (K)	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ .mol ⁻¹)	G _f (kJ.mol ⁻¹)	H _f (kJ.mol ⁻¹)	H _v (kJ.mol ⁻¹)	H _{fus} (kJ.mol ⁻¹)	LogK _{ow}
1	473.7	745.2	964.6	0.089	764.8	270.6	-98.8	157.5	42.0	1.34
2	424.0	670.2	904.1	0.082	594.5	228.2	-29.1	/	29.8	1.40
3	477.1	694.8	960.8	/	/	288.9	-64.5	156.7	39.4	0.93
4	397.9	621.0	855.5	0.083	514.1	197.0	-18.4	99.3	24.3	1.85
5	391.3	654.9	862.0	0.079	515.3	204.4	1.0	/	24.0	1.48
6	449.2	702.0	/	/	/	/	/	136.6	32.6	0.87
7	422.9	660.3	896.7	0.079	542.4	243.5	6.2	/	27.9	0.99
8	471.4	722.7	948.4	/	/	316.7	7.2	155.3	36.3	0.11
9	492.3	794.1	1011.8	0.092	993.9	430.1	12.7	/	46.6	2.76
10	523.0	831.9	/	/	/	/	/	228.2	52.2	1.71
11	395.5	632.3	868.6	0.083	566.4	201.9	-30.6	/	25.0	1.86
12	459.3	/	/	/	/	/	/	/	/	1.16
13	474.7	772.0	990.7	0.093	966.8	397.2	-1.1	/	42.7	3.36
14	484.4	799.3	1008.9	0.108	1067.3	450.4	-18.5	/	63.1	3.46
15	557.3	905.1	/	/	/	/	/	/	/	3.25
16	537.4	871.1	/	/	/	/	253.6	/	/	3.81
17	553.8	896.2	/	/	/	/	116.9	/	/	3.02
18	513.7	801.5	/	/	/	/	/	/	/	-0.51
19	463.8	770.3	960.3	/	/	/	146.8	/	34.8	0.98
20	463.8	770.3	960.3	/	/	/	146.8	/	34.8	0.98
21	487.7	789.4	/	/	/	/	/	/	/	0.96
22	437.2	671.7	/	/	/	/	22.3	/	/	-0.84
23	507.7	812.0	/	/	/	/	4.4	/	/	1.08
24	492.3	809.0	/	/	/	/	164.9	/	/	0.54
25	476.1	797.4	957.3	0.102	/	/	259.0	/	31.4	0.75
26	518.3	810.0	/	/	/	/	244.5	/	/	0.52
27	440.2	732.2	951.0	/	/	/	234.6	/	28.5	-0.18
28	498.0	798.2	/	/	/	/	224.4	/	/	1.07
29	489.2	797.5	1015.9	0.095	965.2	675.5	273.9	/	39.4	0.94
30	481.2	737.6	/	/	/	/	-341.8	74.2	/	-0.40
31	450.2	682.2	/	/	/	/	-351.5	26.0	/	0.92
32	469.1	656.3	/	/	/	/	-362.3	33.1	27.8	-0.74
33	426.7	657.8	/	/	/	/	-371.4	81.5	/	-0.40
34	483.0	718.6	/	/	/	/	-577.2	59.4	26.5	-0.96
35	532.4	786.4	/	/	/	/	/	/	/	-4.87
36	430.2	632.5	/	/	/	/	-442.8	64.1	26.7	-0.13
37	492.7	742.3	/	/	/	/	-959.9	81.4	40.4	-1.19
38	414.5	647.3	/	/	/	/	-354.2	71.4	22.5	0.23
39	503.3	774.6	/	/	/	/	-521.4	107.5	/	-0.20
40	450.2	656.1	/	/	/	/	-613.5	17.3	14.7	0.49
41	580.9	877.1	/	/	/	/	-1109.4	104.9	48.9	-2.65
42	344.7	528.4	767.2	/	/	/	-23.3	86.2	22.0	-2.12
43	367.7	649.1	846.9	/	/	/	78.7	/	15.0	-1.62
44	491.3	735.8	/	/	/	/	-250.9	76.1	24.9	-1.67
45	409.1	719.5	899.2	/	/	/	93.2	/	20.5	-2.32
46	492.7	742.8	/	/	/	/	-271.8	80.8	27.6	-1.23
47	445.0	/	/	/	/	/	/	/	/	-2.07
48	333.5	535.3	771.9	/	/	/	-14.8	92.7	24.5	-1.09
49	484.4	699.0	/	/	/	/	-317.1	/	33.5	-2.17
50	442.0	662.9	/	/	/	/	-157.4	83.3	29.6	-1.69
51	473.2	711.9	/	/	/	/	-613.3	49.7	29.1	-0.39
52	424.6	709.9	/	/	/	/	/	206.9	/	-0.60
53	522.3	821.1	/	/	/	/	-952.9	158.5	62.3	-2.31
54	584.2	900.5	/	/	/	/	-470.3	137.8	56.8	-2.80
55	467.3	801.8	978.6	/	/	/	122.2	/	31.7	-3.72
56	457.9	676.1	922.9	/	/	/	-202.3	/	31.4	-2.78
57	492.6	770.4	/	/	/	/	-285.2	/	32.1	-0.91

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.									
	T _m (K)	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ .mol ⁻¹)	G _f (kJ.mol ⁻¹)	H _f (kJ.mol ⁻¹)	H _v (kJ.mol ⁻¹)	H _{fus} (kJ.mol ⁻¹)	LogK _{ow}
58	295.3	549.8	/	/	/	/	-333.9	/	31.6	1.80
59	346.5	625.6	/	/	/	/	-456.1	/	45.0	2.93
60	443.6	560.9	/	/	/	/	/	/	/	0.08
61	465.3	597.5	/	/	/	/	/	/	/	-0.59

Tableau 39 : Propriétés physico-chimiques des composés du set de base pour l'étude de la sensibilité à l'impact – Partie 1

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.									
	F _p (K)	H _{vb} (kJ.mol ⁻¹)	S _{vb} (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	δ _D (MPa ^{0.5})	δ _p (MPa ^{0.5})	δ _H (MPa ^{0.5})	δ (MPa ^{0.5})	ω	V _m (cm ³ .mol ⁻¹)	
1	805.1	/	/	22.1	19.2	7.2	6.80	1.53	0.17	
2	635.9	/	/	20.6	13.0	4.3	1.88	1.12	0.14	
3	798.9	/	/	5.6	19.2	19.8	11.68	1.14	-0.25	
4	558.8	/	/	20.1	12.4	5.7	2.62	0.90	0.12	
5	547.8	/	/	20.0	10.8	3.9	0.69	0.91	0.12	
6	/	/	/	/	/	/	/	1.27	0.14	
7	629.7	/	/	21.0	12.7	9.5	2.76	1.07	0.13	
8	786.4	/	/	23.4	18.3	22.7	9.42	1.38	0.15	
9	922.4	/	/	21.0	13.4	2.2	0.62	1.71	0.23	
10	/	/	/	/	/	/	/	1.99	0.24	
11	561.0	/	/	19.9	9.6	3.3	0.13	0.95	0.14	
12	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
13	838.1	/	/	20.9	12.1	2.7	2.14	1.55	0.23	
14	944.4	/	/	/	/	/	-0.25	1.74	0.26	
15	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
16	/	/	/	/	/	/	/	2.09	/	
17	/	/	/	/	/	/	/	1.98	/	
18	/	/	/	/	/	/	/	1.35	/	
19	/	/	/	23.4	20.8	8.6	-1.76	1.28	0.17	
20	/	/	/	23.4	20.8	8.6	-1.76	1.28	0.17	
21	/	/	/	/	/	/	/	1.45	/	
22	/	/	/	/	/	/	/	0.56	/	
23	/	/	/	/	/	/	/	1.37	/	
24	/	/	/	/	/	/	/	1.25	/	
25	/	/	/	27.6	26.1	18.2	-5.30	1.20	0.16	
26	/	/	/	/	/	/	/	1.33	/	
27	849.7	/	/	14.6	14.3	1.0	1.21	1.29	0.15	
28	/	/	/	/	/	/	/	1.22	/	
29	956.5	/	/	16.6	12.9	-3.9	-1.64	1.58	0.21	
30	/	54.9	117.4	17.6	21.9	11.1	-2.76	1.19	0.23	
31	/	26.0	101.8	17.8	17.1	9.6	-7.22	0.86	0.25	
32	/	28.9	95.7	17.4	16.9	15.5	8.27	0.88	0.13	
33	/	/	/	/	/	/	3.25	/	/	
34	/	45.5	111.7	17.0	16.9	12.1	-5.68	1.18	0.24	
35	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
36	/	48.4	112.9	18.1	15.9	17.8	4.24	6.41	1.13	
37	/	60.2	124.2	17.2	18.7	15.5	-2.05	1.36	0.25	
38	/	/	/	17.3	16.8	11.7	0.25	0.82	0.17	
39	/	/	/	/	/	/	1.66	/	/	
40	/	20.3	101.0	9.7	10.0	9.4	-7.01	0.79	0.23	
41	/	71.8	138.8	18.6	29.3	18.2	-10.10	2.10	0.44	
42	482.9	63.0	103.8	15.4	9.1	8.7	3.18	0.90	0.09	
43	717.0	/	/	28.7	18.4	8.6	-0.19	0.94	0.10	
44	/	57.5	118.7	17.5	20.1	6.1	-7.30	1.22	0.23	
45	899.1	/	/	38.2	24.5	11.5	-0.59	1.22	0.14	
46	/	59.8	119.3	17.5	19.9	5.9	-7.45	1.26	0.24	
47	/	/	/	/	/	/	4.14	1.18	0.15	
48	505.2	62.5	104.7	15.6	8.3	9.5	1.53	0.83	0.10	
49	/	/	/	18.2	21.6	11.4	6.75	1.13	0.15	
50	/	59.9	108.5	16.3	12.2	10.7	-0.49	1.16	0.19	

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.								
	F _p (K)	H _{vb} (kJ.mol ⁻¹)	S _{vb} (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	δ _D (MPa ^{0.5})	δ _p (MPa ^{0.5})	δ _H (MPa ^{0.5})	δ (MPa ^{0.5})	ω	V _m (cm ³ .mol ⁻¹)
51	/	42.2	112.4	17.9	16.7	7.1	-10.05	1.12	0.28
52	/	/	/	17.9	17.6	4.9	-6.25	1.60	0.22
53	/	109.3	150.5	18.9	27.4	6.4	-5.71	1.96	0.35
54	/	95.7	153.2	20.8	35.4	1.3	-17.99	2.23	0.50
55	1236.0	/	/	18.5	23.2	10.4	-3.04	1.70	0.15
56	758.9	/	/	18.4	23.9	10.7	12.66	1.01	0.07
57	/	/	/	31.3	23.6	12.8	1.59	1.40	0.22
58	/	/	/	16.4	19.1	5.2	1.05	1.14	0.13
59	/	/	/	16.7	24.2	3.8	1.33	1.48	0.18
60	/	/	/	/	/	/	/	8.89	/
61	/	/	/	/	/	/	/	8.96	/

Tableau 40 : Propriétés physico-chimiques des composés du set de base pour l'étude de la sensibilité à l'impact – Partie 2

Annexe V : Comparaison des températures de fusion expérimentales et calculées par la méthode de Gani et al. pour les molécules du set de base pour l'impact

N°	Comparaison T _m				N°	Comparaison T _m			
	T _m (exp) (K)	T _m (Gani et al.) (K)	Dév. (K)	T _m (corrél.) (K)		T _m (exp) (K)	T _m (Gani et al.) (K)	Dév. (K)	T _m (corrél.) (K)
1		473.7	87.1	473.7	32	/	426.7	/	426.7
2	511.2	424.0	74.4	511.2	33	/	483.0	/	483.0
3	402.7	477.1	3.7	402.7	34	/	532.4	/	532.4
4	394.2	397.9	3.7	394.2	35	/	430.2	/	430.2
5	395.0	391.3	39.0	395.0	36	/	492.7	/	492.7
6	488.2	449.2	40.2	488.2	37	/	414.5	/	414.5
7	463.2	422.9	87.6	463.2	38	/	503.3	/	503.3
8	559.0	471.4	18.9	559.0	39	/	450.2	/	450.2
9	511.2	492.3	54.0	511.2	40	/	580.9	104.7	580.9
10	577.0	523.0	40.4	577.0	41	449.4	344.7	110.8	449.4
11	/	395.5	/	355.1	42	478.5	367.7	122.2	478.5
12	/	459.3	/	459.3	43	369.2	491.3	138.9	369.2
13	/	474.7	/	474.7	44	548.0	409.1	75.1	548.0
14	/	484.4	/	484.4	45	/	492.7	/	417.7
15	/	557.3	/	557.3	46	/	445.0	/	445.0
16	/	537.4	/	537.4	47	/	333.5	/	333.5
17	/	553.8	/	553.8	48	/	484.4	/	484.4
18	/	513.7	91.4	513.7	49	/	442.0	/	442.0
19	555.2	463.8	/	555.2	50	/	473.2	/	473.2
20	/	463.8	/	463.8	51	/	424.6	/	424.6
21	/	487.7	42.2	487.7	52	/	522.3	/	522.3
22	395.0	437.2	/	395.0	53	/	584.2	33.9	584.2
23	/	507.7	/	507.7	54	501.2	467.3	/	501.2
24	/	492.3	22.1	492.3	55	/	457.9	/	457.9
25	498.2	476.1	/	498.2	56	/	492.6	9.3	492.6
26	/	518.3	/	518.3	57	286.0	295.3	66.5	286.0
27	/	440.2	/	440.2	58	413.0	346.5	2.5	413.0
28	/	498.0	/	498.0	59	446.2	443.6	77.7	446.2
29	/	489.2	/	489.2	60	543.0	465.3	/	543.0
30	/	481.2	/	481.2	61	543.0	465.3	/	543.0
31	/	450.2	/	450.2					

Tableau 41 : Comparaison des températures de fusion expérimentales et calculées par la méthode de Gani et al. pour les molécules du set de base pour l'impact

Annexe VI : Liste des molécules du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact avec leurs formules brut et leurs sensibilités

Famille	N°	Nom	C	H	N	O	h50%
Nitroaromatique	Aro 1	1,2,3,4,5,6-hexanitrobenzene (HNB)	6	0	6	12	12
Nitroaromatique	Aro 2	benzotrifuroxan (BTF)	6	0	6	6	53
Nitroaromatique	Aro 3	1,2,4,5-tetranitrobenzene (TeTNB)	6	2	4	8	27
Nitroaromatique	Aro 4	2,3,4,5,6-pentanitroaniline (PNA)	6	2	6	10	15
Nitroaromatique	Aro 5	1,3,5-trinitrobenzene (TNB)	6	3	3	6	100
Nitroaromatique	Aro 6	picric acid	6	3	3	7	87
Nitroaromatique	Aro 7	2,4,6-trinitroresorcinol (styphnic acid)	6	3	3	8	43
Nitroaromatique	Aro 8	2,4,6-trinitrochloroglucinol	6	3	3	9	27
Nitroaromatique	Aro 9	2,3,4,6-tetranitroaniline (TeTNA)	6	3	5	8	41
Nitroaromatique	Aro 10	2,4-dinitroresorcinol	6	4	2	6	296
Nitroaromatique	Aro 11	4,6-dinitroresorcinol	6	4	2	6	>320
Nitroaromatique	Aro 12	2,4,6-trinitroaniline (TNA)	6	4	4	6	177
Nitroaromatique	Aro 13	2,4,6-trinitro-3-aminophenol	6	4	4	7	138
Nitroaromatique	Aro 14	,3-diamino-2,4,6- trinitrobenzene (DATB)	6	5	5	6	320
Nitroaromatique	Aro 15	1-hydroxy-3,5-diamino-2,4,6-trinitrobenzene	6	5	5	7	120
Nitroaromatique	Aro 16	ammomium picrate (Dunnite)	6	6	4	7	135
Nitroaromatique	Aro 17	1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB)	6	6	6	6	>320
Nitroaromatique	Aro 18	2,4,6-trinitrobenzonitrile	7	2	4	6	140
Nitroaromatique	Aro 19	2,4,6-trinitrobenzoic acid	7	3	3	8	109
Nitroaromatique	Aro 20	2,4,6-trinitroanisole	7	5	3	7	192
Nitroaromatique	Aro 21	3-methoxy-2,4,6-trinitroaniline	7	6	4	7	>320
Nitroaromatique	Aro 22	1,3-dimethoxy-2,4,6-trinitrobenzene	8	7	3	8	251
Nitroaromatique	Aro 23	2',2',2'-trinitroethyl-2,4,6-trinitrobenzoate	9	4	6	14	24
Nitroaromatique	Aro 24	2',2',2'-trinitroethyl-3,5-dinitrobenzoate	9	5	5	12	73
Nitroaromatique	Aro 25	2',2',2'-trinitroethyl-3,5-dinitrosalicylate	9	5	5	13	45
Nitroaromatique	Aro 26	1,4,5,8-tetranitronaphthalene	10	4	4	8	100
Nitroaromatique	Aro 27	2',2'-dinitropropyl-2,4,6-trinitrobenzoate	10	7	5	12	214
Nitroaromatique	Aro 28	2,2',4,4',6,6'-hexanitrobiphenyl (HNBP)	12	4	6	12	85
Nitroaromatique	Aro 29	3-hydroxy-2,2',4,4',6,6'-hexanitrobiphenyl (picryl ether)	12	4	6	13	42
Nitroaromatique	Aro 30	3,3'-dihydroxy-2,2',4,4',6,6'-hexanitrobiphenyl	12	4	6	14	40
Nitroaromatique	Aro 31	2,2',4,4',6,6'-hexanitrodiphenylamine	12	5	7	12	48
Nitroaromatique	Aro 32	3,3'-diamino-2,2',4,4',6,6'-hexanitrobiphenyl (DIPAM)	12	6	8	12	132
Nitroaromatique	Aro 33	2,2',4,4',6-pentanitrobenzophenone	13	5	5	11	54
Nitroaromatique	Aro 34	2,2',2'',4,4',4'',6,6',6''-nonanitro-m-terphenyl	18	5	9	18	39
Nitroaromatique	Aro 35	2,2'',4,4',4'',6,6',6''-octanitro-m-terphenyl	18	6	8	16	63
Nitroaromatique	Aro 36	2,2',2'',4,4',5'',6,6''-octanitro-p-terphenyl	18	6	8	16	40
Nitroaromatique	Aro 37	2,2',2'',4,4'',6,6',6''-octanitro-p-terphenyl	18	6	8	16	59
Nitroaromatique	Aro 38	dodecanitroquaterphenyl (DODECA)	24	6	12	24	40
Nitroaromatique	Aro 39	azo-bis-2,2',4,4',6,6'-hexanitrobiphenyl	24	6	14	24	40
Nitroaromatique	Aro 40	1-methylnitramino-2,4,6-trinitrobenzene (Tetryl)	7	5	5	8	25
α -CH	α CH 1	2,4,6-trinitrobenzaldehyde	7	3	7	7	36
α -CH	α CH 2	2,4,6-trinitrobenzaloxime	7	4	4	7	42
α -CH	α CH 3	2,4,6-trinitrotoluene (TNT)	7	5	3	6	160
α -CH	α CH 4	1-dinitromethyl-3-nitrobenzene	7	5	3	6	105
α -CH	α CH 5	2,4,6-trinitrobenzylalcohol	7	5	3	7	52
α -CH	α CH 6	2,4,6trinitro-m-cresol (methyl picric acid)	7	5	3	7	191
α -CH	α CH 7	1-(2,2,2-trinitroethyl)-2,4,6-trinitrobenzene	8	4	6	12	13
α -CH	α CH 8	2,4,6-trinitrostyrene(2-ethenyl-1,3,5-trinitrobenzene)	8	5	3	6	32
α -CH	α CH 9	1-(2,2,2-trinitroethyl)-2,4 dinitrobenzene	8	5	5	10	31
α -CH	α CH 10	3,5-dimethyl-2,4,6-trinitrophenol	8	7	3	7	77
α -CH	α CH1 1	1-(3,3,3-trinitropropyl)-2,4,6-trinitrobenzene	9	6	6	12	21
α -CH	α CH 12	1-(3,3,3-trinitropropyl)-2,4-dinitrobenzene	9	7	5	10	31
α -CH	α CH 13	3-methyl-2,2',4,4',6,6'-hexanitrobiphenyl	13	6	6	12	53
α -CH	α CH 14	3-methyl-2,2',4,4',6,6'-pentanitrobiphenyl	13	7	5	10	143
α -CH	α CH 15	hexanitrostilbene	14	6	6	12	39
α -CH	α CH 16	2,2',4,4',6,6'-hexanitrobibenzyl	14	8	6	12	114
α -CH	α CH 17	3,3'-dimethyl-2,2',4,4',6,6'-hexanitrobiphenyl	14	8	6	14	135
Pyridine	Pyrid 1	2,4,6-trinitropyridine-1-oxide	5	2	4	7	20
Pyridine	Pyrid 2	3,3',5,5'-tetranitro-2,2'-azopyridine	10	4	8	8	56
Pyridine	Pyrid 3	2,6-bis(picrylazo)-3,5-dinitropyridine	17	5	13	16	33

Famille	N°	Nom	C	H	N	O	h50%
Pyridine	Pyrid 4	2,6-bis-(picrylamino)-3,5-dinitropyridine	17	7	11	16	63
Pyridine	Pyrid 5	3,5-bis-(picrylamino)-2,6-dinitropyridine	17	7	11	16	92
Pyridine	Pyrid 6	2,6-bis-picrylamino-pyridine	17	9	9	12	192
Imidazole	Imid 1	2,4,5-trinitroimidazole	3	1	5	6	68
Imidazole	Imid 2	2,4-dinitroimidazole	3	2	4	4	105
Imidazole	Imid 3	ammonium-2,4,5-trinitroimidazole	3	4	6	6	50
Imidazole	Imid 4	ammonium-4,5-dinitroimidazole	3	5	5	4	77
Imidazole	Imid 5	44,5,5-tetranitro-1H-1H-2,2biimidazole	6	2	8	8	37
Imidazole	Imid 6	diammonium-4,4',5,5'-trinitrobiimidazolate	6	8	10	8	105
Imidazole	Imid 7	2,4-dinitro-1-picrylimidazole	9	3	7	10	46
Imidazole	Imid 8	2-nitro-1-picrylimidazole	9	4	6	8	312
Imidazole	Imid 9	4-nitro-1-picrylimidazole	9	4	6	8	161
Imidazole	Imid 10	1-picrylimidazole	9	5	5	6	314
Pyrazole	Pyraz 1	Ammonium-3,5-dinitropyrazole	3	5	5	4	158
Pyrazole	Pyraz 2	4-nitro-1-(2,4,6-trinitrophenyl)-1H-pyrazole	9	4	6	8	112
Pyrazole	Pyraz 3	4-nitro-N-(2,4,6-trinitrophenyl)-1H-pyrazol-3-amine	9	5	7	8	>320
Pyrazole	Pyraz 4	1-methyl-3,5-dinitro-4-(2,4,6-trinitrophenyl)-1H-pyrazole	10	5	7	10	118
Pyrazole	Pyraz 5	1-methyl-3,5-dinitro-N-(2,4,6-trinitrophenyl)-1H-pyrazol-4-amine	10	6	8	10	274
Pyrazole	Pyraz 6	1,4-bis(2,4,6-trinitrophenyl)-1H-pyrazole	15	6	8	12	314
Pyrazole	Pyraz 7	4-nitro-1-picryl-3-picrylamino-pyrazole	15	6	10	14	149
Pyrazole	Pyraz 8	5-nitro-1-picryl-4-picrylamino-pyrazole	15	6	10	14	>320
Furazane	Furaz 1	3-amino-4-nitrofurazan	2	2	4	3	27
Furazane	Furaz 2	4-dinitro-1-bifurazan	4	0	6	6	13
Furazane	Furaz 3	3-nitro-4-picryl-1-amino-furazan	8	3	7	9	60
Furazane	Furaz 4	3-amino-4-picryl-1-amino-furazan	8	5	7	7	120
Furazane	Furaz 5	2,5-dipicryl-1,3,4-oxadiazole	14	4	8	13	
Furazane	Furaz 6	3,4-Bis-(picrylamino)-furazan	14	6	10	13	71
Furazane	Furaz 7	3,5-bis-(picrylamino)-1,2,4-oxadiazole	14	6	10	13	95
Nitro-1.2.4-triazole	124T 1	3-nitro-1,2,4-triazole	2	2	4	2	>320
Nitro-1.2.4-triazole	124T 2	3-nitro-1,2,4-triazole-5-one	2	2	4	3	291
Nitro-1.2.4-triazole	124T 3	ammonium 3-nitro-1,2,4-triazolate	2	5	5	2	>320
Nitro-1.2.4-triazole	124T 4	ammonium 3,5-dinitro-1,2,4-triazolate	2	4	6	4	110
Nitro-1.2.4-triazole	124T 5	4-methyl-3,5-dinitro-1,2,4-triazole	3	3	5	4	155
Nitro-1.2.4-triazole	124T 6	5,5'-dinitro-3,3'-bis-1,2,4-triazole	4	2	8	4	153
Nitro-1.2.4-triazole	124T 7	4-(2-nitroethyl)-3,5-dinitro-1,2,4-triazole	4	4	6	6	35
Nitro-1.2.4-triazole	124T 8	3-nitro-1-picryl-1,2,4-triazole	8	3	7	8	68
Nitro-1.2.4-triazole	124T 9	1-picryl-1,2,4-triazole	8	4	6	6	>320
Nitro-1.2.4-triazole	124T 10	3-picrylamino-1,2,4-triazole	8	5	7	6	>320
Nitro-1.2.4-triazole	124T 11	4-picrylamino-1,2,4-triazole	8	5	7	6	314
Nitro-1.2.4-triazole	124T 12	3-amino-5-picrylamino-1,2,4-triazole	8	6	8	6	230
Nitro-1.2.4-triazole	124T 13	4-(2,4-dinitrobenzyl)-3,5-dinitro-1,2,4-triazole	9	5	7	8	96
Nitro-1.2.4-triazole	124T 14	4-(4-nitrobenzyl)-3,5-dinitro-1,2,4-triazole	9	6	6	6	>320
Nitro-1.2.4-triazole	124T 15	2-picryl-3-picrylamino-1,2,4-triazole	14	6	10	12	>320
Nitro-1.2.4-triazole	124T 16	3,5-bis(picrylamino)-1,2,4-triazole	14	7	11	12	240
Nitro-1.2.4-triazole	124T 17	N,N-dipicryl-5,5'-dinitro-3,3-bis-1,2,4-triazole	16	4	14	16	138
Nitro-1.2.4-triazole	124T 18	5,5-bis(picrylamino)-3,3-bis-1,2,4-triazole	16	8	14	12	>320
Nitro-1.2.3-triazole	123T 1	4-nitro-1,2,3-triazole	2	2	4	2	25
Nitro-1.2.3-triazole	123T 2	ammonium 4-nitro-1,2,3-triazole	2	5	5	2	235
Nitro-1.2.3-triazole	123T 3	4-nitro-1-picryl-1,2,3-triazole	8	3	7	8	9
Nitro-1.2.3-triazole	123T 4	4-nitro-1-picryl-1,2,3-triazole	8	3	7	8	67
Nitro-1.2.3-triazole	123T 5	1-(3',5'-dinitrophenyl)-4-nitro-1,2,3-triazole	8	4	6	6	56
Nitro-1.2.3-triazole	123T 6	1-(3',4'-dinitrophenyl)-4-nitro-1,2,3-triazole	8	4	6	6	51
Nitro-1.2.3-triazole	123T 7	1-picryl-1,2,3-triazole	8	4	6	6	10
Nitro-1.2.3-triazole	123T 8	2-picryl-1,2,3-triazole	8	4	6	6	200
Nitro-1.2.3-triazole	123T 9	1-(3'-amino-2',4',6'-tri-nitrophenyl)-1,2,3-triazole	8	5	7	6	31
Nitro-1.2.3-triazole	123T 10	4-picrylamino-1,2,3-triazole	8	5	7	6	103
Nitro-1.2.3-triazole	123T 11	4,6-dinitro-1-picryl-benzotriazole	12	4	8	10	40
Nitro-1.2.3-triazole	123T 12	5,6-dinitro-1-picryl-benzotriazole	12	4	8	10	35
Nitro-1.2.3-triazole	123T 13	1-picryl-4-picrylamino-1,2,3-triazole	14	6	10	12	35
Nitro-1.2.3-triazole	123T 14	2,6-dipicrylbenzo-[1,2-d:4,5-d']-bistriazole-4,8-dione	18	4	12	14	95
Nitro-1.2.3-triazole	123T 15	1,7-dipicrylbenzo-[1,2-d:4,5-d']-bistriazole	18	6	12	12	38
Nitro-1.2.3-triazole	123T 16	1,5-dipicrylbenzo-[1,2-d:4,5-d']-bistriazole	18	6	12	12	40
Pyrimidine	Pyrimi 1	2,4,6,2',2'',4'',6''-heptanitro-4',6'-diazam-terphenyl	16	5	9	14	58
Pyrimidine	Pyrimi 2	2,4,6,4',2'',4'',6''-heptanitro-2',6'-diazam-terphenyl	16	5	9	14	58
Pyrimidine	Pyrimi 3	1-picryl-2-picrylamino-1,2-dihydro-pyrimidine	16	7	9	12	106
Pyrimidine	Pyrimi 4	5-nitro-2,4,6-tris-(picrylamino)-pyrimidine	22	9	15	20	201
Nitroaliphatique	Aliph 1	1,1,1,3-tetranitrobutane	4	6	4	8	33

Famille	N°	Nom	C	H	N	O	h50%
Nitroaliphatique	Aliph 2	1,1,1,3,5,5,5-heptanitropentane	5	5	7	14	8
Nitroaliphatique	Aliph 3	1,1,1,6,6,6-hexanitro-3-hexyne	6	4	6	12	7
Nitroaliphatique	Aliph 4	1,1,1,6,6,6-hexanitro-3-hexene	6	6	6	12	17
Nitroaliphatique	Aliph 5	3,3,4,4-tetranitrohexane	6	10	4	8	80
Nitroaliphatique	Aliph 6	2,2,4,4,6,6-hexanitroheptane	7	10	6	12	29
Nitroaliphatique	Aliph 7	2,2,4,6,6-pentanitroheptane	7	11	5	10	56
Nitramine	Amin 1	N,N'-dinitro-methanediamine	1	4	4	4	13
Nitramine	Amin 2	N-nitro-N-methyl-formamide	2	4	2	3	320
Nitramine	Amin 3	N,N'-dinitro-1,2-ethanediamine	2	6	4	4	34
Nitramine	Amin 4	methyl-2,2,2-trinitro-ethylnitramine	3	5	5	8	9
Nitramine	Amin 5	trinitroethyl-nitroguanidine	3	5	7	8	15
Nitramine	Amin 6	1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclooctane (RDX)	3	6	6	6	26
Nitramine	Amin 7	N-methyl-N,N'-dinitro-1,2-ethanediamine	3	8	4	4	114
Nitramine	Amin 8	trinitroethyl-cyanomethylnitramine	4	4	6	8	11
Nitramine	Amin 9	bis-(2,2,2-trinitro-ethyl)-nitramine	4	4	8	14	5
Nitramine	Amin 10	N-methyl-N-nitro-(trinitroethyl)-carbamate	4	5	5	10	17
Nitramine	Amin 11	N,N'-dimethyl-N,N'-dinitrooxamide	4	6	4	6	79
Nitramine	Amin 12	N-nitro-N-(trinitro-ethyl)-glycinamide	4	6	6	9	17
Nitramine	Amin 13	1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctane (HMX)	4	8	8	8	29
Nitramine	Amin 14	N,N'-dinitro-N-[2-(nitroamino)ethyl]-1,2-ethanediamine	4	10	6	6	39
Nitramine	Amin 15	1,3,3,5,5-pentanitropiperidine	5	6	6	10	14
Nitramine	Amin 16	2,2,2-trinitroethyl-3',3',3'-trinitropropyl-nitramine	5	6	8	14	6
Nitramine	Amin 17	N,N'-bis-2,2,2-trinitroethyl-N,N'-dinitro-methanediamine	5	6	10	16	5
Nitramine	Amin 18	trinitroethyl-N-ethyl-N-nitro-carbamate	5	7	5	10	19
Nitramine	Amin 19	trinitroethyl-2-methoxy-ethylnitramine	5	9	5	9	42
Nitramine	Amin 20	N-methyl-N'-trinitro-ethyl-N,N'-dinitro-1,2-ethanediamine	5	9	7	10	11
Nitramine	Amin 21	N,N'-3,3-tetranitro-5-pentanediamine	5	10	6	8	35
Nitramine	Amin 22	N-nitro-N-(3,3,3-trinitropropyl)-2,2,2-trinitroethylcarbamate	6	6	8	16	9
Nitramine	Amin 23	2,2,2-trinitroethyl-N-(2,2,2-trinitroethyl)-nitraminoacetate	6	6	8	16	9
Nitramine	Amin 24	2,2,2-trinitroethyl-4-nitrazavalerate	6	9	5	10	35
Nitramine	Amin 25	trinitropropyl-(2,2-dinitropropyl)-nitramine	6	9	7	12	17
Nitramine	Amin 26	2',2'-trinitroethyl-2,5-dinitrazahexanoate	6	9	7	12	15
Nitramine	Amin 27	2,2,2-trinitroethyl-3,3-dinitrobutylnitramine	6	9	7	12	20
Nitramine	Amin 28	N-(2,2-Dinitropropyl)-N-2,2-trinitro-l-propanamine	6	10	6	10	29
Nitramine	Amin 29	1,7-dimethoxy-2,4,6-trinitrazaheptane .	6	14	6	8	166
Nitramine	Amin 30	N,N'-dinitro-N,N'-bis-[(nitroamino)ethyl]-1,2-ethanediamine	6	14	8	8	53
Nitramine	Amin 31	bis-(trinitroethyl)-2,4-dinitrazapentanedioate	7	6	10	20	10
Nitramine	Amin 32	2,2-dinitropropyl-5,5,5-trinitro-2-nitrazapentanoate	7	9	7	14	16
Nitramine	Amin 33	trinitroethyl-5,5-dinitro-3-nitrazahexanoate	7	9	7	14	25
Nitramine	Amin 34	2,2,2-trinitroethyl-2,5,5-trinitro-2-azahexanoate	7	9	7	14	22
Nitramine	Amin 35	N-nitro-N,N'-bis-(trinitropropyl)-urea	7	9	9	15	21
Nitramine	Amin 36	2,2,2-trinitroethyl-2,4,6,6-tetranitro-2,4-diazaheptanoate	7	9	9	16	18
Nitramine	Amin 37	bis-(2,2,2-trinitroethyl)-3-nitrazaglutarate	8	8	8	18	14
Nitramine	Amin 38	N,N'-dinitro-N,N'-bis-3,3,3-trinitropropyl)-oxamide	8	8	10	18	9
Nitramine	Amin 39	bis-(trinitroethyl)-2,4,6-trinitraza-heptanedioate	8	8	12	22	13
Nitramine	Amin 40	2,2,6,9,9-pentanitro-4-oxa-5-oxo-6-azadecane	8	12	6	12	47
Nitramine	Amin 41	1,1,1,3,6,9,1,1,1,1,1-nonanitro-3,6,9-triazaundecane	8	12	12	18	12
Nitramine	Amin 42	N-(2,2-dinitrobutyl)-N-2,2-trinitro-l-butanamine	8	12	4	10	80
Nitramine	Amin 43	N,N'-dinitro-N,N'-bis-(3-nitrazabutyl)-oxamide	8	14	8	10	90
Nitramine	Amin 44	2,2,4,7,9,9-hexanitro-4,7-diazadecane	8	14	8	12	72
Nitramine	Amin 45	N,N'-dinitromethylene-bis-(4,4,4-trinitro)-butyramide	9	10	10	18	13
Nitramine	Amin 46	1,1,1,5,7,10,14,14,14-nonanitro-3-12-dioxa-4,11-dioxo-5,7,10-triazatetradecane	9	10	12	22	11
Nitramine	Amin 47	bis-(5,5,5-trinitro-3-nitrazapentanoyl)-methylenedinitramine	9	10	14	22	15
Nitramine	Amin 48	1,1,1,4,6,6,8,11,11,11-decanitro-4,8-diazaundecane	9	12	12	20	11
Nitramine	Amin 49	1,1,1,3,6,6,9,11,11,11-decanitro-3,9-diazaundecane	9	12	12	20	10
Nitramine	Amin 50	bis-(2,2,2-trinitroethyl)-4-nitraza-1,7-heptanedioate	10	12	8	18	29
Nitramine	Amin 51	bis-(2,2,2-trinitroethyl)-3,6-dinitraza-1,8-octanedioate	10	12	10	20	29
Nitramine	Amin 52	bis-(trinitroethyl)-2,5,8-trinitrazanonanedioate	10	12	12	22	17
Nitramine	Amin 53	N,N'-dinitro-N,N'-bis-(3,3-dinitrobutyl)-oxamide-triazatetradecane	10	14	8	14	37
Nitramine	Amin 54	1,1,1,3,6,9,12,14,14,14-decanitro-3,6,9,12-tetraza-tetradecane	10	16	14	20	19
Nitramine	Amin 55	bis-(trinitroethyl)-5,5-dinitro-2,8-dinitotrazanonanedioate	11	12	12	24	12
Nitramine	Amin 56	2,2,4,7,7,10,12,12-octanitro-4,10-diazatridecane	11	18	10	16	44
Nitramine	Amin 57	2,2,5,7,7,9,12,12-octanitro-5,9-diazatridecane	11	18	10	16	37
Nitramine	Amin 58	1,4-bis-(5,5,5-trinitro-2-nitrazapentanoate)-2-butynes	12	12	10	20	16
Nitramine	Amin 59	1,1,1,18,18,18-hexanitro-3,16-dioxa-4,15-dioxo-5,8,11,14-tetranitrazaoctadecane	12	16	14	24	19
Nitramine	Amin 60	1,1,3,6,6,8,10,10,13,15,15,15-tridecanitro-3,8,13-triazapentadecane	12	16	16	26	23
Nitramine	Amin 61	2,2-dinitropropanediol-bis-(5,5-dinitro-2-nitraza-hexanoate)	13	18	10	20	138

Famille	N°	Nom	C	H	N	O	h50%
Nitramine	Amin 62	2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20)	6	6	12	12	16
Nitrate Ester	Ester 1	1,2,3-propanetrioltrinitrate (NG)	3	5	3	9	20
Nitrate Ester	Ester 2	N-(2,2,2-trinitroethyl)-nitraminoethylnitrate	4	6	6	11	7
Nitrate Ester	Ester 3	tétranitrate de pentaérythritol (PETN)	5	8	4	12	13
Nitrate Ester	Ester 4	3-[N-(2,2,2-trinitro-ethyl)-nitramino]-propylnitrate	5	8	6	11	12
Nitrate Ester	Ester 5	3,5,5-trinitro-3-azahexylnitrate	5	9	5	9	21
Nitrate Ester	Ester 6	1,9-dinitrato-2,4,6,8-tetranitrazanonane	5	10	10	14	10
Nitrate Ester	Ester 7	4,4,8,8-tetranitro-1,11-dinitrato-6-nitrazoundecane	10	16	8	16	87
Nitrohétérocycle	Hetero 1	ammonium 5-nitro-tetrazolate	1	4	6	2	30
Nitrohétérocycle	Hetero 2	ethylenediammonium di-5-nitroelazolate	4	10	12	4	42
Nitrohétérocycle	Hetero 3	3,5-dinitroisoxazole	3	1	3	5	29
Nitrohétérocycle	Hetero 4	1,4-dinitroglycoluril (DINGU)	4	4	6	6	100
Nitrohétérocycle	Hetero 5	1-nitro-2,5-bis-(trinitromethyl)-pyrrolidine	6	6	8	14	6
Nitrohétérocycle	Hetero 6	5-picrylamino-tetrazole	7	4	8	6	36
Nitrohétérocycle	Hetero 7	3,3,9,9-tetranitro-1,5,7,11-tetraoxaspiro-(5,5)-undecane	7	8	4	12	66
Nitrohétérocycle	Hetero 8	N-(2,2,2-trinitroethyl)-3,3,5-tetranitropiperine	7	8	8	14	18
Nitrohétérocycle	Hetero 9	N-(trinitropropyl)-3,3,5,5-tetranitropiperidine	8	10	8	14	29
Nitrohétérocycle	Hetero 10	1,3,7,9-tetranitrodibenzo-1,3,4,6-tetraazapentalene	12	4	8	8	85
Nitrohétérocycle	Hetero 11	3,6-bis-(picrylamino)-s-tetrazine	14	6	12	12	61
Nitrohétérocycle	Hetero 12	1,3,5-tris(1-oxo-5,5,5-trinitro-3-nitrazapentyl)-s-triazacyclohexane	15	18	18	27	13
Nitrohétérocycle	Hetero 13	tripicryl-s-triazene	21	6	12	18	85
Gpe spécifiques	Gpe 1	2,2,2-trinitroethylcarbamate	3	4	4	8	18
Gpe spécifiques	Gpe 2	2,2-dinitro-1,3-propane-diol	3	6	2	6	110
Gpe spécifiques	Gpe 3	methyl-2,2,2-trinitro-ethylcarbonate	4	5	3	9	28
Gpe spécifiques	Gpe 4	4,4,4-trinitrobutyramide	4	6	4	7	40
Gpe spécifiques	Gpe 5	bis-(2,2,2-trinitro-ethyl)-carbonate	5	4	6	15	16
Gpe spécifiques	Gpe 6	methylene-bis-N,N'-(2,2,2-trinitroacetamide)	5	4	8	14	9
Gpe spécifiques	Gpe 7	bis-(trinitroethoxy)-methane	5	6	6	14	17
Gpe spécifiques	Gpe 8	N,N'-bis-(2,2,2-trinitroethyl)-urea	5	6	8	13	17
Gpe spécifiques	Gpe 9	5,5,5-trinitropentan-2-one	5	7	3	7	125
Gpe spécifiques	Gpe 10	ethyl-2,2,2-trinitro-ethylcarbonate	5	7	3	9	81
Gpe spécifiques	Gpe 11	N-(2:propyl)trinitroacetamide	5	8	4	7	112
Gpe spécifiques	Gpe 12	bis-(trinitroethyl)-oxalate	6	4	6	16	15
Gpe spécifiques	Gpe 13	2,2,2-trinitroethyl-4,4,4-trinitrobutyrate	6	6	6	14	18
Gpe spécifiques	Gpe 14	bis-(trinitroethyl)-oxamide	6	6	8	14	13
Gpe spécifiques	Gpe 15	trinitroethyl-2,2-dinitropropylcarbonate	6	7	5	13	15
Gpe spécifiques	Gpe 16	N-trinitroethyl-4,4,4-trinitrobutyramide	6	7	7	13	18
Gpe spécifiques	Gpe 17	1,5-bis-(trinitroethyl)-biuret	6	7	9	14	24
Gpe spécifiques	Gpe 18	N-(t-butyl)-trinitro-acetamide	6	10	4	7	110
Gpe spécifiques	Gpe 19	tris-(2,2,2-trinitroethyl)-orthoformate	7	7	9	21	7
Gpe spécifiques	Gpe 20	1,1,1,7,7,7-hexanitro-heptan-4-one	7	8	6	13	34
Gpe spécifiques	Gpe 21	methylene-bis-(trinitro-ethyl)-carbamate	7	8	8	16	27
Gpe spécifiques	Gpe 22	2,2-dinitropropyl-trinitrobutyrate	7	9	5	12	151
Gpe spécifiques	Gpe 23	2,2,2-trinitroethyl-4,4-dinitrovalerate	7	9	5	12	70
Gpe spécifiques	Gpe 24	bis-(2,2-dinitropropyl)-carbonate	7	10	4	11	300
Gpe spécifiques	Gpe 25	2,2-dinitropropyl-4,4,4-trinitrobutyramide	7	10	6	11	72
Gpe spécifiques	Gpe 26	bis-(trinitropropyl)-urea	8	10	8	13	23
Gpe spécifiques	Gpe 27	bis-(1,1,1-trinitro-2-propyl)-urea	8	10	8	13	19
Gpe spécifiques	Gpe 28	bis-(trinitroethyl)-fumarate	8	6	6	16	14
Gpe spécifiques	Gpe 29	trinitroethyl-bis-(trinitroethoxy)-acetate	8	7	9	22	6
Gpe spécifiques	Gpe 30	4,4,4-trinitrobutyricanhydride	8	8	6	15	30
Gpe spécifiques	Gpe 31	bis-(2,2,2-trinitro-ethyl)-succinate	8	8	6	16	30
Gpe spécifiques	Gpe 32	bis-(2,2-dinitropropyl)-oxalate	8	10	4	12	227
Gpe spécifiques	Gpe 33	N,N'-bis-(3,3,3-trinitropropyl)-oxamide	8	10	8	14	45
Gpe spécifiques	Gpe 34	2,2,2-trinitroethyl-4,4-dinitrohexanoate	8	11	5	12	138
Gpe spécifiques	Gpe 35	2,2-dinitrobutyl-4,4,4-trinitrobutyramide	8	11	5	12	101
Gpe spécifiques	Gpe 36	2,2-dinitropropyl-4,4-dinitrovalerate	9	12	4	10	>320
Gpe spécifiques	Gpe 37	nitroisobutyl-4,4,4-trinitrobutyrate	9	12	4	10	279
Gpe spécifiques	Gpe 38	tetrakis-(2,2,2-trinitro-ethyl)-orthocarbonate	10	8	12	28	7
Gpe spécifiques	Gpe 39	methylene-bis-(4,4,4-trinitrobutyramide)	9	12	8	14	113
Gpe spécifiques	Gpe 40	ethylene-bis-(4,4,4-trinitrobutyrate)	10	12	6	16	120
Gpe spécifiques	Gpe 41	N,N-bis-(1,2-dinitro-propyl)-4,4,4-trinitro-butylamide	10	14	8	15	72
Gpe spécifiques	Gpe 42	bis-(2,2,2-trinitro-ethyl)-4,4-dinitro-heptanedioate	15	12	8	20	68
Gpe spécifiques	Gpe 43	2,2-dinitropropane-1,3,1,3-diol-bis-(4,4,4-trinitrobutyrate)	11	12	8	20	50
Gpe spécifiques	Gpe 44	bis-(2,2,2-trinitro-ethyl)-4,4,6,6,8,8-hexanitro-undecanedioate	15	16	12	28	32
Gpe spécifiques	Gpe 45	1,1-diamino-2,2-dinitroéthène (FOX-7)	2	4	4	4	126

Famille	N°	Nom	C	H	N	O	h50%
Furoxane	Furox 1	benzotrifuroxan (BTF)	6	0	6	6	53
Furoxane	Furox 2	5,7-diamino-4,6-dinitrobenzofuroxan	6	4	6	6	120
Furoxane	Furox 3	4,6-dinitrobenzofuroxan	6	2	4	6	76
Furoxane	Furox 4	7-amino-4,6-dinitrobenzofuroxan	6	3	5	6	100

Tableau 42 : Liste des molécules du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact avec leurs formules brutes et leurs sensibilités

Annexe VII : Propriétés moléculaires des composés du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact

N°	Propriétés moléculaires							N°	Propriétés moléculaires						
	C	H	N	O	MW (g.mol ⁻¹)	n _{NO2}	OB ₁₀₀ + 100		C	H	N	O	MW (g.mol ⁻¹)	n _{NO2}	OB ₁₀₀ + 100
Aro 1	6	0	6	12	348	6	100.0	Pyrid 1	5	2	4	7	230	3	44.6
Aro 2	6	0	6	6	252	3	61.9	Pyrid 2	10	4	8	8	364	4	20.2
Aro 3	6	2	4	8	258	4	69.0	Pyrid 3	17	5	13	16	647	8	44.6
Aro 4	6	2	6	10	318	5	84.9	Pyrid 4	17	7	11	16	621	8	20.2
Aro 5	6	3	3	6	213	3	43.7	Pyrid 5	17	7	11	16	621	8	44.6
Aro 6	6	3	3	7	229	3	54.6	Pyrid 6	17	9	9	12	531	6	20.2
Aro 7	6	3	3	8	245	3	64.1	Imid 1	3	1	5	6	203	3	96.1
Aro 8	6	3	3	9	261	3	72.4	Imid 2	3	2	4	4	158	2	69.6
Aro 9	6	3	5	8	273	4	67.8	Imid 3	3	4	6	6	220	3	85.5
Aro 10	6	4	2	6	200	2	36.0	Imid 4	3	5	5	4	175	2	58.9
Aro 11	6	4	2	6	200	2	36.0	Imid 5	6	2	8	8	314	4	74.5
Aro 12	6	4	4	6	228	3	43.9	Imid 6	6	8	10	8	348	4	63.2
Aro 13	6	4	4	7	244	3	54.1	Imid 7	9	3	7	10	369	5	58.8
Aro 14	6	5	5	6	243	3	44.0	Imid 8	9	4	6	8	324	4	40.7
Aro 15	6	5	5	7	259	3	53.7	Imid 9	9	4	6	8	324	4	40.7
Aro 16	6	6	4	7	246	3	48.0	Imid 10	9	5	5	6	279	3	16.8
Aro 17	6	6	6	6	258	3	44.2	Pyraz 1	3	5	5	4	175	2	58.9
Aro 18	7	2	4	6	238	3	39.5	Pyraz 2	9	4	6	8	324	4	40.7
Aro 19	7	3	3	8	257	3	53.3	Pyraz 3	9	5	7	8	339	4	41.0
Aro 20	7	5	3	7	243	3	37.4	Pyraz 4	10	5	7	10	383	5	47.8
Aro 21	7	6	4	7	258	3	38.0	Pyraz 5	10	6	8	10	398	5	47.7
Aro 22	8	7	3	8	273	3	32.6	Pyraz 6	15	6	8	12	490	6	31.4
Aro 23	9	4	6	14	420	6	77.1	Pyraz 7	15	6	10	14	550	4	44.7
Aro 24	9	5	5	12	375	5	63.7	Pyraz 8	15	6	10	14	550	4	44.7
Aro 25	9	5	5	13	391	5	69.3	Furaz 1	2	2	4	3	130	1	75.4
Aro 26	10	4	4	8	308	4	27.3	Furaz 2	4	0	6	6	228	2	86.0
Aro 27	10	7	5	12	389	5	52.7	Furaz 3	8	3	7	9	341	4	60.1
Aro 28	12	4	6	12	424	6	47.2	Furaz 4	8	5	7	7	311	3	40.8
Aro 29	12	4	6	13	440	6	52.7	Furaz 5	14	4	8	13	492	6	44.7
Aro 30	12	4	6	14	456	6	57.9	Furaz 6	14	6	10	13	522	6	44.8
Aro 31	12	5	7	12	439	6	47.2	Furaz 7	14	6	10	13	522	6	44.8
Aro 32	12	6	8	12	454	6	47.1	124T 1	2	2	4	2	114	1	57.9
Aro 33	13	5	5	11	407	5	31.2	124T 2	2	2	4	3	130	1	75.4
Aro 34	18	5	9	18	635	9	48.3	124T 3	2	5	5	2	131	1	45.0
Aro 35	18	6	8	16	590	8	37.6	124T 4	2	4	6	4	176	2	81.8
Aro 36	18	6	8	16	590	8	37.6	124T 5	3	3	5	4	173	2	67.6
Aro 37	18	6	8	16	590	8	37.6	124T 6	4	2	8	4	226	2	64.6
Aro 38	24	6	12	24	846	10	48.9	124T 7	4	4	6	6	232	3	72.4
Aro 39	24	6	14	24	874	12	50.6	124T 8	8	3	7	8	325	4	53.2
Aro 40	7	5	5	8	287	3	52.6	124T 9	8	4	6	6	280	3	31.4
αCH 1	7	3	7	7	297	3	54.2	124T 10	8	5	7	6	295	3	32.2
αCH 2	7	4	4	7	256	3	43.8	124T 11	8	5	7	6	295	3	32.2
αCH 3	7	5	3	6	227	3	26.0	124T 12	8	6	8	6	310	3	32.9
αCH 4	7	5	3	6	227	3	26.0	124T 13	9	5	7	8	339	4	41.0
αCH 5	7	5	3	7	243	3	37.4	124T 14	9	6	6	6	294	3	18.4
αCH 6	7	5	3	7	243	3	37.4	124T 15	14	6	10	12	506	6	39.9
αCH 7	8	4	6	12	376	6	74.5	124T 16	14	7	11	12	521	6	40.1
αCH 8	8	5	3	6	239	3	16.3	124T 17	16	4	14	16	648	8	55.6
αCH 9	8	5	5	10	331	5	58.9	124T 18	16	8	14	12	588	6	34.7
αCH 10	8	7	3	7	257	3	22.2	123T 1	2	2	4	2	114	1	57.9
αCH1 1	9	6	6	12	390	6	63.1	123T 2	2	5	5	2	131	1	45.0
αCH 12	9	7	5	10	345	5	46.7	123T 3	8	3	7	8	325	4	53.2
αCH 13	13	6	6	12	438	6	37.9	123T 4	8	3	7	8	325	4	53.2
αCH 14	13	7	5	10	393	5	20.6	123T 5	8	4	6	6	280	3	31.4
αCH 15	14	6	6	12	450	6	32.4	123T 6	8	4	6	6	280	3	31.4
αCH 16	14	8	6	12	452	6	29.2	123T 7	8	4	6	6	280	3	31.4
αCH 17	14	8	6	12	452	6	29.2	123T 8	8	4	6	6	280	3	31.4

N°	Propriétés moléculaires							N°	Propriétés moléculaires						
	C	H	N	O	MW (g.mol ⁻¹)	n _{NO2}	OB ₁₀₀ + 100		C	H	N	O	MW (g.mol ⁻¹)	n _{NO2}	OB ₁₀₀ + 100
123T 9	8	5	7	6	295	3	32.2	Amin 47	9	10	14	22	666	10	97.6
123T 10	8	5	7	6	295	3	32.2	Amin 48	9	12	12	20	608	10	89.5
123T 11	12	4	8	10	420	5	39.0	Amin 49	9	12	12	20	608	10	89.5
123T 12	12	4	8	10	420	5	39.0	Amin 50	10	12	8	18	532	7	75.9
123T 13	14	6	10	12	506	6	39.9	Amin 51	10	12	10	20	592	8	83.8
123T 14	18	4	12	14	612	6	37.3	Amin 52	10	12	12	22	652	9	90.2
123T 15	18	6	12	12	582	6	25.8	Amin 53	10	14	8	14	470	6	55.7
123T 16	18	6	12	12	582	6	25.8	Amin 54	10	16	14	20	652	10	80.4
Pyrimi 1	16	5	9	14	547	7	40.0	Amin 55	11	12	12	24	696	10	90.8
Pyrimi 2	16	5	9	14	547	7	40.0	Amin 56	11	18	10	16	546	8	56.0
Pyrimi 3	16	7	9	12	517	6	27.3	Amin 57	11	18	10	16	546	8	56.0
Pyrimi 4	22	9	15	20	803	9	43.2	Amin 58	12	12	10	20	616	8	74.0
Aliph 1	4	6	4	8	238	4	79.8	Amin 59	12	16	14	24	740	10	82.7
Aliph 2	5	5	7	14	387	7	106.2	Amin 60	12	16	16	26	800	13	88.0
Aliph 3	6	4	6	12	352	6	90.9	Amin 61	13	18	10	20	634	8	62.1
Aliph 4	6	6	6	12	354	6	86.4	Amin 62	2	4	4	4	148	2	78.3
Aliph 5	6	10	4	8	266	4	45.9	Ester 1	3	5	3	9	227	3	103.5
Aliph 6	7	10	6	12	370	6	69.7	Ester 2	4	6	6	11	314	5	100.0
Aliph 7	7	11	5	10	325	5	53.2	Ester 3	5	8	4	12	316	4	89.9
Amin 1	1	4	4	4	136	2	100.0	Ester 4	5	8	6	11	328	5	85.4
Amin 2	2	4	2	3	104	1	53.8	Ester 5	5	9	5	9	283	4	68.9
Amin 3	2	6	4	4	150	2	68.0	Ester 6	5	10	10	14	434	6	96.3
Amin 4	3	5	5	8	239	4	96.7	Ester 7	10	16	8	16	504	7	61.9
Amin 5	3	5	7	8	267	4	97.0	Hetero 1	1	4	6	2	132	1	75.8
Amin 6	3	6	6	6	222	3	78.4	Hetero 2	4	10	12	4	290	1	50.3
Amin 7	3	8	4	4	164	2	41.5	Hetero 3	3	1	3	5	159	2	84.9
Amin 8	4	4	6	8	264	4	87.9	Hetero 4	4	4	6	6	232	2	72.4
Amin 9	4	4	8	14	388	7	116.5	Hetero 5	6	6	8	14	414	7	96.1
Amin 10	4	5	5	10	283	4	97.2	Hetero 6	7	4	8	6	296	3	45.9
Amin 11	4	6	4	6	206	2	61.2	Hetero 7	7	8	4	12	340	4	71.8
Amin 12	4	6	6	9	282	4	88.7	Hetero 8	7	8	8	14	428	7	85.0
Amin 13	4	8	8	8	296	4	78.4	Hetero 9	8	10	8	14	442	7	74.7
Amin 14	4	10	6	6	238	3	52.9	Hetero 10	12	4	8	8	388	4	25.8
Amin 15	5	6	6	10	310	5	84.5	Hetero 11	14	6	12	12	534	6	43.1
Amin 16	5	6	8	14	402	7	104.0	Hetero 12	15	18	18	27	882	9	78.2
Amin 17	5	6	10	16	462	8	110.4	Hetero 13	21	6	12	18	714	9	39.5
Amin 18	5	7	5	10	297	4	81.1	Gpe 1	3	4	4	8	224	3	100.0
Amin 19	5	9	5	9	283	4	68.9	Gpe 2	3	6	2	6	166	2	71.1
Amin 20	5	9	7	10	327	5	78.0	Gpe 3	4	5	3	9	239	3	90.0
Amin 21	5	10	6	8	282	4	60.3	Gpe 4	4	6	4	7	222	3	71.2
Amin 22	6	6	8	16	446	7	103.6	Gpe 5	5	4	6	15	388	6	112.4
Amin 23	6	6	8	16	446	7	103.6	Gpe 6	5	4	8	14	400	6	108.0
Amin 24	6	9	5	10	311	4	66.6	Gpe 7	5	6	6	14	374	6	104.3
Amin 25	6	9	7	12	371	6	80.6	Gpe 8	5	6	8	13	386	6	100.0
Amin 26	6	9	7	12	371	5	80.6	Gpe 9	5	7	3	7	221	3	52.9
Amin 27	6	9	7	12	371	6	80.6	Gpe 10	5	7	3	9	253	3	71.5
Amin 28	6	10	6	10	326	5	65.6	Gpe 11	5	8	4	7	236	3	52.5
Amin 29	6	14	6	8	298	3	40.9	Gpe 12	6	4	6	16	416	6	107.7
Amin 30	6	14	8	8	326	2	46.0	Gpe 13	6	6	6	14	386	6	95.9
Amin 31	7	6	10	20	550	8	108.7	Gpe 14	6	6	8	14	414	6	96.1
Amin 32	7	9	7	14	415	6	82.7	Gpe 15	6	7	5	13	357	5	88.8
Amin 33	7	9	7	14	415	6	82.7	Gpe 16	6	7	7	13	385	6	89.6
Amin 34	7	9	7	14	415	6	82.7	Gpe 17	6	7	9	14	429	6	94.4
Amin 35	7	9	9	15	459	7	87.8	Gpe 18	6	10	4	7	250	3	36.0
Amin 36	7	9	9	16	475	7	91.6	Gpe 19	7	7	9	21	553	9	110.1
Amin 37	8	8	8	18	504	7	93.7	Gpe 20	7	8	6	13	384	6	79.2
Amin 38	8	8	10	18	532	7	94.0	Gpe 21	7	8	8	16	460	6	93.0
Amin 39	8	8	12	22	624	9	105.1	Gpe 22	7	9	5	12	355	5	70.7
Amin 40	8	12	6	12	384	5	58.3	Gpe 23	7	9	5	12	355	5	70.7
Amin 41	8	12	12	18	564	9	88.7	Gpe 24	7	10	4	11	326	4	60.7
Amin 42	8	12	4	10	324	5	40.7	Gpe 25	7	10	6	11	354	5	63.8
Amin 43	8	14	8	10	382	4	45.5	Gpe 26	8	10	8	13	426	6	70.0
Amin 44	8	14	8	12	414	6	57.5	Gpe 27	8	10	8	13	426	6	70.0
Amin 45	9	10	10	18	546	8	85.3	Gpe 28	8	6	6	16	442	6	89.1
Amin 46	9	10	12	22	638	9	97.5	Gpe 29	8	7	9	22	581	6	106.9

N°	Propriétés moléculaires							N°	Propriétés moléculaires						
	C	H	N	O	MW (g.mol ⁻¹)	n _{NO2}	OB ₁₀₀ + 100		C	H	N	O	MW (g.mol ⁻¹)	n _{NO2}	OB ₁₀₀ + 100
Gpe 30	8	8	6	15	428	6	81.3	Gpe 40	10	12	6	16	472	6	66.1
Gpe 31	8	8	6	16	444	6	85.6	Gpe 41	10	14	8	15	486	7	60.5
Gpe 32	8	10	4	12	354	4	59.3	Gpe 42	15	12	8	20	624	8	59.0
Gpe 33	8	10	8	14	442	6	74.7	Gpe 43	11	12	8	20	576	8	77.8
Gpe 34	8	11	5	12	369	5	58.8	Gpe 44	15	16	12	28	812	12	80.3
Gpe 35	8	11	5	12	369	6	58.8	Gpe 45	2	4	4	4	148	2	78.4
Gpe 36	9	12	4	10	336	4	33.3	Furox 1	6	0	6	6	252	3	61.9
Gpe 37	9	12	4	10	336	4	33.3	Furox 2	6	4	6	6	256	2	50.0
Gpe 38	10	8	12	28	744	12	108.6	Furox 3	6	2	4	6	226	2	50.4
Gpe 39	9	12	8	14	456	6	64.9	Furox 4	6	4	5	6	242	2	47.1

Tableau 43 : Propriétés moléculaires pour les molécules du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact

Annexe VIII : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact

N°	Propriétés liées aux potentiels électrostatiques											
	\bar{V} kcal.mol ⁻¹	A bohr ²	\bar{V}^+ kcal.mol ⁻¹	A^+ bohr ²	\bar{V}^- kcal.mol ⁻¹	A^- bohr ²	\bar{V} kcal.mol ⁻¹	σ^{2+} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ^{2-} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ_{tot}^2 (kcal.mol ⁻¹) ²	ν	$\nu \cdot \sigma_{tot}^2$ (kcal.mol ⁻¹) ²
Aro 1	6.42	273.2	14.76	553.9	-4.63	418.7	11.04	187.9	8.7	196.6	0.042	8.28
Aro 2	5.29	214.4	18.26	384.6	-7.90	378.5	13.64	127.1	21.1	148.2	0.122	18.11
Aro 3	6.48	228.6	20.71	417.5	-8.50	396.4	15.28	149.4	19.3	168.8	0.101	17.12
Aro 4	5.19	254.7	22.76	413.1	-9.52	493.5	16.37	190.8	22.1	212.9	0.093	19.81
Aro 5	6.20	203.6	19.41	402.4	-10.28	322.5	15.16	80.1	27.9	108.0	0.191	20.67
Aro 6	5.91	208.7	19.44	416.1	-11.32	326.8	15.63	95.3	37.5	132.8	0.203	26.91
Aro 7	5.65	212.5	19.31	422.8	-11.66	333.7	15.71	98.0	40.2	138.3	0.206	28.53
Aro 8	5.21	219.2	19.34	432.7	-12.36	347.8	16.06	117.9	45.8	163.7	0.202	32.99
Aro 9	5.31	232.1	21.61	425.3	-11.97	401.0	17.11	127.3	33.4	160.7	0.165	26.45
Aro 10	4.01	187.8	16.01	409.4	-14.9	259.3	14.90	64.0	86.5	150.6	0.244	36.81
Aro 11	4.43	189.5	14.44	405.5	-10.66	269.0	12.33	49.1	35.7	84.9	0.244	20.68
Aro 12	5.54	210.4	18.55	433.3	-12.31	315.6	15.40	77.4	77.4	117.8	0.225	26.55
Aro 13	5.19	215.2	18.06	438.5	-12.02	327.7	15.06	77.5	38.7	116.1	0.222	25.79
Aro 14	4.96	216.6	17.01	465.6	-13.40	305.6	14.82	64.5	48.4	112.9	0.245	27.65
Aro 15	4.68	221.4	17.01	470.0	-13.53	318.2	14.97	69.2	54.0	123.2	0.246	30.33
Aro 16	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Aro 17	4.54	222.4	15.16	501.8	-13.83	290.1	13.68	50.0	58.4	108.5	0.248	26.95
Aro 18	6.62	222.0	22.06	420.4	-10.94	369.8	17.05	140.8	41.6	182.4	0.176	32.14
Aro 19	5.01	228.4	19.99	414.5	-10.55	398.8	15.61	127.2	33.4	160.6	0.165	26.44
Aro 20	5.07	227.7	17.33	457.8	-10.84	352.7	14.17	63.3	32.0	95.3	0.223	21.26
Aro 21	4.22	234.5	16.46	482.8	-12.54	352.2	14.35	64.3	42.9	107.2	0.240	25.72
Aro 22	3.78	252.2	15.11	511.7	-11.22	386.2	13.10	46.0	34.8	80.9	0.245	19.82
Aro 23	5.81	341.0	18.56	620.9	-7.54	592.9	13.68	131.0	16.2	147.2	0.098	14.43
Aro 24	6.20	324.4	17.02	662.3	-8.35	492.4	13.23	106.3	31.0	137.3	0.175	24.00
Aro 25	5.25	326.4	16.82	638.8	-8.89	523.0	13.26	100.1	34.5	134.6	0.191	25.64
Aro 26	4.25	261.7	20.87	469.5	-12.63	462.3	16.91	86.5	32.9	119.4	0.199	23.81
Aro 27	4.51	315.7	18.16	615.7	-12.04	508.1	15.20	87.5	38.8	126.3	0.213	26.87
Aro 28	7.38	341.0	17.90	726.4	-8.28	487.7	13.54	93.4	22.2	115.6	0.155	17.93
Aro 29	6.44	347.1	17.38	710.6	-8.38	525.0	13.35	100.0	21.0	120.9	0.143	17.32
Aro 30	5.47	351.0	17.33	685.5	-8.94	564.2	13.57	108.0	23.3	131.3	0.146	19.18
Aro 31	6.85	355.3	18.69	721.4	-8.86	543.4	14.26	100.7	24.5	125.2	0.157	19.72
Aro 32	5.40	352.7	17.05	726.8	-10.61	528.7	13.96	95.7	34.5	130.3	0.195	25.37
Aro 33	5.85	338.8	16.72	702.2	-9.29	503.8	13.22	74.4	27.4	101.8	0.197	20.01
Aro 34	7.05	475.0	17.58	1002.5	-8.27	688.7	13.45	106.3	22.1	128.4	0.142	18.29
Aro 35	7.94	467.5	20.13	963.5	-8.82	700.8	15.20	160.4	23.6	184.0	0.112	20.57
Aro 36	7.31	467.9	19.15	960.5	-8.81	705.3	14.59	125.8	23.3	149.1	0.132	19.68
Aro 37	7.00	468.4	19.15	953.6	-9.24	714.1	14.72	127.2	26.7	153.9	0.143	22.06
Aro 38	6.93	612.9	17.09	1293.0	-7.84	888.9	13.03	105.6	20.2	125.8	0.135	16.99
Aro 39	6.91	654.6	17.43	1355.1	-7.72	975.4	13.15	102.8	18.8	121.6	0.131	15.92
Aro 40	5.55	253.9	19.76	480.9	-10.60	423.1	15.55	108.6	34.2	142.8	0.182	26.01
α CH 1	6.11	221.5	19.93	427.8	-10.29	360.5	15.52	105.8	33.3	139.1	0.182	25.35
α CH 2	4.31	237.8	18.17	436.5	-10.44	409.9	14.60	120.8	29.7	150.5	0.158	23.82
α CH 3	5.59	218.1	17.86	444.6	-10.83	332.0	14.40	62.4	29.8	92.2	0.219	20.17
α CH 4	4.92	223.0	17.73	440.8	-11.08	353.0	14.51	90.1	33.9	124.0	0.199	24.64
α CH 5	5.67	224.7	17.63	454.5	-10.07	345.5	14.05	76.3	29.7	105.9	0.202	21.35
α CH 6	5.07	224.7	17.12	455.7	-10.87	344.3	14.05	67.5	31.3	98.8	0.216	21.37
α CH 7	5.85	293.0	20.54	509.0	-8.16	534.2	14.95	169.2	16.9	186.2	0.083	15.38
α CH 8	5.07	232.6	16.85	479.3	-11.12	348.8	13.96	58.6	30.8	89.4	0.226	20.21
α CH 9	4.58	291.1	16.92	541.4	-8.92	494.9	13.21	93.7	24.5	118.1	0.164	19.40
α CH 10	4.38	239.7	15.56	498.7	-11.34	354.7	13.29	45.6	33.2	78.7	0.244	19.20
α CH1 1	6.49	319.6	20.44	584.3	-8.24	553.3	15.03	141.8	17.4	159.2	0.097	15.50
α CH 12	6.26	303.3	18.55	594.0	-8.78	485.6	14.16	99.4	27.0	126.5	0.168	21.26
α CH 13	6.25	356.0	16.92	737.6	-8.61	529.8	13.09	79.2	23.4	102.6	0.176	18.06
α CH 14	5.85	337.0	17.79	690.0	-10.31	509.9	14.21	82.7	33.7	116.4	0.206	23.93
α CH 15	6.16	377.6	19.97	744.4	-10.99	600.0	15.80	89.1	33.4	122.5	0.198	24.28
α CH 16	7.10	371.0	18.28	787.6	-9.42	533.0	14.08	84.2	26.9	111.2	0.184	20.41
α CH 17	5.30	368.9	16.55	739.7	-9.22	573.4	13.11	66.7	23.8	90.5	0.194	17.56

N°	Propriétés liées aux potentiels électrostatiques											
	\bar{V} kcal.mol ⁻¹	A bohr ²	\bar{V}^+ kcal.mol ⁻¹	A ⁺ bohr ²	\bar{V}^- kcal.mol ⁻¹	A ⁻ bohr ²	Π kcal.mol ⁻¹	σ^{2+} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ^{2-} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ_{tot}^2 (kcal.mol ⁻¹) ²	ν	$\nu \cdot \sigma_{tot}^2$ (kcal.mol ⁻¹) ²
Pyrid 1	6.40	209.1	22.15	384.0	-10.38	360.6	16.80	143.3	28.0	171.3	0.137	23.41
Pyrid 2	4.95	329.0	18.26	634.0	-10.76	537.3	14.73	74.8	28.3	103.1	0.199	20.54
Pyrid 3	3.58	488.6	16.97	946.3	-12.41	793.1	14.73	67.6	43.2	110.7	0.238	26.34
Pyrid 4	7.35	483.1	19.00	1011.8	-9.30	707.9	14.54	99.2	26.2	125.3	0.165	20.71
Pyrid 5	9.21	492.4	23.20	1022.5	-10.38	730.3	17.53	181.7	40.3	222.0	0.149	33.02
Pyrid 6	5.42	432.8	17.78	919.3	-12.86	621.4	15.15	77.6	51.4	128.9	0.240	30.90
Imid 1	5.76	187.2	23.26	327.1	-11.11	339.3	17.66	239.6	29.5	269.1	0.098	26.26
Imid 2	3.68	160.4	25.26	275.3	-16.42	295.6	20.94	252.9	63.8	316.7	0.161	50.96
Imid 3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Imid 4	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Imid 5	7.56	276.5	24.55	520.6	-11.51	464.0	18.68	218.9	29.4	248.3	0.105	25.96
Imid 6	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Imid 7	6.41	301.7	17.77	615.2	-8.83	459.0	13.77	111.0	26.5	137.5	0.156	21.39
Imid 8	5.49	280.7	20.00	540.3	-11.58	459.0	16.21	149.4	57.6	207.0	0.201	41.58
Imid 9	7.56	276.5	24.55	520.6	-11.51	464.0	18.68	218.9	29.4	248.3	0.105	25.96
Imid 10	5.45	259.2	19.48	498.6	-11.04	424.2	15.58	106.9	47.7	154.6	0.213	32.97
Pyraz 1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Pyraz 2	6.35	287.2	19.46	571.9	-10.30	450.4	15.32	145.7	44.9	190.6	0.180	34.30
Pyraz 3	5.17	298.4	19.00	567.7	-10.72	494.5	15.18	128.0	41.8	169.8	0.186	31.51
Pyraz 4	5.43	322.4	17.90	643.2	-10.48	504.4	14.45	89.8	34.8	124.6	0.201	25.08
Pyraz 5	5.14	331.6	18.46	651.5	-11.26	529.1	15.06	83.6	35.8	119.4	0.210	25.05
Pyraz 6	6.22	412.8	19.87	797.0	-9.96	672.7	15.36	113.2	29.0	142.2	0.163	23.11
Pyraz 7	6.48	443.5	19.02	901.0	-10.18	677.9	14.99	130.0	37.9	167.8	0.175	29.31
Pyraz 8	6.42	439.5	18.69	883.5	-9.49	681.2	14.53	106.5	28.3	134.7	0.166	22.34
Furaz 1	2.74	136.0	19.03	231.9	-12.22	252.4	15.71	170.7	38.6	209.2	0.150	31.47
Furaz 2	4.65	199.0	13.75	409.3	-7.78	299.4	11.18	114.0	19.6	133.6	0.125	16.74
Furaz 3	6.33	287.2	18.86	559.5	-8.81	462.9	14.48	122.4	25.0	147.4	0.141	20.75
Furaz 4	5.21	276.8	19.76	529.1	-11.67	456.2	16.01	132.4	36.5	168.9	0.169	28.61
Furaz 5	5.68	400.5	20.43	752.4	-10.79	673.5	15.99	110.7	34.9	145.6	0.182	26.56
Furaz 6	6.74	385.3	18.91	757.1	-8.25	614.6	14.20	111.5	22.7	134.2	0.141	18.88
Furaz 7	6.69	423.1	18.34	867.9	-9.14	638.4	14.17	102.0	30.0	131.9	0.176	23.16
124T 1	0.72	127.6	25.68	212.0	-21.10	242.4	23.29	311.8	89.1	401.0	0.173	69.33
124T 2	3.74	136.9	21.52	251.3	-15.20	235.9	18.49	190.7	55.7	246.4	0.175	43.08
124T 3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
124T 4	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
124T 5	4.68	171.6	22.18	312.1	-13.58	298.9	18.15	129.4	53.4	182.8	0.207	37.79
124T 6	2.83	215.6	20.38	379.6	-14.33	387.9	17.46	209.0	57.7	266.7	0.169	45.19
124T 7	6.95	216.2	22.77	407.3	-10.84	362.2	17.42	180.2	33.7	213.9	0.133	28.36
124T 8	6.56	282.4	21.39	564.3	-12.41	441.1	17.38	176.2	73.6	249.8	0.208	51.89
124T 9	5.17	253.0	18.22	489.2	-10.33	411.4	14.62	110.3	37.9	148.2	0.190	28.22
124T 10	2.77	264.9	18.11	490.0	-13.84	453.0	16.04	158.4	44.9	203.3	0.172	35.00
124T 11	7.24	267.2	22.03	556.8	-13.64	394.5	18.00	139.7	100.5	240.3	0.243	58.47
124T 12	4.54	280.5	19.57	527.3	-12.28	471.1	16.13	115.0	41.7	156.6	0.195	30.58
124T 13	7.59	275.9	23.30	532.8	-11.03	449.3	17.88	183.5	38.3	221.8	0.143	31.69
124T 14	7.16	258.6	22.61	522.9	-13.13	397.8	18.10	117.0	47.0	164.0	0.204	33.53
124T 15	6.01	406.7	18.73	817.7	-10.49	630.1	14.91	109.2	39.1	148.3	0.194	28.77
124T 16	5.72	432.5	19.80	851.8	-11.72	688.1	16.01	148.5	41.9	190.4	0.172	32.67
124T 17	5.92	514.0	17.98	1018.5	-9.22	811.2	14.10	125.2	30.6	155.8	0.158	24.61
124T 18	4.94	491.3	20.09	928.5	-12.19	820.7	16.46	156.6	55.6	212.2	0.193	41.04
123T 1	1.83	127.6	25.94	211.5	-19.18	242.6	22.48	308.3	79.7	388.0	0.163	63.34
123T 2	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
123T 3	7.02	282.7	21.44	565.8	-11.49	440.6	17.04	176.7	63.7	240.5	0.195	46.84
123T 4	7.02	282.7	21.44	565.8	-11.49	440.6	17.04	176.7	63.7	240.5	0.195	46.84
123T 5	7.32	262.4	22.18	530.8	-12.22	403.4	17.51	130.0	48.3	178.3	0.197	35.19
123T 6	6.48	261.7	23.86	495.1	-13.25	436.4	18.90	158.7	43.7	202.4	0.169	34.26
123T 7	5.00	253.7	18.88	492.0	-11.61	411.1	15.54	109.7	50.1	159.9	0.215	34.41
123T 8	3.46	255.8	16.72	470.9	-10.74	439.6	13.91	76.9	29.0	105.9	0.199	21.06
123T 9	4.16	261.3	19.88	501.8	-14.23	428.6	17.16	115.3	69.4	184.7	0.235	43.32
123T 10	3.25	265.4	19.70	494.5	-14.8	450.3	17.33	176.4	52.3	228.8	0.176	40.37
123T 11	7.52	350.9	20.31	738.2	-10.95	511.0	16.05	159.5	55.9	215.4	0.192	41.39
123T 12	7.26	351.2	20.46	720.5	-10.68	529.9	16.08	165.9	46.0	211.9	0.170	36.02
123T 13	6.12	420.0	19.62	830.6	-10.74	664.5	15.54	129.6	37.9	167.5	0.175	29.31
123T 14	5.36	496.7	19.04	936.6	-10.05	831.7	14.99	126.0	41.6	167.6	0.187	31.28
123T 15	6.70	472.7	18.55	966.8	-9.30	716.0	14.38	125.5	29.0	154.6	0.153	23.57
123T 16	6.04	474.3	18.92	928.3	-9.69	760.3	14.72	122.4	28.2	150.6	0.152	22.92

N°	Propriétés liées aux potentiels électrostatiques											
	\bar{V} kcal.mol ⁻¹	A bohr ²	\bar{V}^+ kcal.mol ⁻¹	A ⁺ bohr ²	\bar{V}^- kcal.mol ⁻¹	A ⁻ bohr ²	Π kcal.mol ⁻¹	σ^{2+} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ^{2-} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ_{tot}^2 (kcal.mol ⁻¹) ²	ν	$\nu \cdot \sigma_{tot}^2$ (kcal.mol ⁻¹) ²
Pyrimi 1	5.46	424.3	17.04	863.5	-10.00	646.8	13.74	81.5	32.5	114.0	0.204	23.23
Pyrimi 2	7.92	439.4	21.56	913.2	-11.21	650.9	16.83	174.6	43.6	218.2	0.160	34.89
Pyrimi 3	4.99	396.4	19.75	765.0	-12.50	646.1	16.31	107.8	44.6	152.5	0.207	31.57
Pyrimi 4	7.52	592.4	18.97	1276.2	-10.02	832.8	14.73	100.4	35.7	136.1	0.194	26.33
Aliph 1	4.07	217.3	18.11	373.2	-9.01	400.4	13.82	110.2	29.9	140.2	0.168	23.54
Aliph 2	5.75	300.7	16.28	564.5	-5.99	506.0	12.16	217.8	16.0	233.8	0.064	14.94
Aliph 3	4.07	300.2	16.40	503.9	-6.93	564.9	12.02	150.0	14.2	164.2	0.079	12.96
Aliph 4	5.97	303.3	16.99	563.4	-6.05	516.3	12.36	139.1	10.3	149.3	0.064	9.56
Aliph 5	2.04	233.9	16.54	406.2	-11.78	426.4	14.20	72.9	33.6	106.5	0.216	22.98
Aliph 6	3.00	294.1	20.98	481.0	-12.28	566.0	16.64	130.5	41.1	171.6	0.182	31.25
Aliph 7	5.42	286.7	19.60	524.5	-9.56	496.2	14.98	112.5	26.7	139.2	0.155	21.55
Amin 1	4.73	146.3	20.33	280.0	-13.42	240.7	17.11	151.8	40.7	192.5	0.167	32.08
Amin 2	3.25	126.0	16.10	255.5	-13.75	193.2	14.73	34.8	44.5	79.3	0.246	19.54
Amin 3	6.00	171.7	23.53	333.8	-15.09	277.6	19.60	214.3	50.3	264.6	0.154	40.71
Amin 4	3.13	208.5	15.13	360.9	-8.22	381.5	11.87	87.2	20.6	107.8	0.155	16.66
Amin 5	3.89	238.9	18.73	396.1	-9.04	454.5	14.07	198.5	19.7	218.2	0.082	17.90
Amin 6	5.05	201.0	19.54	383.5	-11.68	332.1	15.85	105.4	36.6	142.0	0.191	27.18
Amin 7	3.59	186.3	20.15	379.6	-18.58	283.6	19.06	108.1	65.1	173.2	0.235	40.63
Amin 8	5.99	233.7	17.35	453.9	-7.64	378.1	13.28	152.4	35.5	187.9	0.153	28.78
Amin 9	6.47	296.9	16.41	576.3	-5.45	480.8	12.22	239.5	14.0	253.5	0.052	13.23
Amin 10	2.80	244.3	16.88	399.7	-9.17	470.2	13.08	93.1	26.7	119.8	0.173	20.74
Amin 11	3.03	205.1	18.23	388.8	-14.28	341.3	16.29	71.9	63.1	135.0	0.249	33.62
Amin 12	2.19	220.9	19.09	323.7	-9.64	462.8	14.00	173.4	22.7	196.1	0.102	20.05
Amin 13	5.89	246.3	22.36	470.2	-13.17	406.6	18.12	144.5	48.4	193.0	0.188	36.28
Amin 14	5.42	242.6	21.48	491.0	-15.75	372.7	18.56	137.8	59.0	196.8	0.210	41.31
Amin 15	5.80	252.5	18.95	459.1	-7.92	439.8	14.15	209.6	20.8	230.4	0.082	18.93
Amin 16	5.37	308.9	16.13	567.8	-6.11	532.0	11.94	177.2	14.0	191.2	0.068	12.98
Amin 17	6.45	350.1	15.80	692.9	-5.26	553.6	11.63	158.6	10.9	169.5	0.060	10.20
Amin 18	2.61	262.9	14.80	464.3	-9.38	471.8	12.20	77.3	27.3	104.6	0.193	20.20
Amin 19	4.43	232.1	17.67	411.4	-8.71	414.7	13.57	125.8	28.1	153.9	0.149	22.98
Amin 20	4.23	274.2	18.76	487.7	-10.27	488.4	14.82	118.3	39.5	157.8	0.188	29.62
Amin 21	5.50	266.9	20.11	519.4	-12.11	430.7	16.36	147.6	48.7	196.3	0.187	36.63
Amin 22	5.61	355.6	16.52	655.2	-6.10	610.8	12.20	165.1	12.0	177.2	0.063	11.22
Amin 23	5.94	358.9	15.75	692.4	-5.68	585.3	11.72	154.8	11.9	166.8	0.066	11.08
Amin 24	5.17	289.4	18.15	564.0	-10.53	466.2	14.67	112.0	56.1	168.2	0.222	37.40
Amin 25	7.34	328.0	20.29	626.5	-7.64	541.1	14.99	182.9	20.9	203.8	0.092	18.73
Amin 26	4.24	324.6	17.81	597.6	-10.31	557.9	14.35	95.9	45.7	141.7	0.219	30.98
Amin 27	5.20	308.5	18.43	559.5	-8.53	538.6	14.00	139.3	24.1	163.4	0.126	20.53
Amin 28	6.87	299.1	21.46	570.8	-9.98	494.1	16.36	169.5	34.3	203.8	0.140	28.55
Amin 29	2.49	292.8	15.05	607.1	-15.02	435.3	14.70	57.5	68.9	126.4	0.248	31.34
Amin 30	6.82	322.5	23.08	661.3	-15.27	486.9	19.15	136.4	51.2	187.6	0.198	37.21
Amin 31	5.65	406.8	16.72	768.3	-6.87	679.9	12.59	152.2	20.3	172.5	0.104	17.92
Amin 32	5.30	352.5	16.39	642.2	-6.33	612.7	12.13	154.9	13.0	167.9	0.071	11.98
Amin 33	5.24	323.3	16.60	624.1	-8.22	526.8	12.99	144.5	31.2	175.7	0.146	25.64
Amin 34	4.88	329.8	16.23	649.6	-9.17	524.7	13.08	103.3	35.1	138.4	0.189	26.18
Amin 35	5.29	358.5	16.34	679.8	-7.30	596.5	12.50	148.7	19.8	168.4	0.104	17.44
Amin 36	5.72	374.7	18.51	703.0	-8.54	631.0	14.18	146.9	29.8	176.7	0.140	24.77
Amin 37	6.03	416.2	15.58	850.1	-6.83	631.6	11.97	131.6	26.6	158.2	0.140	22.13
Amin 38	6.54	423.0	16.27	834.3	-5.54	671.7	11.98	147.4	9.7	157.1	0.058	9.11
Amin 39	4.75	473.3	17.43	814.1	-7.10	870.9	12.78	160.2	16.0	176.1	0.082	14.51
Amin 40	3.37	321.7	18.22	594.2	-12.64	551.2	15.56	102.8	48.7	151.5	0.218	33.05
Amin 41	5.48	440.3	18.45	812.1	-8.46	755.5	14.05	145.9	33.2	179.2	0.151	27.07
Amin 42	1.55	299.1	18.58	554.6	-16.97	510.3	17.77	137.8	63.0	200.8	0.215	43.23
Amin 43	4.75	361.3	17.65	750.7	-13.35	535.5	15.33	57.3	61.2	118.5	0.250	29.60
Amin 44	2.39	343.1	20.54	586.1	-14.35	635.2	17.47	98.8	49.3	148.1	0.222	32.91
Amin 45	6.65	442.9	18.08	842.7	-6.47	734.0	13.23	157.7	11.9	169.6	0.065	11.05
Amin 46	4.81	494.7	18.15	864.3	-8.04	896.9	13.58	148.0	20.8	168.8	0.108	18.23
Amin 47	4.35	458.2	22.00	725.4	-9.79	905.7	16.00	201.4	23.9	225.3	0.095	21.37
Amin 48	5.96	459.6	19.59	802.1	-7.14	834.2	14.19	237.0	15.8	252.8	0.059	14.79
Amin 49	7.29	473.6	20.28	873.7	-6.68	812.3	14.68	239.3	17.3	256.6	0.063	16.16
Amin 50	6.01	462.2	17.05	908.0	-7.59	737.6	12.96	113.8	26.6	140.4	0.153	21.53
Amin 51	5.76	494.9	17.20	948.0	-7.58	813.9	13.04	127.9	30.4	158.3	0.155	24.59
Amin 52	5.12	526.9	18.44	945.2	-8.42	930.5	13.95	130.7	25.2	155.9	0.135	21.12
Amin 53	4.70	383.7	16.81	765.0	-10.71	601.1	13.99	91.8	38.9	130.7	0.209	27.30
Amin 54	5.74	517.6	19.16	970.1	-9.18	872.5	14.76	138.1	36.9	175.0	0.166	29.10

N°	Propriétés liées aux potentiels électrostatiques											
	\bar{V} kcal.mol ⁻¹	A bohr ²	\bar{V}^+ kcal.mol ⁻¹	A ⁺ bohr ²	\bar{V}^- kcal.mol ⁻¹	A ⁻ bohr ²	Π kcal.mol ⁻¹	σ^{2+} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ^{2-} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ_{tot}^2 (kcal.mol ⁻¹) ²	ν	$\nu \cdot \sigma_{tot}^2$ (kcal.mol ⁻¹) ²
Amin 55	4.90	508.5	16.86	971.5	-8.97	838.6	13.41	131.9	35.4	167.3	0.167	27.91
Amin 56	2.29	443.8	20.07	734.5	-13.15	845.6	16.58	115.5	40.5	156.0	0.192	29.97
Amin 57	4.77	444.5	19.72	809.5	-10.89	772.9	15.62	129.8	29.9	159.7	0.152	24.32
Amin 58	6.45	484.0	17.36	943.1	-6.75	779.8	12.93	156.6	18.5	175.1	0.094	16.52
Amin 59	6.40	621.0	20.38	1148.6	-8.72	1062.0	15.20	142.3	23.0	165.3	0.120	19.80
Amin 60	7.57	597.6	19.31	1173.3	-6.86	954.3	14.40	227.4	20.7	248.1	0.077	18.98
Amin 61	4.38	437.3	18.34	884.0	-13.97	672.6	16.10	135.9	59.2	195.1	0.211	41.23
Amin 62	7.70	320.1	21.12	604.8	-7.47	534.9	15.26	206.3	13.8	220.0	0.059	12.90
Ester 1	4.52	221.4	19.71	377.4	-9.45	410.7	14.87	145.4	19.9	165.3	0.106	17.51
Ester 2	3.59	256.6	19.87	410.6	-9.70	503.0	14.86	173.8	28.4	202.2	0.121	24.41
Ester 3	6.90	292.6	17.61	596.5	-7.45	445.1	13.13	99.6	13.7	113.3	0.106	12.04
Ester 4	5.74	290.8	19.45	533.8	-8.86	501.4	14.74	152.2	28.6	180.8	0.133	24.06
Ester 5	3.72	257.5	20.08	451.3	-12.14	465.3	16.29	145.9	37.5	183.4	0.163	29.82
Ester 6	2.56	319.4	22.42	504.6	-13.28	632.3	17.69	150.3	35.6	185.9	0.155	28.78
Ester 7	6.47	428.0	18.34	864.2	-9.09	659.5	14.24	138.3	28.9	167.1	0.143	23.87
Hetero 1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Hetero 2	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Hetero 3	4.89	157.7	19.57	281.1	-9.82	280.5	15.09	123.7	26.4	150.2	0.145	21.76
Hetero 4	5.75	205.2	23.92	393.4	-15.46	337.1	19.91	175.0	66.6	241.7	0.200	48.27
Hetero 5	5.69	337.7	16.52	649.3	-7.03	553.1	12.33	87.9	13.0	100.9	0.112	11.32
Hetero 6	5.71	261.4	22.39	495.1	-13.25	435.7	18.15	207.9	59.1	266.9	0.172	45.99
Hetero 7	6.02	283.8	22.86	489.4	-9.80	521.0	16.84	191.4	24.2	215.5	0.100	21.47
Hetero 8	5.12	321.1	19.96	548.2	-8.55	595.1	14.78	230.6	24.7	255.3	0.087	22.29
Hetero 9	6.15	377.0	19.91	681.4	-8.04	660.5	14.72	175.0	19.7	194.7	0.091	17.74
Hetero 10	7.69	337.0	19.26	758.7	-12.23	441.0	15.38	126.9	39.2	166.1	0.180	29.94
Hetero 11	6.29	439.1	18.96	879.9	-10.02	683.2	14.84	97.7	29.8	127.5	0.179	22.83
Hetero 12	6.74	704.7	19.05	1426.7	-9.49	1082.0	14.66	107.2	35.9	143.1	0.188	26.91
Hetero 13	5.74	548.5	18.76	1090.8	-10.73	861.8	15.08	97.1	40.3	137.4	0.207	28.50
Gpe 1	2.25	203.2	17.36	318.6	-9.66	404.6	13.42	178.8	33.8	212.6	0.134	28.43
Gpe 2	3.34	164.4	16.87	300.3	-10.92	284.8	14.06	89.6	31.8	121.4	0.193	23.49
Gpe 3	2.00	221.8	15.14	355.9	-8.79	433.6	11.92	76.0	21.5	97.5	0.172	16.75
Gpe 4	2.24	203.2	17.36	318.6	-9.65	404.8	13.42	178.8	33.7	212.5	0.134	28.38
Gpe 5	4.08	315.0	15.56	535.3	-6.40	585.9	11.42	154.3	12.5	166.8	0.069	11.53
Gpe 6	3.35	356.1	21.48	556.6	-10.85	711.0	16.09	184.9	34.0	219.0	0.131	28.72
Gpe 7	4.62	305.5	16.58	526.8	-6.62	560.6	12.07	142.3	11.3	153.6	0.068	10.50
Gpe 8	4.92	321.6	18.56	558.5	-8.07	586.3	13.82	197.2	25.1	222.3	0.100	22.26
Gpe 9	4.27	198.6	17.57	346.9	-8.54	360.2	13.39	103.1	24.2	127.3	0.154	19.62
Gpe 10	2.05	244.7	13.60	428.6	-9.13	442.4	11.43	57.2	23.0	80.2	0.205	16.40
Gpe 11	3.15	238.3	14.77	461.0	-10.68	387.3	12.75	78.7	33.8	112.6	0.210	23.66
Gpe 12	4.81	341.8	15.33	619.8	-6.10	597.2	11.41	154.3	13.4	167.7	0.074	12.33
Gpe 13	5.63	323.9	15.83	613.3	-5.95	539.7	11.72	136.5	10.8	147.3	0.068	10.01
Gpe 14	5.33	343.5	16.64	626.9	-6.57	595.9	12.28	133.7	15.4	149.1	0.093	13.84
Gpe 15	3.31	308.2	18.12	490.1	-8.66	607.0	13.45	132.6	22.2	154.8	0.123	18.98
Gpe 16	6.16	321.6	17.25	618.3	-6.85	526.8	12.98	185.2	23.5	208.7	0.100	20.89
Gpe 17	4.32	355.2	19.13	596.7	-8.90	667.9	14.32	220.1	29.1	249.2	0.103	25.72
Gpe 18	3.02	212.0	19.57	344.6	-10.88	410.2	15.24	169.6	44.9	214.5	0.165	35.49
Gpe 19	6.71	426.0	14.66	895.6	-4.75	621.0	10.90	136.7	8.5	145.2	0.055	8.03
Gpe 20	6.60	331.3	17.83	628.6	-6.21	550.9	13.07	158.6	11.4	170.0	0.063	10.67
Gpe 21	4.21	386.5	16.02	711.3	-8.43	664.6	12.61	120.9	34.3	155.2	0.172	26.75
Gpe 22	4.22	317.0	18.31	545.6	-8.98	582.9	13.93	111.5	21.2	132.7	0.134	17.82
Gpe 23	4.43	315.9	16.50	578.8	-8.36	545.9	12.81	96.6	22.5	119.1	0.153	18.23
Gpe 24	4.53	307.4	17.97	576.3	-10.41	518.1	14.46	97.9	28.7	126.6	0.175	22.17
Gpe 25	4.12	317.2	19.08	542.6	-9.71	586.5	14.63	118.2	26.9	145.1	0.151	21.93
Gpe 26	4.96	359.4	19.34	625.4	-8.79	654.1	14.47	196.2	21.7	217.9	0.090	19.57
Gpe 27	4.99	343.8	14.85	672.8	-7.05	551.1	11.40	81.3	27.4	108.6	0.188	20.46
Gpe 28	4.76	374.9	14.39	716.2	-6.41	618.3	10.94	125.7	14.9	140.5	0.095	13.30
Gpe 29	5.44	435.3	15.71	817.1	-6.00	732.5	11.67	146.3	13.2	159.5	0.076	12.09
Gpe 30	6.86	368.7	17.78	730.3	-6.83	582.2	13.28	144.4	22.3	166.7	0.116	19.33
Gpe 31	5.03	380.4	15.28	720.6	-6.62	633.6	11.58	111.3	14.5	125.7	0.102	12.80
Gpe 32	1.22	320.5	20.06	519.3	-14.51	621.8	17.16	83.7	55.4	139.1	0.240	33.33
Gpe 33	5.35	423.3	18.27	781.6	-8.57	725.3	13.86	114.6	22.8	137.4	0.138	19.00
Gpe 34	4.02	332.3	15.41	626.7	-8.81	556.2	12.36	84.9	23.7	108.6	0.170	18.52
Gpe 35	5.68	367.6	19.24	661.8	-8.20	646.9	14.28	153.5	22.0	175.4	0.109	19.21
Gpe 36	3.22	302.6	17.29	555.7	-11.77	521.8	14.64	82.1	36.0	118.1	0.212	25.01
Gpe 37	4.51	315.8	16.87	621.3	-10.76	502.9	13.97	70.8	45.5	116.3	0.238	27.69

N°	Propriétés liées aux potentiels électrostatiques											
	\bar{V} kcal.mol ⁻¹	A bohr ²	\bar{V}^+ kcal.mol ⁻¹	A^+ bohr ²	\bar{V}^- kcal.mol ⁻¹	A^- bohr ²	Π kcal.mol ⁻¹	σ^{2+} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ^{2-} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ_{tot}^2 (kcal.mol ⁻¹) ²	ν	$\nu \cdot \sigma_{tot}^2$ (kcal.mol ⁻¹) ²
Gpe 38	6.47	506.9	14.14	1064.0	-4.55	740.6	10.52	144.1	8.8	152.9	0.054	8.30
Gpe 39	5.61	400.1	16.90	753.7	-7.08	670.5	12.66	112.4	15.6	128.0	0.107	13.69
Gpe 40	6.33	390.7	17.89	746.1	-7.05	644.7	13.28	124.2	14.7	138.9	0.095	13.12
Gpe 41	4.36	398.1	18.57	688.0	-9.04	729.4	14.10	116.3	23.5	139.8	0.140	19.58
Gpe 42	5.86	482.2	16.48	926.5	-6.59	790.0	12.26	116.7	13.1	129.9	0.091	11.81
Gpe 43	6.03	495.5	16.87	950.2	-6.63	813.9	12.60	144.6	13.7	158.3	0.079	12.49
Gpe 44	6.27	623.8	18.72	1167.9	-7.54	1052.7	13.97	177.8	20.5	198.3	0.093	18.36
Gpe 45	1.89	150.9	24.79	274.6	-22.05	262.7	23.43	316.6	101.8	418.4	0.184	77.05
Furox 1	5.29	214.4	18.26	384.6	-7.90	378.5	13.64	127.1	21.1	148.2	0.122	18.11
Furox 2	4.66	218.5	19.10	451.4	-15.30	326.6	17.01	110.2	102.1	212.3	0.250	53.01
Furox 3	5.90	206.1	20.02	398.8	-10.94	334.8	15.89	107.7	44.7	152.3	0.207	31.58
Furox 4	5.26	212.2	19.56	424.4	-13.07	331.1	16.42	93.5	73.7	167.2	0.246	41.21

Tableau 44 : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact

Annexe IX : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des molécules du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact

N°	Enthalpies					
	$\Delta_f H_{(g)}$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.g ⁻¹	$\Delta_{sub} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{vap} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_f H_{(s)}$ kcal.mol ⁻¹
Aro 1	67.7	-632	-1.82	30.8	14.9	36.9
Aro 2	158.2	-440.4	-1.75	23.3	14	134.9
Aro 3	33.4	-420.4	-1.63	25.3	14.5	8.1
Aro 4	44.9	-525.9	-1.65	30.5	15.9	14.4
Aro 5	11.1	-309.4	-1.45	22.3	13.9	-11.2
Aro 6	-26.6	-318.7	-1.39	24.3	14.8	-50.9
Aro 7	-65.3	-327.1	-1.33	25.2	15.2	-90.5
Aro 8	-103.8	-335.6	-1.29	27.1	15.9	-130.9
Aro 9	24.7	-417.1	-1.53	27.9	15.8	-3.2
Aro 10	-67.9	-235.8	-1.18	23.2	14.9	-91.1
Aro 11	-77	-226.7	-1.13	20.3	13.2	-97.3
Aro 12	5.4	-309.1	-1.36	24.5	14.9	-19.1
Aro 13	-32.7	-318	-1.3	25.1	15	-57.8
Aro 14	0.5	-309.6	-1.27	25.7	15.3	-25.2
Aro 15	-35.8	-320.3	-1.24	26.9	15.7	-62.7
Aro 16	-0.7	-313.8	-1.22	26.5	15.4	27.2
Aro 17	62	-354.9	-1.49	27.4	15.9	-27.2
Aro 18	-57	-335.4	-1.3	27.3	15.6	34.6
Aro 19	-11.8	-344.3	-1.42	26.1	15	-84.3
Aro 20	-16.3	-345.2	-1.34	28.2	15.8	-37.9
Aro 21	-37.9	-376	-1.38	31.7	16.4	-44.5
Aro 22	-41.9	-638	-1.52	47.5	18.4	-69.6
Aro 23	-53.9	-537.3	-1.43	45.8	19.1	-89.4
Aro 24	-93.8	-544.5	-1.39	46.6	19.3	-99.7
Aro 25	52.2	-449.9	-1.46	32.6	16.7	-140.4
Aro 26	-78.9	-434.4	-1.26	44.4	19.1	19.6
Aro 27	-0.7	-313.8	-1.22	26.5	15.4	-123.3
Aro 28	48.6	-634.5	-1.5	48.4	18.9	0.2
Aro 29	9.3	-642.2	-1.46	49.7	19	-40.4
Aro 30	-29.9	-650	-1.43	51.1	19.4	-81
Aro 31	52.4	-643.6	-1.47	52.3	19.6	0.1
Aro 32	40.0	-636.6	-1.4	52.9	20.2	-12.9
Aro 33	20.9	-565.1	-1.39	48.3	19.1	-27.4
Aro 34	87.6	-961	-1.51	87.5	23.2	0.1
Aro 35	79.5	-864.2	-1.46	85.5	23.3	-6
Aro 36	79.2	-863.9	-1.46	85.4	23.2	-6.2
Aro 37	82	-866.7	-1.47	86.1	23.5	-4.1
Aro 38	184.8	-1345.7	-1.54	140.7	26.8	44.1
Aro 39	125.9	-1286.8	-1.52	159.3	27.8	-33.4
Aro 40	36.9	-440	-1.53	31.6	16.6	5.3
α CH 1	-1.6	-343.7	-1.43	26	15.2	-27.6
α CH 2	32.9	-383.6	-1.5	28.4	15.7	4.5
α CH 3	8.7	-317.8	-1.4	24.4	14.5	-15.7
α CH 4	12.5	-321.6	-1.42	26.1	15.2	-13.6
α CH 5	-18.3	-337.8	-1.39	25.7	14.9	-44
α CH 6	-31.1	-325	-1.34	25.7	14.9	-56.8
α CH 7	28.3	-614.2	-1.63	36.9	16.8	-8.6
α CH 8	39.1	-348.2	-1.46	26.7	15.1	12.4
α CH 9	17.2	-525.2	-1.52	37.5	17.3	-20.3
α CH 10	-32.3	-334.6	-1.3	27.7	15.2	-60
α CH1 1	17.1	-613.7	-1.57	42.7	17.8	-25.6
α CH 12	10.8	-518.8	-1.5	40.5	18	-29.7
α CH 13	45.2	-641.8	-1.47	52.1	19.4	-6.9
α CH 14	40.4	-641.8	-1.47	48.7	19.5	-8.3
α CH 15	58.7	-655.3	-1.46	59.2	20.9	-0.5
α CH 16	36.1	-643.5	-1.42	56.6	20.2	-20.5

N°	Enthalpies					
	$\Delta_f H_{(g)}$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.g ⁻¹	$\Delta_{sub} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{vap} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_f H_{(s)}$ kcal.mol ⁻¹
α CH 17	41.9	-649.3	-1.44	55.3	19.8	-13.4
Pyrid 1	48.3	-388.3	-1.69	23.7	14.5	24.6
Pyrid 2	120.9	-518.6	-1.42	46.1	18.8	74.8
Pyrid 3	191.7	-793.7	-1.42	93.9	24.6	97.8
Pyrid 4	82.6	-872.7	-1.41	93.9	24.6	-11.3
Pyrid 5	101	-891.1	-1.43	96.5	25.4	4.5
Pyrid 6	81.6	-694.4	-1.31	46.1	18.8	35.5
Imid 1	40.3	-327.8	-1.61	-1.7	-9.6	42
Imid 2	28.9	-227.8	-1.44	21.9	14.7	7
Imid 3	/	/	/	/	/	/
Imid 4	/	/	/	/	/	/
Imid 5	71.5	-458.5	-1.46	35.9	17.5	35.6
Imid 6	/	/	/	/	/	/
Imid 7	75.6	-562	-1.52	40.2	17.9	35.4
Imid 8	72.8	-470.5	-1.45	39.5	19.2	33.3
Imid 9	70.9	-468.6	-1.45	44.6	21.5	26.3
Imid 10	72.1	-381.2	-1.37	33.9	17.6	38.2
Pyraz 1	/	/	/	/	/	/
Pyraz 2	79.1	-476.8	-1.47	39.6	18.8	39.5
Pyraz 3	72.1	-381.2	-1.37	33.9	17.6	38.2
Pyraz 4	67.8	-565	-1.48	45.5	19.1	22.3
Pyraz 5	70.6	-573.2	-1.44	47.7	19.4	22.9
Pyraz 6	111.2	-707.8	-1.44	68.9	21.9	42.3
Pyraz 7	110.9	-801.6	-1.46	79.5	23.6	31.4
Pyraz 8	113.9	-804.6	-1.46	76.8	22.7	37.1
Furaz 1	48.6	-200.4	-1.54	16.3	11.7	32.3
Furaz 2	114.9	-397.1	-1.74	20.7	13.2	94.2
Furaz 3	82.4	-521.8	-1.53	37	17.3	45.4
Furaz 4	77.1	-433.2	-1.39	36.5	17.8	40.6
Furaz 5	76.4	-709.3	-1.44	66.6	22.4	9.8
Furaz 6	111.3	-744.2	-1.51	60.1	20.5	51.2
Furaz 7	74.3	-717.9	-1.38	71.9	22.3	2.4
124T 1	46.2	-151	-1.32	21	14.3	25.2
124T 2	-0.9	-150.9	-1.16	18.3	12.9	-19.2
124T 3	/	/	/	/	/	/
124T 4	/	/	/	/	/	/
124T 5	56.4	-518.6	-1.42	21.3	14.2	35.1
124T 6	97.7	-296.6	-1.31	28.5	16.9	69.2
124T 7	50.3	-354	-1.53	25.8	15.3	24.5
124T 8	87.4	-479.8	-1.48	41.4	20.1	46
124T 9	82	-385.7	-1.38	31.9	16.8	50.1
124T 10	68.7	-377.8	-1.28	35.3	18	33.4
124T 11	74.8	-389.3	-1.26	37.6	18.2	37.2
124T 12	109.9	-419	-1.42	38.5	19.9	71.4
124T 13	37.3	-451.2	-1.48	36.9	18.1	0.4
124T 14	36.1	-361.3	-1.39	33.9	17.6	2.2
124T 15	111.6	-708.2	-1.4	68.2	22.4	43.4
124T 16	99	-701	-1.35	76.6	23.6	22.4
124T 17	181.7	-955.7	-1.47	102.6	25.1	79.1
124T 18	151.9	-759.3	-1.29	97.4	26.1	54.5
123T 1	60	-164.8	-1.45	20.2	13.9	39.8
123T 2	/	/	/	/	/	/
123T 3	101.4	-493.8	-1.52	40.7	19.7	60.7
123T 4	101.4	-493.8	-1.52	40.7	19.7	60.7
123T 5	85.6	-389.3	-1.39	34.9	17.9	50.7
123T 6	95.5	-399.2	-1.43	34.6	17.8	60.9
123T 7	98.7	-402.4	-1.44	33.1	17.5	65.6
123T 8	93.4	-397.1	-1.42	30.9	16.1	62.5
123T 9	95.5	-404.6	-1.37	36	18.6	59.5
123T 10	88.2	-397.3	-1.35	36.3	18.5	51.9
123T 11	116.6	-608.4	-1.45	55.3	21.7	61.3
123T 12	121.6	-613.4	-1.46	54.5	21.3	67.1
123T 13	129.1	-725.7	-1.43	72.2	22.8	56.9
123T 14	157.8	-837.7	-1.37	97.7	25.3	60.1
123T 15	213.7	-810.3	-1.39	87.9	23.8	125.8

N°	Enthalpies					
	$\Delta_f H_{(g)}$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.g ⁻¹	$\Delta_{sub} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{vap} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_f H_{(s)}$ kcal.mol ⁻¹
123T 16	214.6	-811.2	-1.39	88.3	23.8	126.3
Pyrimi 1	147.3	-843.4	-1.54	79.2	24.0	68.1
Pyrimi 2	147.3	-843.4	-1.54	79.2	24	68.1
Pyrimi 3	119.8	-727.2	-1.4	65.7	22.3	54.1
Pyrimi 4	140.9	-1041.2	-1.37	133.9	27.4	7
Aliph 1	-21.6	-386.9	-1.63	25	14.8	-46.6
Aliph 2	-1.7	-613	-1.58	38.4	17.0	-40.1
Aliph 3	62.1	-648	-1.84	37.8	16.7	24.3
Aliph 4	15.7	-612.3	-1.73	37.4	16.3	-21.7
Aliph 5	-23.2	-406.9	-1.53	27.5	15.5	-50.7
Aliph 6	-51.9	-477.6	-1.47	37	17.4	-88.9
Aliph 7	-51.9	-477.6	-1.47	37	17.4	-88.9
Amin 1	9.4	-219	-1.61	17.4	12.3	-8
Amin 2	-33.1	-129.5	-1.25	12.9	9.8	-46
Amin 3	9.8	-230.2	-1.53	21.8	14.5	-12
Amin 4	16.1	-419.2	-1.75	22.1	13.6	-6
Amin 5	29.5	-432.6	-1.62	27.2	15.0	2.3
Amin 6	45.1	-359.6	-1.62	23.3	14.5	21.8
Amin 7	4.7	-235.9	-1.44	23.6	15.1	-18.9
Amin 8	52	-449.7	-1.7	28.7	16.1	23.3
Amin 9	29.1	-520.9	-1.34	37.1	16.6	-8
Amin 10	-61.7	-435.5	-1.54	28.8	15.6	-90.5
Amin 11	-43.6	-270.9	-1.31	25.1	15.4	-68.7
Amin 12	-25.3	-372.4	-1.39	24.8	14.6	-50.1
Amin 13	59.5	-478.8	-1.62	32.1	17.4	27.4
Amin 14	13	-349	-1.47	32.3	17.7	-19.3
Amin 15	3.4	-506	-1.63	29.9	15.7	-26.5
Amin 16	15.5	-659.1	-1.64	39.6	17.0	-24.1
Amin 17	37.4	-681	-1.47	48.5	18	-11.1
Amin 18	-69.2	-438.8	-1.48	32.1	16.3	-101.3
Amin 19	-10.8	-439.4	-1.65	27.2	15.4	-38
Amin 20	15.1	-533.8	-1.63	36.2	17.8	-21.1
Amin 21	-8.8	-421.3	-1.49	36	18.2	-44.8
Amin 22	-55	-682.7	-1.53	50.2	18.4	-105.2
Amin 23	-24.7	-713	-1.6	51	18.5	-75.7
Amin 24	-68.7	-450	-1.45	40.6	19.2	-109.3
Amin 25	-7.6	-605.2	-1.63	45.4	18.6	-53
Amin 26	-54.6	-558.2	-1.5	47.2	19.8	-101.8
Amin 27	-6.8	-606	-1.63	41.4	18.1	-48.2
Amin 28	-20.4	-503.7	-1.55	41.1	18.7	-61.5
Amin 29	-42.9	-408.7	-1.37	40.2	18.7	-83.1
Amin 30	20.8	-793.7	-1.42	47.8	20.4	-27
Amin 31	-97.9	-733.9	-1.33	65.9	21.1	-163.8
Amin 32	-55.3	-682.4	-1.53	49.6	18.4	-104.9
Amin 33	-69.2	-626.9	-1.56	45.9	19.2	-115.1
Amin 34	-79.6	-627.2	-1.51	47.5	19.5	-127.1
Amin 35	-27.2	-726.7	-1.58	52.6	19.4	-79.8
Amin 36	-54.1	-746.8	-1.57	58.5	20.9	-112.6
Amin 37	-131	-758.5	-1.51	69.7	21.9	-200.7
Amin 38	-37.7	-851.8	-1.6	68.3	20.2	-106
Amin 39	-87.6	-896	-1.44	86	22.6	-173.6
Amin 40	-103.9	-525	-1.37	46.9	19.9	-150.8
Amin 41	39.7	-950.8	-1.69	78	23.2	-38.3
Amin 42	-25.9	-519.8	-1.47	43.5	20	-69.4
Amin 43	-36.8	-508.9	-1.33	55.9	21.0	-92.7
Amin 44	-18	-621.7	-1.5	51.9	20.7	-69.9
Amin 45	-47.6	-852.7	-1.56	75	21.2	-122.6
Amin 46	-95.7	-992.7	-1.56	94.3	23.8	-190
Amin 47	42	-1057.9	-1.66	82.6	23.1	-40.6
Amin 48	14.7	-1019.8	-1.68	81.5	22.3	-66.8
Amin 49	21	-1026.1	-1.69	86.5	22.9	-65.5
Amin 50	-146.9	-764.2	-1.44	84	23.3	-230.9
Amin 51	-125.9	-879.2	-1.49	95.8	24.6	-221.7
Amin 52	-100.8	-998.4	-1.53	106.7	25.1	-207.5
Amin 53	-79.5	-654.3	-1.39	61.4	21.5	-140.9

N°	Enthalpies					
	$\Delta_f H_{(g)}$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.g ⁻¹	$\Delta_{sub} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{vap} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_f H_{(s)}$ kcal.mol ⁻¹
Amin 54	45.3	-1072	-1.64	104.8	25.7	-59.5
Amin 55	-122.4	-1070.8	-1.54	101.3	25.3	-223.7
Amin 56	-33	-816.4	-1.5	79.7	23.6	-112.7
Amin 57	-32.9	-816.5	-1.5	78.8	23	-111.7
Amin 58	-21.7	-961.9	-1.64	90.1	23.2	-111.8
Amin 59	-39.1	-1175.7	-1.59	144.9	27.4	-184
Amin 60	28.6	-1337.4	-1.67	134.6	26.7	-106
Amin 61	-201.1	-460.2	-1.08	79.5	24.5	-280.6
Amin 62	142.7	-739.3	-1.69	42.1	17.4	100.6
Ester 1	-67.4	-359.2	-1.58	24.3	14.2	-91.7
Ester 2	-10	-539.6	-1.72	31.8	16.6	-41.8
Ester 3	-91.9	-515.5	-1.63	35.9	16.3	-127.8
Ester 4	-16.3	-544.1	-1.66	38.4	17.8	-54.7
Ester 5	-34.1	-437.6	-1.55	33	17.2	-67.1
Ester 6	6	-718.2	-1.65	45.6	19.4	-39.6
Ester 7	-66	-772.6	-1.53	73.6	22.5	-139.6
Hetero 1	/	/	/	/	/	/
Hetero 2	/	/	/	/	/	/
Hetero 3	30.2	-270.7	-1.7	16.6	11.8	13.6
Hetero 4	-28.7	-275	-1.19	27.4	16.7	-56.1
Hetero 5	4	-627.6	-1.58	45.8	17.8	-41.8
Hetero 6	104.9	-408.6	-1.38	36.4	18.8	68.5
Hetero 7	-130.9	-476.5	-1.4	36.4	17.3	-167.3
Hetero 8	6.9	-708.3	-1.66	44.7	18.8	-37.8
Hetero 9	-8.7	-714.3	-1.57	57.5	20.1	-66.2
Hetero 10	171.5	-580	-1.49	49.9	20.2	121.6
Hetero 11	153.2	-749.8	-1.4	76.8	22.7	76.4
Hetero 12	-134	-1015.1	-1.29	186	30.3	-320
Hetero 13	131.1	-1010.1	-1.41	116.5	26.5	14.6
Gpe 1	-81.0	-316.7	-1.41	23.8	14.7	-104.8
Gpe 2	-91.1	-223.4	-1.35	17.8	12.4	-108.9
Gpe 3	-118.6	-331.6	-1.39	24.1	14.2	-142.7
Gpe 4	-81.0	-316.7	-1.41	23.8	14.7	-104.8
Gpe 5	-102.7	-769.7	-1.79	40.6	17	-143.3
Gpe 6	57.5	-769.7	-1.79	54.4	20.7	3.1
Gpe 7	-60.4	-583.2	-1.56	28.4	15.7	-88.8
Gpe 8	-33.7	-609.9	-1.58	44.8	18.8	-78.5
Gpe 9	-35.7	-320.4	-1.55	21.3	13.5	-57
Gpe 10	-127.7	-333.2	-1.32	27.9	15.1	-155.6
Gpe 11	-44.5	-327.8	-1.39	28.4	15.7	-72.9
Gpe 12	-127.5	-552.4	-1.33	47.1	18.1	-174.6
Gpe 13	-78.1	-612.6	-1.59	42.1	17.1	-120.2
Gpe 14	-69.1	-621.6	-1.5	47.9	18.4	-117
Gpe 15	-128.4	-520.6	-1.46	41	17.9	-169.4
Gpe 16	-36.6	-612.4	-1.59	44.5	18.6	-81.1
Gpe 17	-75.8	-620.3	-1.45	53.6	20.3	-129.4
Gpe 18	-49.9	-311.6	-1.4	26.4	15.8	-76.3
Gpe 19	-87.4	-773.2	-1.4	68.8	20.1	-156.2
Gpe 20	-44.1	-610.3	-1.59	44.1	17.5	-88.2
Gpe 21	-155.6	-639.9	-1.39	62.1	21.5	-217.7
Gpe 22	-102.5	-510.3	-1.44	42.7	18	-145.2
Gpe 23	-101.5	-511.3	-1.44	42.6	18.1	-144.1
Gpe 24	-154.9	-416.2	-1.28	41.6	18.2	-196.5
Gpe 25	-66.5	-504.6	-1.43	43.7	18.6	-110.2
Gpe 26	-45.1	-620.1	-1.5	53.3	19.7	-98.4
Gpe 27	-44.9	-620.3	-1.5	49.6	19.3	-94.5
Gpe 28	-66.4	-707.6	-1.61	55.8	19.4	-122.2
Gpe 29	-118.3	-836.4	-1.44	73	21.1	-191.3
Gpe 30	-119.9	-628.6	-1.47	55.7	20	-175.6
Gpe 31	-154.3	-641.2	-1.44	57.2	19.5	-211.5
Gpe 32	-176.1	-442.1	-1.25	46.7	19.9	-222.8
Gpe 33	-90.0	-643.8	-1.37	71.1	21.7	-161.1
Gpe 34	-105.5	-518.1	-1.4	46.4	18.7	-151.9
Gpe 35	-54	-616.6	-1.49	55.4	20	-109.4
Gpe 36	-124.5	-410.4	-1.27	41.1	18.4	-165.6

N°	Enthalpies					
	$\Delta_f H_{(g)}$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec.} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec.} H$ kcal.g ⁻¹	$\Delta_{sub} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{vap} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_f H_{(s)}$ kcal.mol ⁻¹
Gpe 37	-112.2	-422.7	-1.3	44.5	19.2	-156.7
Gpe 38	-113.7	-964	-1.32	95.8	22.6	-209.5
Gpe 39	-168.3	-638	-1.39	62.9	20.3	-231.2
Gpe 40	-55.2	-657	-1.5	60.1	19.9	-115.3
Gpe 41	-71.4	-709.4	-1.46	63.8	21	-135.2
Gpe 42	-168.5	-836.6	-1.45	88.2	22.5	-256.7
Gpe 43	-244.4	-854.8	-1.41	93.1	23	-337.5
Gpe 44	-163.8	-1239.1	-1.53	145.8	27.3	-309.6
Gpe 45	0.1	-583.5	-1.58	24.2	16.1	-24.1
Furox 1	158.2	-440.4	-1.75	23.3	14	134.9
Furox 2	54.2	-357.9	-1.4	30.1	17.6	24.1
Furox 3	68.6	-361.5	-1.6	24.8	15.2	43.8
Furox 4	63.6	-361.9	-1.5	27.4	16.4	36.2

Tableau 45 : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des molécules du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact

Annexe X : Propriétés physico-chimiques des composés du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.									
	T _m (K)	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ .mol ⁻¹)	G _f (kJ.mol ⁻¹)	H _f (kJ.mol ⁻¹)	H _v (kJ.mol ⁻¹)	H _{fus} (kJ.mol ⁻¹)	LogK _{ow}
Aro 1	474	745	965	0.08911	764.8	270.6	-98.8	157.5	42.0	1.336
Aro 2	531	452	/	/	/	/	/	/	/	-1.825
Aro 3	424	670	904	0.08225	594.5	228.2	-29.1	/	29.8	1.395
Aro 4	477	695	961	/	/	288.9	-64.5	156.7	39.4	0.929
Aro 5	398	621	855	0.08281	514.1	197.0	-18.4	99.3	24.3	1.849
Aro 6	391	655	862	0.07949	515.3	204.4	1.0	/	24.0	1.476
Aro 7	458	684	/	/	/	/	/	164.0	36.9	0.982
Aro 8	484	710	937	/	/	-279.6	-545.2	197.5	45.7	0.888
Aro 9	449	702	/	/	/	/	/	136.6	32.6	0.871
Aro 10	434	640	883	0.06768	426.7	-129.3	-321.5	/	32.7	1.057
Aro 11	440	640	877	0.06906	441.8	-144.0	-330.1	/	42.5	1.379
Aro 12	423	660	897	0.07873	542.4	243.5	6.2	/	27.9	0.985
Aro 13	453	689	/	/	/	/	/	150.0	33.8	0.721
Aro 14	448	693	/	/	/	/	/	135.9	30.7	0.461
Aro 15	480	672	946	/	/	120.9	-178.0	169.4	38.7	0.370
Aro 16	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Aro 17	471	723	948	/	/	316.7	7.2	155.3	36.3	0.107
Aro 18	429	664	898	0.08281	564.7	337.2	155.2	/	27.2	1.216
Aro 19	483	687	916	0.08193	574.3	-136.1	-377.2	/	43.6	1.393
Aro 20	406	653	895	0.08355	573.3	106.0	-145.0	/	26.9	1.251
Aro 21	435	687	/	/	/	/	/	126.7	29.7	0.727
Aro 22	419	680	/	/	/	/	/	117.5	28.8	0.993
Aro 23	488	766	/	/	/	/	-473.0	/	36.9	0.844
Aro 24	468	734	/	/	/	/	-455.1	114.0	32.0	1.059
Aro 25	492	756	/	/	/	/	-621.8	/	38.1	0.695
Aro 26	467	725	971	/	/	/	/	138.7	40.5	2.681
Aro 27	473	739	/	/	/	/	-441.4	/	34.0	1.637
Aro 28	492	794	1012	0.09222	993.9	430.1	12.7	/	46.6	2.763
Aro 29	476	/	/	/	/	432.3	10.1	/	19.5	2.790
Aro 30	529	827	/	/	/	/	/	256.4	58.4	2.235
Aro 31	500	806	1021	0.1011	1001.8	506.4	48.5	/	48.9	2.964
Aro 32	523	832	/	/	/	/	/	228.2	52.2	1.715
Aro 33	483	764	997	/	/	289.0	-82.4	/	45.2	2.530
Aro 34	551	894	/	/	/	/	/	/	68.1	4.017
Aro 35	541	876	1079	0.10416	1401.4	626.7	51.1	/	73.6	4.414
Aro 36	541	876	1079	0.10416	1401.4	626.7	51.1	/	73.6	4.414
Aro 37	538	876	1079	0.10361	1393.3	632.1	54.5	/	63.3	4.131
Aro 38	592	965	/	/	/	/	/	/	89.6	5.270
Aro 39	599	975	/	/	/	/	/	/	94.2	4.999
Aro 40	434	693	917	/	/	/	7.4	/	32.2	1.267
αCH 1	413	657	893	0.0827	574.2	95.7	-117.2	/	30.3	1.153
αCH 2	459	/	/	/	/	/	/	/	/	1.160
αCH 3	395	632	869	0.08309	566.4	201.9	-30.6	/	25.0	1.860
αCH 4	418	589	/	/	/	/	-30.8	/	/	0.765
αCH 5	414	663	889	0.08121	570.0	63.3	-185.1	/	28.7	0.765
αCH 6	432	664	/	/	/	/	/	134.2	30.9	1.596
αCH 7	/	751	/	/	/	/	/	/	31.6	/
αCH 8	397	644	879	0.08554	588.5	290.4	66.5	/	27.2	2.559
αCH 9	/	717	/	/	/	/	/	/	26.8	/
αCH 10	436	673	899	/	/	34.7	-250.7	137.8	33.7	2.117
αCH1 1	/	763	/	/	/	/	/	/	36.9	/
αCH 12	/	724	/	/	471.4	178.2	/	/	18.0	/
αCH 13	494	799	/	/	/	/	/	/	46.5	3.114
αCH 14	475	772	991	0.09295	966.8	397.2	-1.1	/	42.7	3.362
αCH 15	501	806	1015	0.10698	1052.8	518.8	83.2	/	60.3	3.396
αCH 16	484	799	1009	0.1085	1067.3	450.4	-18.5	/	63.1	3.461
αCH 17	496	804	/	/	/	/	/	196.7	46.5	3.465
Pyrid 1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.									
	T _m (K)	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ .mol ⁻¹)	G _f (kJ.mol ⁻¹)	H _f (kJ.mol ⁻¹)	H _v (kJ.mol ⁻¹)	H _{fus} (kJ.mol ⁻¹)	LogK _{ow}
Pyrid 2	462	/	/	/	/	/	/	/	/	-0.345
Pyrid 3	548	/	/	/	/	/	/	/	/	4.682
Pyrid 4	557	905	/	/	/	/	/	/	/	3.252
Pyrid 5	557	905	/	/	/	/	/	/	/	3.252
Pyrid 6	537	871	/	/	/	/	253.6	/	/	3.807
Imid 1	439	681	/	/	/	/	/	/	/	-0.370
Imid 2	439	685	/	/	/	/	16.0	/	/	-0.484
Imid 3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Imid 4	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Imid 5	514	801	/	/	/	/	/	/	/	-0.513
Imid 6										
Imid 7	489	794	/	/	/	/	95.8	/	/	0.845
Imid 8	473	769	/	/	/	/	162.4	/	/	1.055
Imid 9	464	770	960	/	/	/	146.8	/	34.8	0.976
Imid 10	446	742	934	0.09327	/	/	213.4	/	26.2	1.185
Pyraz 1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Pyraz 2	464	770	960	/	/	/	146.8	/	34.8	0.976
Pyraz 3	471	764	/	/	/	/	148.3	/	/	1.203
Pyraz 4	488	789	/	/	/	/	/	/	/	0.963
Pyraz 5	498	810	/	/	/	/	/	/	/	1.338
Pyraz 6	519	855	1038	0.11576	/	/	185.8	/	53.4	2.404
Pyraz 7	542	881	/	/	/	/	182.8	/	/	2.347
Pyraz 8	542	882	/	/	/	/	/	/	/	1.078
Furaz 1	437	672	/	/	/	/	22.3	/	/	-0.838
Furaz 2	510	810	/	/	/	/	-95.4	/	/	-0.609
Furaz 3	508	812	/	/	/	/	4.4	/	/	1.084
Furaz 4	508	802	/	/	/	/	75.4	/	/	0.664
Furaz 5	545	876	/	/	/	/	-4.4	/	/	2.438
Furaz 6	545	876	/	/	/	/	-4.4	/	/	2.438
Furaz 7	545	876	/	/	/	/	-4.4	/	/	2.438
124T 1	420	665	/	/	/	/	137.5	/	/	-0.429
124T 2	437	638	/	/	/	/	-82.0	/	/	-1.147
124T 3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
124T 4	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
124T 5	436	704	/	/	/	/	65.3	/	/	-0.354
124T 6	529	825	/	/	/	/	242.7	/	/	-0.892
124T 7	452	747	/	/	/	/	21.4	/	/	-0.410
124T 8	492	809	/	/	/	/	164.9	/	/	0.543
124T 9	468	787	952	0.10343	/	/	215.8	/	29.1	0.673
124T 10	498	798	/	/	/	/	224.4	/	/	1.073
124T 11	476	797	957	0.10167	/	/	259.0	/	31.4	0.751
124T 12	518	810	/	/	/	/	244.5	/	/	0.522
124T 13	494	806	/	/	/	/	117.3	/	/	0.617
124T 14	475	780	/	/	/	/	147.4	/	/	0.698
124T 15	544	892	/	/	/	/	251.9	/	/	2.045
124T 16	562	899	/	/	/	/	260.5	/	/	2.444
124T 17	598	973	/	/	/	/	297.6	/	/	1.051
124T 18	603	962	/	/	/	/	416.7	/	/	2.111
123T 1	420	/	/	/	/	/	85.5	/	/	-0.298
123T 2	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
123T 3	440	732	951	/	/	/	234.6	/	28.5	-0.177
123T 4	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
123T 5	417	695	915	/	/	/	245.2	/	23.0	0.277
123T 6	410	696	916	/	/	/	252.5	/	23.6	0.038
123T 7	419	699	923	0.08398	674.8	549.5	301.2	/	19.9	0.032
123T 8	468	787	952	0.10343	/	/	215.8	/	29.1	0.673
123T 9	445	728	/	/	/	/	/	/	22.7	-0.492
123T 10	498	798	/	/	/	/	224.4	/	/	1.073
123T 11	489	797	1016	0.09496	965.2	675.5	273.9	/	39.4	0.941
123T 12	489	798	1018	0.09323	958.2	684.8	279.2	/	39.9	0.902
123T 13	510	840	1037	0.10052	1185.3	826.1	321.6	/	49.4	1.325
123T 14	599	967	/	/	/	/	/	/	/	0.008
123T 15	520	870	/	/	/	/	/	/	/	-0.700
123T 16	520	870	/	/	/	/	/	/	/	-0.700
Pyrimi 1	554	896	/	/	/	/	116.9	/	/	3.020

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.									
	T _m (K)	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ .mol ⁻¹)	G _f (kJ.mol ⁻¹)	H _f (kJ.mol ⁻¹)	H _v (kJ.mol ⁻¹)	H _{fus} (kJ.mol ⁻¹)	LogK _{ow}
Pyrimi 2	554	896	/	/	/	/	116.9	/	/	3.020
Pyrimi 3	533	862	/	/	/	/	274.4	/	/	2.798
Pyrimi 4	605	982	/	/	/	/	/	/	/	4.425
Aliph 1	392	619	/	/	/	/	-233.4	57.8	/	0.266
Aliph 2	481	738	/	/	/	/	-341.8	74.2	/	-0.398
Aliph 3	484	718	/	/	/	/	-68.2	58.0	25.6	0.259
Aliph 4	483	718	/	/	/	/	-240.4	54.7	20.3	0.151
Aliph 5	445	633	/	/	/	/	-305.8	-1.2	10.3	1.077
Aliph 6	499	714	/	/	/	/	-398.1	-13.7	12.6	0.636
Aliph 7	450	682	/	/	/	/	-351.5	26.0	/	0.919
Amin 1	338	/	/	/	/	/	/	/	/	-1.717
Amin 2	307	/	/	/	/	/	/	83.2	/	-0.654
Amin 3	345	528	767	/	/	/	-23.3	86.2	22.0	-2.120
Amin 4	411	616	/	/	/	/	-142.6	59.6	15.5	-1.005
Amin 5	445	/	/	/	/	/	/	/	/	-2.070
Amin 6	368	649	847	/	/	/	78.7	/	15.0	-1.616
Amin 7	333	535	772	/	/	/	-14.8	92.7	24.5	-1.090
Amin 8	426	664	/	/	/	/	-4.5	79.6	20.3	-1.784
Amin 9	491	736	/	/	/	/	-250.9	76.1	24.9	-1.669
Amin 10	429	652	/	/	/	/	-462.2	85.5	31.1	-1.062
Amin 11	358	571	/	/	/	/	/	129.8	/	0.523
Amin 12	484	699	/	/	/	/	-317.1	/	33.5	-2.173
Amin 13	409	719	899	/	/	/	93.2	/	20.5	-2.318
Amin 14	385	620	843	/	/	/	-19.8	124.8	32.9	-2.680
Amin 15	429	701	907	/	/	/	-122.2	/	27.7	-0.574
Amin 16	493	743	/	/	/	/	-271.8	80.8	27.6	-1.234
Amin 17	506	774	/	/	/	/	-226.6	109.9	33.2	-2.664
Amin 18	421	642	/	/	/	/	-438.0	79.3	27.6	-1.347
Amin 19	428	637	/	/	/	/	-248.1	73.9	23.1	-1.491
Amin 20	442	688	/	/	/	/	-126.8	106.9	31.5	-1.145
Amin 21	442	663	/	/	/	/	-157.4	83.3	29.6	-1.691
Amin 22	500	762	/	/	/	/	-603.7	98.0	38.1	-1.710
Amin 23	500	762	/	/	/	/	-603.7	98.0	38.1	-1.710
Amin 24	433	671	/	/	/	/	-503.9	95.0	36.4	-0.191
Amin 25	444	722	/	/	/	/	-245.9	125.2	/	-0.516
Amin 26	453	712	/	/	/	/	-458.7	124.1	42.0	-1.621
Amin 27	479	717	/	/	/	/	-276.6	56.7	23.1	-0.576
Amin 28	463	680	/	/	/	/	-260.6	27.8	15.9	-0.353
Amin 29	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Amin 30	416	687	896	/	/	/	-16.4	163.4	43.9	-3.239
Amin 31	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Amin 32	487	738	/	/	/	/	-608.5	73.9	33.6	-1.052
Amin 33	487	738	/	/	/	/	-608.5	73.9	33.6	-1.052
Amin 34	479	717	/	/	/	/	-276.6	56.7	23.1	-0.576
Amin 35	529	805	/	/	/	/	/	/	43.1	-0.224
Amin 36	501	769	/	/	/	/	-563.3	102.9	39.3	-2.482
Amin 37	508	785	/	/	/	/	-956.4	119.9	51.3	-1.752
Amin 38	521	802	/	/	/	/	/	154.7	/	-0.775
Amin 39	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Amin 40	473	712	/	/	/	/	-613.3	49.7	29.1	-0.394
Amin 41	475	724	/	/	/	/	-86.6	74.0	30.2	-1.716
Amin 42	466	697	/	/	/	/	-302.3	37.3	21.2	0.518
Amin 43	425	710	/	/	/	/	/	206.9	/	-0.596
Amin 44	425	710	/	/	/	/	/	206.9	/	-0.596
Amin 45	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Amin 46	532	839	/	/	/	/	-886.9	182.8	65.3	-4.176
Amin 47	533	844	/	/	/	/	-219.6	187.0	55.2	-3.783
Amin 48	546	836	/	/	/	/	-381.5	111.7	43.5	-1.799
Amin 49	546	836	/	/	/	/	-381.5	111.7	43.5	-1.799
Amin 50	511	796	/	/	/	/	-998.1	129.5	56.7	-0.881
Amin 51	522	821	/	/	/	/	-952.9	158.5	62.3	-2.311
Amin 52	533	844	/	/	/	/	-907.7	187.6	68.0	-3.741
Amin 53	498	760	/	/	/	/	/	106.5	/	0.542
Amin 54	534	849	/	/	/	/	-240.4	191.8	57.8	-3.347
Amin 55	556	862	/	/	/	/	-1045.2	146.1	64.6	-2.752

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.									
	T _m (K)	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ .mol ⁻¹)	G _f (kJ.mol ⁻¹)	H _f (kJ.mol ⁻¹)	H _v (kJ.mol ⁻¹)	H _{fus} (kJ.mol ⁻¹)	LogK _{ow}
Amin 56	527	801	/	/	/	/	-391.1	63.5	34.5	-0.483
Amin 57	550	821	/	/	/	/	-431.1	24.6	31.2	-0.566
Amin 58	528	832	/	/	/	/	-724.9	169.5	68.6	-1.813
Amin 59	545	873	/	/	/	/	-904.2	226.1	78.9	-4.301
Amin 60	584	900	/	/	/	/	-470.3	137.8	56.8	-2.800
Amin 61	539	830	/	/	/	/	-1054.9	97.8	55.6	-1.436
Amin 62	467	802	979	/	/	/	122.2	/	31.7	-3.720
Ester 1	295	550	/	/	/	/	-333.9	/	31.6	1.797
Ester 2	429	670	/	/	/	/	-238.6	/	28.9	-0.417
Ester 3	347	626	/	/	/	/	-456.1	/	45.0	2.934
Ester 4	431	679	/	/	/	/	-259.4	/	31.6	0.018
Ester 5	408	635	/	/	/	/	-243.4	/	24.4	0.241
Ester 6	417	728	/	/	/	/	-111.5	/	52.5	-3.019
Ester 7	491	771	/	/	/	/	-494.3	/	48.1	1.694
Hetero 1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Hetero 2	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Hetero 3	392	621	/	/	/	/	-100.6	/	/	0.015
Hetero 4	458	676	923	/	/	/	-202.3	/	31.4	-2.783
Hetero 5	506	762	/	/	/	/	/	/	/	-0.676
Hetero 6	480	764	/	/	/	/	312.2	/	/	-0.080
Hetero 7	450	701	/	/	/	/	/	167.7	36.6	-1.385
Hetero 8	493	770	/	/	/	/	-285.2	/	32.1	-0.915
Hetero 9	494	776	/	/	/	/	-306.0	/	34.8	-0.480
Hetero 10	480	780	1008	0.09162	899.3	749.2	384.1	/	34.5	0.536
Hetero 11	555	902	/	/	/	/	369.6	/	/	1.712
Hetero 12	598	941	/	/	/	/	-961.9	/	67.1	-4.358
Hetero 13	599	970	/	/	/	/	174.0	/	/	4.015
Gpe 1	430	632	/	/	/	/	-442.8	64.1	26.7	-0.130
Gpe 2	406	/	/	/	/	/	-475.5	55.0	13.9	-2.029
Gpe 3	407	607	/	/	/	/	-633.9	53.3	23.8	-0.655
Gpe 4	469	656	/	/	/	/	-362.3	33.1	27.8	-0.743
Gpe 5	487	727	/	/	/	/	-758.1	68.0	32.1	-1.296
Gpe 6	499	/	/	/	/	/	/	/	/	-2.561
Gpe 7	483	719	/	/	/	/	-577.2	59.4	26.5	-0.964
Gpe 8	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Gpe 9	407	607	/	/	/	/	-314.0	48.4	20.3	0.053
Gpe 10	406	614	/	/	/	/	-670.6	56.3	25.3	-0.196
Gpe 11	427	658	/	/	/	/	-371.4	81.5	/	-0.402
Gpe 12	493	742	/	/	/	/	-959.9	81.4	40.4	-1.192
Gpe 13	485	728	/	/	/	/	-661.1	67.8	24.8	-0.528
Gpe 14	498	749	/	/	/	/	-438.0	88.5	/	-1.937
Gpe 15	473	700	/	/	/	/	-762.9	43.9	27.6	-0.638
Gpe 16	501	762	/	/	/	/	-479.7	98.0	/	-1.066
Gpe 17	532	786	/	/	/	/	/	/	/	-4.866
Gpe 18	414	647	/	/	/	/	-354.2	71.4	22.5	0.233
Gpe 19	544	822	/	/	/	/	-934.2	85.2	39.8	-1.941
Gpe 20	492	733	/	/	/	/	-479.8	68.3	30.6	0.011
Gpe 21	509	767	/	/	/	/	-892.7	100.4	50.3	-3.520
Gpe 22	470	701	/	/	/	/	-665.9	43.7	20.3	0.130
Gpe 23	470	701	/	/	/	/	-665.9	43.7	20.3	0.130
Gpe 24	458	669	/	/	/	/	-767.8	19.8	23.1	0.021
Gpe 25	488	739	/	/	/	/	-484.6	73.9	/	-0.408
Gpe 26	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Gpe 27	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Gpe 28	460	682	/	/	/	/	-845.9	34.1	14.3	-0.841
Gpe 29	540	813	/	/	/	/	/	92.1	/	-1.658
Gpe 30	492	753	/	/	/	/	-837.7	/	31.2	-1.028
Gpe 31	495	757	/	/	/	/	/	/	32.7	-0.763
Gpe 32	464	688	/	/	/	/	-969.5	33.1	31.4	0.124
Gpe 33	503	775	/	/	/	/	-521.4	107.5	/	-0.196
Gpe 34	530	763	/	/	/	/	-766.6	-29.2	16.4	0.398
Gpe 35	489	746	/	/	/	/	-505.4	78.6	/	0.027
Gpe 36	454	670	/	/	/	/	-670.7	19.6	15.8	0.788
Gpe 37	450	656	/	/	/	/	-613.5	17.3	14.7	0.487
Gpe 38	581	877	/	/	/	/	-1109.4	104.9	48.9	-2.654

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.									
	T _m (K)	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ .mol ⁻¹)	G _f (kJ.mol ⁻¹)	H _f (kJ.mol ⁻¹)	H _v (kJ.mol ⁻¹)	H _{fus} (kJ.mol ⁻¹)	LogK _{ow}
Gpe 39	521	/	/	/	/	/	/	152.4	/	-1.281
Gpe 40	498	770	/	/	/	/	-992.4	96.4	30.7	-0.685
Gpe 41	/	839	/	/	/	/	/	/	/	/
Gpe 42	535	817	/	/	/	/	-1160.1	85.7	37.9	-0.388
Gpe 43	524	790	/	/	/	/	-1803.5	2.0	34.1	2.120
Gpe 44	593	901	/	/	/	/	-1386.5	70.3	47.8	-0.400
Gpe 45	463	512	/	/	/	/	-21.9	28.0	/	-2.217
Furox 1	531	452	/	/	/	/	/	/	/	-1.825
Furox 2	484	629	/	/	/	/	/	/	/	-1.249
Furox 3	444	561	/	/	/	/	/	/	/	0.079
Furox 4	465	598	/	/	/	/	/	/	/	-0.585

Tableau 46 : Propriétés physico-chimiques des composés du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact – Partie 1

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.								
	F _p (K)	H _{vb} (kJ.mol ⁻¹)	S _{vb} (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	δ _b (MPa ^{0.5})	δ _p (MPa ^{0.5})	δ _H (MPa ^{0.5})	δ (MPa ^{0.5})	ω	V _m (cm ³ .mol ⁻¹)
Aro 1	805	/	/	22.1	19.2	7.2	6.8	1.53	0.167
Aro 2	/	/	/	/	/	/	/	15.71	/
Aro 3	636	/	/	20.6	13.0	4.3	1.9	1.12	0.136
Aro 4	799	/	/	5.6	19.2	19.8	11.7	1.14	-0.254
Aro 5	559	/	/	20.1	12.4	5.7	2.6	0.90	0.122
Aro 6	548	/	/	20.0	10.8	3.9	0.7	0.91	0.121
Aro 7	/	/	/	/	/	/	/	1.31	0.117
Aro 8	738	/	/	20.6	16.3	26.9	9.9	1.51	0.126
Aro 9	/	/	/	/	/	/	/	1.27	0.140
Aro 10	596	/	/	20.2	12.4	18.9	7.2	1.11	0.104
Aro 11	/	/	/	19.9	13.8	19.9	4.9	1.12	0.111
Aro 12	630	/	/	21.0	12.7	9.5	2.8	1.07	0.132
Aro 13	/	/	/	/	/	/	/	1.26	0.126
Aro 14	/	/	/	/	/	/	/	1.22	0.135
Aro 15	770	/	/	5.6	17.9	31.5	13.6	1.08	-0.272
Aro 16	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Aro 17	786	/	/	23.4	18.3	22.7	9.4	1.38	0.153
Aro 18	/	/	/	20.3	15.6	3.7	2.2	1.06	0.136
Aro 19	679	/	/	19.9	11.4	7.7	2.5	1.30	0.155
Aro 20	590	/	/	17.4	9.1	5.0	-1.1	1.03	0.145
Aro 21	/	/	/	/	/	/	/	1.18	0.148
Aro 22	/	/	/	/	/	/	/	1.15	0.161
Aro 23	/	/	/	20.0	18.1	7.7	-0.9	1.45	0.240
Aro 24	/	/	/	19.9	18.0	8.8	1.1	1.24	0.225
Aro 25	/	/	/	19.5	17.1	14.3	0.1	1.44	0.227
Aro 26	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Aro 27	/	/	/	12.6	13.5	4.6	-1.2	1.26	0.239
Aro 28	922	/	/	21.0	13.4	2.2	0.6	1.71	0.235
Aro 29	925	/	/	57.1	12.8	-321.8	-366.8	15.93	-0.601
Aro 30	/	/	/	/	/	/	/	2.07	0.223
Aro 31	968	/	/	22.6	13.0	4.5	0.3	1.82	0.239
Aro 32	/	/	/	/	/	/	/	1.99	0.241
Aro 33	/	/	/	13.8	18.2	12.4	5.6	1.41	0.012
Aro 34	/	/	/	/	/	/	/	2.43	0.341
Aro 35	/	/	/	21.9	16.6	2.5	0.3	2.27	0.335
Aro 36	1202	/	/	21.9	16.6	2.5	0.3	2.27	0.335
Aro 37	1209	/	/	21.5	13.8	0.0	-0.6	2.26	0.333
Aro 38	/	/	/	/	/	/	/	3.10	0.447
Aro 39	/	/	/	/	/	/	/	3.29	0.446
Aro 40	701	/	/	/	/	/	0.1	1.22	0.169
αCH 1	607	/	/	20.6	14.3	5.5	2.2	1.08	0.125
αCH 2	/	/	/	/	/	/	/	/	/
αCH 3	561	/	/	19.9	9.6	3.3	0.1	0.95	0.137
αCH 4	/	/	/	/	/	/	/	/	/
αCH 5	632	/	/	19.6	11.2	11.7	3.8	1.32	0.134

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.								
	F _p (K)	H _{vb} (kJ.mol ⁻¹)	S _{vb} (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	δ _b (MPa ^{0.5})	δ _p (MPa ^{0.5})	δ _H (MPa ^{0.5})	δ (MPa ^{0.5})	ω	V _m (cm ³ .mol ⁻¹)
αCH 6	/	/	/	/	/	/	/	1.14	0.131
αCH 7	/	/	/	/	/	/	/	/	/
αCH 8	579	/	/	19.8	8.3	4.2	-0.1	0.97	0.146
αCH 9	/	/	/	/	/	/	/	/	/
αCH 10	633	/	/	20.3	11.5	11.7	4.3	1.19	0.154
αCH1 1	/	/	/	/	/	/	/	/	/
αCH 12	/	/	/	/	/	/	/	/	/
αCH 13	/	/	/	/	/	/	/	1.74	0.243
αCH 14	838	/	/	20.9	12.1	2.7	2.1	1.55	0.235
αCH 15	/	/	/	/	/	/	0.8	1.76	0.249
αCH 16	944	/	/	/	/	/	-0.2	1.74	0.256
αCH 17	/	/	/	/	/	/	/	1.76	0.251
Pyrid 1	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Pyrid 2	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Pyrid 3	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Pyrid 4	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Pyrid 5	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Pyrid 6	/	/	/	/	/	/	/	2.09	/
Imid 1	/	/	/	/	/	/	/	0.94	/
Imid 2	/	/	/	/	/	/	/	0.93	/
Imid 3	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Imid 4	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Imid 5	/	/	/	/	/	/	/	1.35	/
Imid 6	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Imid 7	/	/	/	/	/	/	/	1.45	/
Imid 8	/	/	/	/	/	/	/	1.24	/
Imid 9	/	/	/	23.4	20.8	8.6	-1.8	1.28	0.173
Imid 10	/	/	/	23.9	17.3	9.2	-3.9	1.07	0.164
Pyraz 1	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Pyraz 2	/	/	/	23.4	20.8	8.6	-1.8	1.28	0.173
Pyraz 3	/	/	/	/	/	/	/	1.23	/
Pyraz 4	/	/	/	/	/	/	/	1.45	/
Pyraz 5	/	/	/	/	/	/	/	1.64	/
Pyraz 6	/	/	/	26.2	22.4	3.8	-1.7	1.85	0.271
Pyraz 7	/	/	/	/	/	/	/	2.12	/
Pyraz 8	/	/	/	40.3	24.3	5.3	2.0	2.18	0.289
Furaz 1	/	/	/	/	/	/	/	0.56	/
Furaz 2	/	/	/	/	/	/	/	0.76	/
Furaz 3	/	/	/	/	/	/	/	1.37	/
Furaz 4	/	/	/	/	/	/	/	1.30	/
Furaz 5	/	/	/	/	/	/	/	1.80	/
Furaz 6	/	/	/	/	/	/	/	1.80	/
Furaz 7	/	/	/	/	/	/	/	1.80	/
124T 1	/	/	/	/	/	/	/	0.48	/
124T 2	/	/	/	/	/	/	/	0.71	/
124T 3	/	/	/	/	/	/	/	/	/
124T 4	/	/	/	/	/	/	/	/	/
124T 5	/	/	/	/	/	/	/	0.64	/
124T 6	/	/	/	/	/	/	/	0.81	/
124T 7	/	/	/	/	/	/	/	0.90	/
124T 8	/	/	/	/	/	/	/	1.25	/
124T 9	/	/	/	24.3	24.9	13.5	-6.2	1.07	0.160
124T 10	/	/	/	/	/	/	/	1.22	/
124T 11	/	/	/	27.6	26.1	18.2	-5.3	1.20	0.162
124T 12	/	/	/	/	/	/	/	1.33	/
124T 13	/	/	/	/	/	/	/	1.25	/
124T 14	/	/	/	/	/	/	/	1.04	/
124T 15	/	/	/	/	/	/	/	1.93	/
124T 16	/	/	/	/	/	/	/	2.07	/
124T 17	/	/	/	/	/	/	/	2.24	/
124T 18	/	/	/	/	/	/	/	2.20	/
123T 1	/	/	/	/	/	/	/	13.86	/
123T 2	/	/	/	/	/	/	/	/	/
123T 3	850	/	/	14.6	14.3	1.0	1.2	1.29	0.153

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.								
	F _p (K)	H _{vb} (kJ.mol ⁻¹)	S _{vb} (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	δ _b (MPa ^{0.5})	δ _p (MPa ^{0.5})	δ _H (MPa ^{0.5})	δ (MPa ^{0.5})	ω	V _m (cm ³ .mol ⁻¹)
123T 4	/	/	/	/	/	/	/	/	/
123T 5	773	/	/	14.1	13.8	2.4	2.0	1.06	0.138
123T 6	752	/	/	14.4	14.2	2.1	3.3	1.08	0.137
123T 7	721	/	/	15.1	10.9	1.6	-0.9	1.07	0.143
123T 8	/	/	/	24.3	24.9	13.5	-6.2	1.07	0.160
123T 9	/	/	/	/	/	/	/	1.22	0.147
123T 10	/	/	/	/	/	/	/	1.22	/
123T 11	957	/	/	16.6	12.9	-3.9	-1.6	1.58	0.211
123T 12	961	/	/	17.3	14.2	-2.5	1.7	1.59	0.206
123T 13	1146	/	/	20.2	17.1	4.5	1.5	1.97	0.253
123T 14	/	/	/	/	/	/	/	2.16	/
123T 15	/	/	/	1.3	4.6	-36.1	1.9	2.08	0.286
123T 16	/	/	/	1.3	4.6	-36.1	1.9	2.08	0.286
Pyrimi 1	/	/	/	/	/	/	/	1.98	/
Pyrimi 2	/	/	/	/	/	/	/	1.98	/
Pyrimi 3	/	/	/	/	/	/	/	1.86	/
Pyrimi 4	/	/	/	/	/	/	/	3.02	/
Aliph 1	/	45.86	105	16.8	16.2	8.2	-1.5	0.80	0.154
Aliph 2	/	54.92	117	17.6	21.9	11.1	-2.8	1.19	0.233
Aliph 3	/	45.512	112	16.4	15.1	12.2	-4.9	1.03	0.222
Aliph 4	/	42.653	108	23.8	16.7	12.2	-6.8	1.03	0.232
Aliph 5	/	8.7813	91.2	16.8	10.6	8.8	-10.2	0.63	0.219
Aliph 6	/	1.0566	94.7	17.7	14.0	11.2	-13.6	0.83	0.288
Aliph 7	/	26.021	102	17.8	17.1	9.6	-7.2	0.86	0.246
Amin 1	/	/	/	/	/	/	3.9	0.87	0.072
Amin 2	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Amin 3	483	62.981	104	15.4	9.1	8.7	3.2	0.90	0.087
Amin 4	/	48.452	107	16.7	14.4	3.2	-6.0	0.83	0.147
Amin 5	/	/	/	/	/	/	4.1	1.18	0.152
Amin 6	717	/	/	28.7	18.4	8.6	-0.2	0.94	0.103
Amin 7	505	62.49	105	15.6	8.3	9.5	1.5	0.83	0.104
Amin 8	/	62.007	111	17.8	22.3	4.3	-1.2	1.03	0.154
Amin 9	/	57.512	119	17.5	20.1	6.1	-7.3	1.22	0.226
Amin 10	/	58.788	114	16.5	13.3	13.2	-0.9	1.03	0.167
Amin 11	/	/	/	16.2	8.9	14.0	-2.6	0.98	0.112
Amin 12	/	/	/	18.2	21.6	11.4	6.8	1.13	0.154
Amin 13	899	/	/	38.2	24.5	11.5	-0.6	1.22	0.137
Amin 14	610	87.483	117	16.2	13.4	4.1	1.4	1.22	0.140
Amin 15	823	/	/	30.4	20.3	10.6	5.1	1.18	0.138
Amin 16	/	59.847	119	17.5	19.9	5.9	-7.5	1.26	0.243
Amin 17	/	79.679	131	18.3	24.6	1.7	-9.0	1.50	0.263
Amin 18	/	60	116	9.4	13.9	3.4	-2.2	1.00	0.160
Amin 19	/	56.54	112	9.7	13.1	0.9	-3.3	0.93	0.152
Amin 20	/	72.007	119	17.0	16.0	5.9	-4.6	1.15	0.200
Amin 21	/	59.927	109	16.3	12.2	10.7	-0.5	1.16	0.189
Amin 22	/	71.131	128	17.7	21.6	8.5	-5.6	1.44	0.263
Amin 23	/	71.131	128	17.7	21.6	8.5	-5.6	1.44	0.263
Amin 24	/	63.458	116	16.5	13.0	12.7	-1.2	1.10	0.200
Amin 25	/	87.147	127	17.6	22.8	4.1	-1.2	1.32	0.217
Amin 26	/	83.29	127	17.3	17.6	8.6	-2.8	1.35	0.220
Amin 27	/	45.398	112	17.6	17.5	5.2	-9.7	1.09	0.249
Amin 28	/	28.613	103	17.7	15.2	4.6	-11.8	0.89	0.239
Amin 29	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Amin 30	737	111.99	130	17.1	17.8	-0.5	-0.5	1.53	0.193
Amin 31	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Amin 32	/	56.681	120	17.8	19.2	7.8	-7.8	1.28	0.269
Amin 33	/	56.681	120	17.8	19.2	7.8	-7.8	1.28	0.269
Amin 34	/	45.398	112	17.6	17.5	5.2	-9.7	1.09	0.249
Amin 35	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Amin 36	/	76.513	132	18.7	23.8	3.6	-9.3	1.52	0.289
Amin 37	/	84.749	137	18.0	23.1	10.9	-3.9	1.66	0.299
Amin 38	/	/	/	18.7	25.5	4.8	-11.9	1.79	0.304
Amin 39	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Amin 40	/	42.232	112	17.9	16.7	7.1	-10.1	1.12	0.276
Amin 41	/	56.958	122	-3.3	15.5	-11.9	-11.3	1.18	0.279

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.								
	F _p (K)	H _{vb} (kJ.mol ⁻¹)	S _{vb} (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	δ _b (MPa ^{0.5})	δ _p (MPa ^{0.5})	δ _H (MPa ^{0.5})	δ (MPa ^{0.5})	ω	V _m (cm ³ .mol ⁻¹)
Amin 42	/	33.284	104	17.7	14.9	4.2	-12.1	0.96	0.272
Amin 43	/	/	/	17.9	17.6	4.9	-6.2	1.60	0.217
Amin 44	/	/	/	17.9	17.6	4.9	-6.2	1.60	0.217
Amin 45	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Amin 46	/	126.75	162	19.7	32.2	2.4	-7.1	2.15	0.355
Amin 47	/	128.68	158	20.0	33.3	-7.4	-12.6	2.08	0.369
Amin 48	/	78.96	137	19.1	27.6	3.5	-12.8	1.77	0.381
Amin 49	/	78.96	137	19.1	27.6	3.5	-12.8	1.77	0.381
Amin 50	/	89.42	139	18.0	22.8	10.5	-4.2	1.73	0.332
Amin 51	/	109.25	151	18.9	27.4	6.4	-5.7	1.96	0.352
Amin 52	/	129.08	162	19.7	32.1	2.2	-7.2	2.18	0.372
Amin 53	/	/	/	18.9	20.7	3.3	-16.4	1.48	0.316
Amin 54	/	131.02	158	20.0	33.1	-7.6	-12.8	2.12	0.385
Amin 55	/	101.53	154	19.7	30.9	8.8	-9.1	2.13	0.421
Amin 56	/	50.061	121	19.3	22.7	2.0	-17.3	1.46	0.394
Amin 57	/	25.817	117	12.7	21.8	1.5	-20.7	1.43	0.445
Amin 58	/	117.08	155	18.6	27.1	8.3	-4.9	2.01	0.367
Amin 59	/	153.59	176	20.5	36.4	-2.4	-9.1	2.45	0.425
Amin 60	/	95.738	153	20.8	35.4	1.3	-18.0	2.23	0.503
Amin 61	/	72.628	138	19.9	26.0	7.3	-13.5	1.82	0.434
Amin 62	1236	/	/	18.5	23.2	10.4	-3.0	1.70	0.148
Ester 1	/	/	/	16.4	19.1	5.2	1.0	1.14	0.126
Ester 2	/	/	/	17.2	19.4	3.3	-4.5	1.17	0.184
Ester 3	/	/	/	16.7	24.2	3.8	1.3	1.48	0.179
Ester 4	/	/	/	17.2	19.3	3.1	-4.6	1.21	0.201
Ester 5	/	/	/	17.3	17.0	2.6	-6.7	1.01	0.191
Ester 6	/	/	/	19.4	32.6	-12.1	-6.4	1.87	0.218
Ester 7	/	/	/	18.6	25.1	4.5	-9.0	1.63	0.346
Hetero 1	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Hetero 2	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Hetero 3	/	/	/	/	/	/	/	0.67	/
Hetero 4	759	/	/	18.4	23.9	10.7	12.7	1.01	0.073
Hetero 5	/	/	/	/	/	/	/	1.34	0.247
Hetero 6	/	/	/	/	/	/	/	1.22	/
Hetero 7	746	118.41	139	34.6	27.5	16.9	9.8	1.22	0.141
Hetero 8	/	/	/	31.3	23.6	12.8	1.6	1.40	0.224
Hetero 9	/	/	/	31.3	23.4	12.6	1.4	1.44	0.240
Hetero 10	889	/	/	14.9	11.3	-9.6	-3.1	1.39	0.188
Hetero 11	/	/	/	/	/	/	/	2.03	/
Hetero 12	/	/	/	63.4	45.8	26.3	-9.3	2.59	0.497
Hetero 13	/	/	/	/	/	/	/	2.47	/
Gpe 1	/	48.404	113	18.1	15.9	17.8	4.2	6.41	1.134
Gpe 2	/	46.905	121	17.2	15.9	23.1	4.2	1.12	0.109
Gpe 3	/	43.477	106	16.3	12.4	11.1	-2.2	0.85	0.151
Gpe 4	/	28.885	95.7	17.4	16.9	15.5	8.3	0.88	0.134
Gpe 5	/	51.729	118	17.1	17.9	13.9	-3.8	1.25	0.233
Gpe 6	/	/	/	/	/	/	9.2	/	/
Gpe 7	/	45.546	112	17.0	16.9	12.1	-5.7	1.18	0.236
Gpe 8	/	/	/	/	25.4	/	/	20.76	-1.063
Gpe 9	/	38.168	97.2	16.5	12.8	8.0	-3.2	0.70	0.154
Gpe 10	/	45.004	106	16.4	12.0	10.8	-2.7	0.90	0.170
Gpe 11	/	/	/	/	/	/	3.3	/	/
Gpe 12	/	60.247	124	17.2	18.7	15.5	-2.1	1.36	0.246
Gpe 13	/	51.244	116	17.1	16.9	13.0	-4.6	1.19	0.243
Gpe 14	/	/	/	/	/	/	2.3	/	/
Gpe 15	/	37.279	110	17.2	15.4	13.2	-6.0	1.09	0.239
Gpe 16	/	/	/	/	/	/	2.0	/	/
Gpe 17	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Gpe 18	/	/	/	17.3	16.8	11.7	0.2	0.82	0.173
Gpe 19	/	62.387	130	33.1	29.0	23.3	-9.5	1.67	0.342
Gpe 20	/	50.174	112	17.2	16.0	10.0	-5.4	1.16	0.252
Gpe 21	/	72.433	129	17.7	19.1	18.6	0.0	1.69	0.282
Gpe 22	/	36.794	109	17.2	14.5	12.3	-6.9	1.02	0.249
Gpe 23	/	36.794	109	17.2	14.5	12.3	-6.9	1.02	0.249
Gpe 24	/	22.83	102	17.3	13.0	12.5	-8.3	0.92	0.245

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.								
	F _p (K)	H _{vb} (kJ.mol ⁻¹)	S _{vb} (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	δ _b (MPa ^{0.5})	δ _p (MPa ^{0.5})	δ _H (MPa ^{0.5})	δ (MPa ^{0.5})	ω	V _m (cm ³ .mol ⁻¹)
Gpe 25	/	/	/	/	/	/	-0.3	/	/
Gpe 26	/	/	/	/	25.1	/	/	20.77	-1.030
Gpe 27	/	/	/	/	20.2	/	/	20.75	-1.079
Gpe 28	/	32.902	114	10.2	11.4	10.6	-4.8	0.91	0.237
Gpe 29	/	63.437	129	10.2	16.9	6.9	/	1.68	0.347
Gpe 30	/	61.656	122	17.6	20.0	14.4	-3.7	1.37	0.273
Gpe 31	/	/	/	17.6	18.2	17.0	-3.5	1.41	0.279
Gpe 32	/	31.348	109	17.4	13.9	14.1	-6.5	1.03	0.259
Gpe 33	/	/	/	/	/	/	1.7	/	/
Gpe 34	/	-9.359	101	3.9	12.4	11.0	-14.0	0.99	0.368
Gpe 35	/	/	/	/	/	/	-0.4	/	/
Gpe 36	/	22.345	101	17.3	12.0	11.6	-9.1	0.85	0.256
Gpe 37	/	20.275	101	9.7	10.0	9.4	-7.0	0.79	0.232
Gpe 38	/	71.827	139	18.6	29.3	18.2	-10.1	2.10	0.439
Gpe 39	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Gpe 40	/	70.612	130	25.2	19.9	16.0	-4.8	1.43	0.305
Gpe 41	/	/	/	47.9	37.1	20.1	/	1.77	0.398
Gpe 42	/	61.753	131	18.4	21.5	17.8	-7.2	1.65	0.381
Gpe 43	/	7.8987	118	-17.2	5.1	10.2	-9.6	1.30	0.501
Gpe 44	/	50.974	139	20.1	28.1	22.2	-14.2	2.06	0.552
Gpe 45	/	26.693	104	/	/	/	1.8	0.46	0.097
Furox 1	/	/	/	/	/	/	/	15.71	/
Furox 2	/	/	/	/	/	/	/	9.02	/
Furox 3	/	/	/	/	/	/	/	8.89	/
Furox 4	/	/	/	/	/	/	/	8.96	/

Tableau 47 : Propriétés physico-chimiques des composés du set de validation pour l'étude de la sensibilité à l'impact – Partie 2

Annexe XI : Estimation de la sensibilité des composés du set de validation pour la sensibilité à l'impact. Résultats pour la corrélation générale, les corrélations « sensibles » (Z1, Z2 et Z3) et « insensibles » (Z4) et pour les corrélations par zones de sensibilités

Famille Chimique	N°	Z	EXP	Corrélation générale			Corrél. Z1, Z2, Z3 et Z4			Corrélation par zones		
			h _{50%} EXP	h _{50%} CAL	Dév.	Dév. Moy.	h _{50%} CAL	Dév.	Dév. Moy.	h _{50%} CAL	Dév.	Dév. Moy.
Nitroaromatique	Aro 23	Z2	24	23	1	22	22	2	15	25	1	10
	Aro 40		25	61	36		51	26		48	23	
	Aro 8		27	57	30		44	17		33	6	
	Aro 34	Z3	39	56	17	19	50	11	12	51	12	10
	Aro 30		40	50	10		43	3		46	6	
	Aro 36		40	71	31		61	21		60	20	
	Aro 38		40	56	16		50	10		48	8	
	Aro 39		40	50	10		46	6		47	7	
	Aro 29		42	49	7		43	1		51	9	
	Aro 7		43	63	20		49	6		49	6	
	Aro 25		45	50	5		43	2		45	0	
	Aro 31		48	64	16		54	6		55	7	
	Aro 33		54	126	72		99	45		79	25	
	Aro 37		59	76	17		65	6		61	2	
	Aro 35		63	61	2		54	9		57	6	
	Aro 24		73	48	25		42	31		47	26	
	Aro 26		100	153	53		151	51		151	51	
	Aro 19	109	68	41	88	21	88	21				
	Aro 15	120	95	25	168	48	168	48				
	Aro 13	138	81	57	136	2	136	2				
Aro 18	140	88	52	101	39	101	39					
Aro 20	192	108	84	146	46	146	46					
Aro 27	214	72	72	131	83	131	83					
Aro 22	251	143	108	184	67	184	67					
Aro 11	320	151	169	182	138	182	138					
Aro 17	320	118	202	181	139	181	139					
Aro 21	320	123	197	172	148	172	148					
α-CH	α-CH 8	Z3	32	276	244	98	198	166	62	138	106	39
	α-CH 1		36	60	24		50	14		56	20	
	α-CH 15		39	120	81		96	57		76	37	
	α-CH 5		52	101	49		79	27		74	22	
	α-CH 13		53	89	36		74	21		67	14	
	α-CH 10	77	232	155	163	86	109	32				
	α-CH 4	Z4	105	153	48	43	142	37	31	142	37	31
	α-CH 17		135	131	4		146	11		146	11	
α-CH 6	191		113	78	145		46	145		46		
Pyridine	Pyrid 3	Z3	33	90	57	42	74	41	33	58	25	25
	Pyrid 2		56	101	45		80	24		69	13	
	Pyrid 5		92	67	25		58	34		54	38	
Imidazole	Imid 7	Z3	46	50	4	26	43	3	27	47	1	19
	Imid 1		68	19	49		18	50		31	37	
	Imid 2	Z4	105	49	56	98	72	33	110	72	33	110
	Imid 8		312	99	213		132	180		132	180	
Imid 10	314	290	24	198	116	198	116					
Pyrazole	Pyraz 7	Z4	149	92	57	183	112	37	160	112	37	160
	Pyraz 5		274	85	189		138	136		138	136	
	Pyraz 6		314	109	205		110	204		110	204	
	Pyraz 8		320	91	229		103	217		103	217	
	Pyraz 3		320	88	232		116	204		116	204	
Furazane	Furaz 2	Z1	13	37	24	24	28	15	15	42	29	29
	Furaz 5	Z2	20	85	65	65	68	48	48	58	38	38
	Furaz 6	Z3	71	68	3	8	56	15	22	53	18	28
	Furaz 7		95	82	13		66	29		56	39	
	Furaz 4	Z4	120	100	20	20	106	14	14	106	14	21

Famille Chimique	N°	Z	EXP	Corrélation générale			Corrél. Z1, Z2, Z3 et Z4			Corrélations par zones		
			h _{50%} EXP	h _{50%} CAL	Dév.	Dév. Moy.	h _{50%} CAL	Dév.	Dév. Moy.	h _{50%} CAL	Dév.	Dév. Moy.
Nitro-1.2.4-triazole	124T 7	Z3	35	36	1	11	31	4	20	40	5	21
	124T 13		96	76	20		60	36		59	37	
	124T 17	Z4	138	60	78	154	93	45	145	93	45	145
	124T 6		153	70	83		92	61		92	61	
	124T 5		155	63	92		109	46		109	46	
	124T 16		240	95	145		116	124		116	124	
	124T 2		291	59	232		80	211		80	211	
	124T 1		320	75	245		85	235		85	235	
	124T 9		320	136	184		134	186		134	186	
	124T 10		320	130	190		117	203		117	203	
	124T 14		320	272	48		186	134		186	134	
	124T 15		320	103	217		138	182		138	182	
	124T 18		320	136	184		156	164		156	164	
Nitro-1.2.3-triazole	123T 7	Z1	10	133	123	123	100	90	90	40	30	30
	123T 1	Z2	25	71	46	46	49	24	24	33	8	8
	123T 9	Z3	31	150	119	69	109	78	44	83	52	35
	123T 12		35	87	52		70	35		64	29	
	123T 13		35	87	52		71	36		63	28	
	123T 15		38	130	92		102	64		81	43	
	123T 16		40	129	89		102	62		81	41	
	123T 6		51	104	53		82	31		80	29	
	123T 5		56	122	66		94	38		83	27	
	123T 14	95	120	25	90	5	62	33				
123T 8	Z4	200	141	59	71	143	57	57	143	57	57	
Pyrimidine	Pyrimi 1	Z3	58	104	46	46	83	25	25	63	5	5
	Pyrimi 3		106	164	58		176	70		176	70	
	Pyrimi 4	Z4	201	94	107	83	143	58	64	143	58	64
Nitroaliphatique	Aliph 3	Z1	7	16	9	9	16	9	9	11	4	4
	Aliph 4	Z2	17	14	3	3	14	3	3	18	1	1
	Aliph 1	Z3	33	31	2	4	29	4	9	43	10	10
	Aliph 7		56	51	5		45	11		53	3	
	Aliph 5		80	85	5		69	11		64	16	
Nitramine	Amin 17	Z1	5	9	4	10	10	5	9	8	3	2
	Amin 4		9	11	2		23	14		11	2	
	Amin 22		9	11	2		12	3		9	0	
	Amin 23		9	12	3		12	3		9	0	
	Amin 38		9	24	15		12	3		11	2	
	Amin 49		10	13	3		14	4		8	2	
	Amin 8		11	28	17		26	15		13	2	
	Amin 20		11	38	27		35	24		11	0	
	Amin 46		11	19	8		19	8		8	3	
	Amin 48		11	12	1		13	2		9	2	
	Amin 41		12	25	13		25	13		6	6	
	Amin 55		12	31	19		29	17		7	5	
	Amin 1		13	24	11		22	9		16	3	
	Amin 15	Z2	14	16	2	9	16	2	7	21	7	8
	Amin 37		14	25	11		24	10		23	9	
	Amin 26		15	43	28		38	23		33	18	
	Amin 47		15	16	1		17	2		20	5	
	Amin 32		16	16	0		16	0		20	4	
	Amin 58		16	24	8		23	7		26	10	
	Amin 10		17	28	11		26	9		24	7	
	Amin 25		17	18	1		19	2		23	6	
	Amin 52		17	25	8		25	8		25	8	
	Amin 36		18	26	8		25	7		24	6	
	Amin 18		19	38	19		34	15		30	11	
	Amin 54		19	34	15		32	13		31	12	
	Amin 59		19	25	6		25	6		26	7	
	Amin 27		20	27	7		25	5		26	6	
Amin 35	21	22	1	21	0	22	1					
Amin 34	22	37	15	34	12	30	8					
Amin 33	25	30	5	28	3	27	2					

Famille Chimique	N°	Z	EXP	Corrélation générale			Corrél. Z1, Z2, Z3 et Z4			Corrélation par zones		
			h _{50%} EXP	h _{50%} CAL	Dév.	Dév. Moy.	h _{50%} CAL	Dév.	Dév. Moy.	h _{50%} CAL	Dév.	Dév. Moy.
Nitramine	Amin 28	Z3	29	38	9	16	34	5	12	44	15	13
	Amin 50		29	35	6		32	3		39	10	
	Amin 24		35	55	20		47	12		51	16	
	Amin 53		37	67	30		57	20		53	16	
	Amin 57		37	52	15		46	9		47	10	
	Amin 14		39	64	25		54	15		61	22	
	Amin 19		42	37	5		33	9		45	3	
	Amin 56		44	61	17		53	9		51	7	
	Amin 30		53	73	20		61	8		65	12	
	Amin 44		72	57	15		51	21		57	15	
	Amin 11		79	66	13		53	26		59	20	
	Amin 42	80	96	16	78	2	68	12				
	Amin 61	Z4	138	61	77	160	132	6	101	132	6	101
Amin 2	320		77	243	124		196	124		196		
Nitrate Ester	Ester 2	Z1	7	19	12	12	19	12	12	9	2	2
	Ester 6		10	22	12		23	13		7	3	
	Ester 4		12	25	13		24	12		11	1	
	Ester 5	Z2	21	37	16	16	34	13	13	34	13	13
	Ester 7	Z3	87	40	47	47	37	50	50	45	42	42
Nitrohétérocycle	Hetero 5	Z1	6	20	14	24	20	14	20	9	3	3
	Hetero 12		13	46	33		40	27		11	2	
	Hetero 3	Z3	29	31	2	31	26	3	17	39	10	13
	Hetero 9		29	22	7		22	7		35	6	
	Hetero 6		36	83	47		63	27		57	21	
	Hetero 11		61	90	29		71	10		58	3	
	Hetero 7		66	26	40		24	42		38	28	
	Hetero 10		85	154	69		115	30		87	2	
Hetero 13	85	110	25	88	3	62	23					
Gpe spécifiques	Gpe 29	Z1	6	14	8	7	14	8	7	12	6	2
	Gpe 19		7	9	2		10	3		8	1	
	Gpe 6		9	21	12		20	11		9	0	
	Gpe 14		13	17	4		17	4		11	2	
	Gpe 28	Z2	14	18	4	5	18	4	4	21	7	4
	Gpe 15		15	24	9		23	8		23	8	
	Gpe 5		16	11	5		11	5		14	2	
	Gpe 13		18	13	5		13	5		17	1	
	Gpe 16		18	20	2		20	2		21	3	
	Gpe 21		27	32	5		29	2		25	2	
	Gpe 3	28	31	3	28	0	25	3				
	Gpe 30	Z3	30	25	5	23	24	6	25	35	5	16
	Gpe 31		30	21	9		21	9		33	3	
	Gpe 44		32	22	10		22	10		31	1	
	Gpe 20		34	15	19		15	19		30	4	
	Gpe 43		50	19	31		19	31		32	18	
	Gpe 42		68	30	38		29	39		40	28	
	Gpe 23		70	38	32		34	36		42	28	
	Gpe 25		72	44	28		39	33		44	28	
	Gpe 10	81	48	33	40	41	48	33				
	Gpe 35	Z4	101	35	66	112	44	57	84	44	57	84
	Gpe 2		110	51	59		91	19		91	19	
	Gpe 39		113	33	80		42	71		42	71	
Gpe 40	120		27	93	33		87	33		87		
Gpe 9	125		52	73	70		55	70		55		
Gpe 45	126		51	75	89		37	89		37		
Gpe 34	138		60	78	95		43	95		43		
Gpe 22	151		34	117	55		96	55		96		
Gpe 32	227		73	154	150		77	150		77		
Gpe 24	300		53	247	89		211	89		211		
Gpe 36	320	124	196	151	169	151	169					
Furoxane	Furox 1	Z3	53	49	4	4	38	15	15	40	13	13
	Furox 2	Z4	120	119	1	1	179	59	59	179	59	59

Tableau 48 : Estimation de la sensibilité des composés du set de validation pour la sensibilité à l'impact à l'aide des différentes corrélations établies

Annexe XII : Propriétés moléculaires des composés pour l'étude de la sensibilité à une onde de choc

Seules les propriétés importantes vis-à-vis des EMs sont données dans ce tableau. D'autres paramètres ont été testés pour l'établissement de corrélations tel que le ratio du nombre d'azote sur le nombre d'oxygène (N/O) ou encore le nombre de groupements amines (NH₂).

N°	Propriétés moléculaires						
	C	H	N	O	MW (g.mol ⁻¹)	n _{NO2}	OB ₁₀₀
1	5	8	4	12	316	4	-10.1
2	6	6	6	14	386	6	-4.1
3	3	6	6	6	222	3	-21.6
4	4	8	8	8	296	4	-21.6
5	12	4	8	12	452	6	-49.6
6	7	5	5	8	287	3	-47.4
7	14	6	6	12	450	6	-67.6
8	14	6	6	12	450	6	-67.6
9	7	9	6	12	369	5	-28.2
10	12	4	6	12	424	6	-52.8
11	12	4	8	8	388	4	-74.2
12	6	3	3	6	213	3	-56.3
13	12	6	8	12	454	6	-52.9
14	7	5	3	6	227	3	-74.0
15	6	4	4	6	228	3	-56.1
16	6	5	5	6	243	3	-56.0
17	6	6	6	6	258	3	-55.8

Tableau 49 : Propriétés moléculaires des composés pour l'étude de la sensibilité à une onde de choc

Annexe XIII : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une onde de choc

N°	Propriétés liées aux potentiels électrostatiques											
	\bar{V} kcal.mol ⁻¹	A bohr ²	\bar{V}^+ kcal.mol ⁻¹	A^+ bohr ²	\bar{V}^- kcal.mol ⁻¹	A^- bohr ²	Π kcal.mol ⁻¹	σ^{2+} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ^{2-} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ_{tot}^2 (kcal.mol ⁻¹) ²	ν	$\nu \cdot \sigma_{tot}^2$ (kcal.mol ⁻¹) ²
1	6.90	292.6	17.61	596.5	-7.45	445.1	13.13	99.6	13.7	113.3	0.106	12.04
2	5.69	323.6	15.78	616.6	-5.92	535.4	11.72	139.0	10.8	149.8	0.067	9.99
3	5.05	201.0	19.54	383.5	-11.68	332.1	15.85	105.4	36.6	142.0	0.191	27.18
4	5.89	246.3	22.36	470.2	-13.17	406.6	18.12	144.5	48.4	193.0	0.188	36.28
5	6.27	380.0	19.22	735.3	-9.15	617.6	14.66	101.4	21.8	123.2	0.146	17.97
6	5.55	253.9	19.76	480.9	-10.60	423.1	15.55	108.6	34.2	142.8	0.182	26.01
7	6.16	377.6	19.97	744.4	-10.99	600.0	15.80	89.1	33.4	122.5	0.198	24.28
8	6.16	377.6	19.97	744.4	-10.99	600.0	15.80	89.1	33.4	122.5	0.198	24.28
9	5.75	319.8	17.79	606.8	-7.99	531.8	13.49	115.4	20.1	135.5	0.126	17.09
10	6.42	273.2	14.76	553.9	-4.63	418.7	11.04	187.9	8.7	196.6	0.042	8.28
11	7.69	337.0	19.26	758.7	-12.23	441.0	15.38	126.9	39.2	166.1	0.180	29.94
12	6.20	203.6	19.41	402.4	-10.28	322.5	15.16	80.1	27.9	108.0	0.191	20.67
13	5.40	352.7	17.05	726.8	-10.61	528.7	13.96	95.7	34.5	130.3	0.195	25.37
14	5.59	218.1	17.86	444.6	-10.83	332.0	14.40	62.4	29.8	92.2	0.219	20.17
15	5.54	210.4	18.55	433.3	-12.31	315.6	15.40	77.4	77.4	117.8	0.225	26.55
16	4.96	216.6	17.01	465.6	-13.40	305.6	14.82	64.5	48.4	112.9	0.245	27.65
17	4.54	222.4	15.16	501.8	-13.83	290.1	13.68	50.0	58.4	108.5	0.248	26.95
14	6.90	292.6	17.61	596.5	-7.45	445.1	13.13	99.6	13.7	113.3	0.106	12.04
15	5.69	323.6	15.78	616.6	-5.92	535.4	11.72	139.0	10.8	149.8	0.067	9.99
16	5.05	201.0	19.54	383.5	-11.68	332.1	15.85	105.4	36.6	142.0	0.191	27.18
17	5.89	246.3	22.36	470.2	-13.17	406.6	18.12	144.5	48.4	193.0	0.188	36.28

Tableau 50 : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une onde de choc

Annexe XIV : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des composés pour l'étude de la sensibilité à une onde de choc

N°	Enthalpies					
	$\Delta_f H_{(g)}$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.g ⁻¹	$\Delta_{sub} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{vap} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_f H_{(s)}$ kcal.mol ⁻¹
1	-91.9	-515.5	-1.63	35.9	16.3	-127.8
2	-78.2	-612.5	-1.59	42.1	17.1	-120.3
3	45.1	-359.6	-1.62	23.3	14.5	21.8
4	59.5	-478.8	-1.62	32.1	17.4	27.4
5	111.5	-697.4	-1.54	58.4	20.2	53.1
6	36.9	-440	-1.53	31.6	16.6	5.3
7	58.7	-655.3	-1.46	59.2	20.9	-0.5
8	58.7	-655.3	-1.46	59.2	20.9	-0.5
9	-103.4	-509.4	-1.43	43.2	18	-146.6
10	67.7	-632	-1.82	30.8	14.9	36.9
11	171.5	-580	-1.49	49.9	20.2	121.6
12	11.1	-309.4	-1.45	22.3	13.9	-11.2
13	40	-636.6	-1.4	52.9	20.2	-12.9
14	8.7	-317.8	-1.4	24.4	14.5	-15.7
15	5.4	-309.1	-1.36	24.5	14.9	-19.1
16	0.5	-309.6	-1.27	25.7	15.3	-25.2
17	-0.7	-313.8	-1.22	26.5	15.4	-27.2

Tableau 51 : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des composés pour l'étude de la sensibilité à une onde de choc

Annexe XV : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une onde de choc

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.									
	T _m (K)	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ .mol ⁻¹)	G _f (kJ.mol ⁻¹)	H _f (kJ.mol ⁻¹)	H _v (kJ.mol ⁻¹)	H _{fus} (kJ.mol ⁻¹)	LogK _{ow}
1	346.5	625.6	/	/	/	/	-456.1	/	45.0	2.93
2	484.6	728.3	/	/	/	/	-661.1	67.8	24.8	-0.53
3	367.7	649.1	846.9	/	/	/	78.7	/	15.0	-1.62
4	409.1	719.5	899.2	/	/	/	93.2	/	20.5	-2.32
5	502.0	800.2	1010.3	0.104	1118.7	706.9	199.1	/	53.0	2.16
6	434.4	693.2	916.9	/	/	/	7.4	/	32.2	1.27
7	500.9	805.9	1015.4	0.107	1052.8	518.8	83.2	/	60.3	3.40
8	500.9	805.9	1015.4	0.107	1052.8	518.8	83.2	/	60.3	3.40
9	470.2	701.1	/	/	/	/	-665.9	43.7	20.3	0.13
10	492.3	794.1	1011.8	0.092	993.9	430.1	12.7	/	46.6	2.76
11	480.1	780.4	1008.3	0.092	899.3	749.2	384.1	/	34.5	0.54
12	397.9	621.0	855.5	0.083	514.1	197.0	-18.4	99.3	24.3	1.85
13	523.0	831.9	/	/	/	/	/	228.2	52.2	1.71
14	395.5	632.3	868.6	0.083	566.4	201.9	-30.6	/	25.0	1.86
15	406.4	652.5	895.1	0.084	573.3	106.0	-145.0	/	26.9	1.25
16	448.3	693.3	/	/	/	/	/	135.9	30.7	0.46
17	471.4	722.7	948.4	/	/	316.7	7.2	155.3	36.3	0.11

Tableau 52 : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une onde de choc – Partie 1

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.								
	F _p (K)	H _{vb} (kJ.mol ⁻¹)	S _{vb} (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	δ _D (MPa ^{0.5})	δ _p (MPa ^{0.5})	δ _H (MPa ^{0.5})	δ (MPa ^{0.5})	ω	V _m (cm ³ .mol ⁻¹)
1	/	/	/	16.7	24.2	3.8	1.3	1.48	0.18
2	/	51.2	116.5	17.1	16.9	13.0	-4.6	1.19	0.24
3	717.0	/	/	28.7	18.4	8.6	-0.2	0.94	0.10
4	899.1	/	/	38.2	24.5	11.5	-0.6	1.22	0.14
5	953.3	/	/	/	/	/	3.1	1.78	0.25
6	701.3	/	/	/	/	/	0.1	1.22	0.17
7	/	/	/	/	/	/	0.8	1.76	0.25
8	/	/	/	/	/	/	0.8	1.76	0.25
9	/	36.8	108.7	17.2	14.5	12.3	-6.9	1.02	0.25
10	922.4	/	/	21.0	13.4	2.2	0.6	1.71	0.23
11	888.8	/	/	14.9	11.3	-9.6	-3.1	1.39	0.19
12	558.8	/	/	20.1	12.4	5.7	2.6	0.90	0.12
13	/	/	/	/	/	/	/	1.99	0.24
14	561.0	/	/	19.9	9.6	3.3	0.1	0.95	0.14
15	590.0	/	/	17.4	9.1	5.0	-1.1	1.03	0.14
16	/	/	/	/	/	/	/	1.22	0.14
17	786.4	/	/	23.4	18.3	22.7	9.4	1.38	0.15

Tableau 53 : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une onde de choc – Partie 2

Annexe XVI : Propriétés moléculaires des composés pour l'étude de la sensibilité à une décharge électrostatique

Seules les propriétés importantes vis-à-vis des EMs sont données dans ce tableau. D'autres paramètres ont été testés pour l'établissement de corrélations tel que le ratio du nombre d'azote sur le nombre d'oxygène (N/O) ou encore le nombre de groupements amines (NH₂).

N°	Propriétés moléculaires							
	C	H	N	O	S	MW (g.mol ⁻¹)	n _{NO2}	OB ₁₀₀
1	6	6	12	12	0	438	6	-11.0
2	4	6	6	8	0	266	4	-18.0
3	2	4	4	4	0	148	2	-21.6
4	3	4	8	4	0	216	2	-29.6
5	12	24	4	4	0	288	2	-177.8
6	7	6	2	4	0	182	2	-114.3
7	4	6	8	8	0	294	4	-16.3
8	3	3	7	5	0	217	2	-18.4
9	6	12	4	0	0	140	0	-205.7
10	10	14	4	8	0	318	4	-95.6
11	11	12	2	1	1	220	0	-196.4
12	2	3	5	2	0	129	1	-43.4
13	2	4	6	2	0	144	0	-44.4
14	5	8	6	5	0	232	2	-62.1
15	5	6	8	9	0	322	4	-19.9
16	4	8	8	8	0	296	4	-21.6
17	4	2	10	4	0	254	2	-31.5
18	1	2	6	2	0	130	1	-12.3
19	6	8	8	6	0	288	2	-55.6

Tableau 54 : Propriétés moléculaires des composés pour l'étude de la sensibilité à une décharge électrostatique

Annexe XVII : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une décharge électrostatique

N°	Propriétés liées aux potentiels électrostatiques											
	\bar{V} kcal.mol ⁻¹	A bohr ²	\bar{V}^+ kcal.mol ⁻¹	A^+ bohr ²	\bar{V}^- kcal.mol ⁻¹	A^- bohr ²	Π kcal.mol ⁻¹	σ^{2+} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ^{2-} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ_{tot}^2 (kcal.mol ⁻¹) ²	ν	$\nu \cdot \sigma_{tot}^2$ (kcal.mol ⁻¹) ²
1	7.70	320.1	21.12	604.8	-7.47	534.9	15.26	206.3	13.8	220.0	0.059	12.90
2	3.93	221.7	22.31	363.2	-11.73	426.1	17.13	185.3	37.2	222.5	0.139	30.98
3	1.89	150.9	24.79	274.6	-22.05	262.7	23.43	316.6	101.8	418.4	0.184	77.05
4	2.57	211.5	18.05	406.8	-15.62	346.2	16.80	162.0	57.5	219.5	0.193	42.44
5	2.27	297.3	9.15	742.8	-13.93	315.6	9.74	19.9	61.0	80.9	0.186	15.01
6	3.79	194.3	15.34	430.9	-15.30	260.7	14.50	38.3	51.2	89.5	0.245	21.92
7	6.45	247.7	21.80	462.0	-10.44	420.0	16.61	169.8	25.6	195.4	0.114	22.25
8	3.86	206.6	20.00	392.7	-14.64	342.9	17.39	168.1	53.7	221.9	0.184	40.73
9	0.95	162.2	7.58	397.0	-13.64	180.4	9.14	13.5	83.7	97.1	0.119	11.60
10	4.93	278.5	23.33	528.5	-16.08	463.0	19.78	89.2	48.4	137.6	0.228	31.36
11	-0.30	255.5	10.10	494.1	-12.68	415.3	11.30	452.9	92.7	545.6	0.141	76.93
12	0.60	143.5	22.72	233.9	-18.07	277.1	20.25	252.3	94.8	347.1	0.198	68.89
13	1.26	151.8	19.58	275.2	-17.76	265.2	18.68	150.1	112.3	262.4	0.245	64.23
14	5.88	216.1	20.39	454.1	-15.02	315.3	17.50	90.2	69.8	160.0	0.246	39.35
15	6.71	262.4	23.94	475.1	-11.12	458.9	18.06	176.0	31.6	207.5	0.129	26.77
16	6.29	254.6	21.46	483.8	-11.09	422.4	16.76	159.1	31.7	190.8	0.138	26.42
17	6.74	242.7	26.20	449.7	-14.38	414.3	20.78	270.8	58.1	328.8	0.145	47.81
14	4.83	137.0	22.68	253.0	-14.43	234.6	18.83	222.6	75.8	298.4	0.190	56.54
15	6.56	246.2	20.55	525.2	-14.36	351.3	17.37	135.3	95.0	230.2	0.242	55.80
16	7.70	320.1	21.12	604.8	-7.47	534.9	15.26	206.3	13.8	220.0	0.059	12.90
17	3.93	221.7	22.31	363.2	-11.73	426.1	17.13	185.3	37.2	222.5	0.139	30.98
18	1.89	150.9	24.79	274.6	-22.05	262.7	23.43	316.6	101.8	418.4	0.184	77.05
19	2.57	211.5	18.05	406.8	-15.62	346.2	16.80	162.0	57.5	219.5	0.193	42.44

Tableau 55 : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une décharge électrostatique

Annexe XVIII : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des composés pour l'étude de la sensibilité à une décharge électrostatique

N°	Enthalpies					
	$\Delta_f H_{(g)}$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.g ⁻¹	$\Delta_{sub} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{vap} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_f H_{(s)}$ kcal.mol ⁻¹
1	142.7	-739.3	-1.69	42.1	17.4	100.6
2	24.4	-432.9	-1.63	27.1	15.8	-2.7
3	0.1	-583.5	-1.58	24.2	16.1	-24.1
4	51.9	-261.5	-1.21	27.5	16.4	24.4
5	-23.3	-207.9	-0.72	37.7	16.9	-61
6	4	-229.6	-1.26	21.2	13.6	-17.2
7	75.6	-484.1	-1.65	29.8	16	45.8
8	15.7	-267	-1.23	26.5	16.1	-10.8
9	62.2	-62.2	-0.44	14.6	10.6	47.6
10	-47.2	-404.4	-1.27	37.3	18.2	-84.5
11	-7.2	/	/	39.4	20.8	-46.6
12	57.7	-167.9	-1.3	22.5	15.2	35.2
13	73.7	-189.3	-1.31	22.8	15.3	50.9
14	-3.9	-274.3	-1.18	27.7	16.4	-31.6
15	40.5	-496	-1.54	33.3	17.1	7.2
16	48.1	-467.4	-1.58	31.8	16.7	16.3
17	162.8	-361.7	-1.42	33.3	18.2	129.5
18	86.6	-191.4	-1.47	20.2	13.9	66.4
19	-19.2	-306	-1.06	35.1	19	-54.3

Tableau 56 : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des composés pour l'étude de la sensibilité à une décharge électrostatique

Annexe XIX : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une décharge électrostatique

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.									
	T _m (K)	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ .mol ⁻¹)	G _f (kJ.mol ⁻¹)	H _f (kJ.mol ⁻¹)	H _v (kJ.mol ⁻¹)	H _{fus} (kJ.mol ⁻¹)	LogK _{ow}
1	467.3	801.8	978.6	/	/	/	122.2	/	31.7	-3.72
2	407.5	676.4	879.5	/	/	/	-71.6	/	20.8	-1.43
3	462.6	512.2	/	/	/	/	-21.9	28.0	/	-2.22
4	476.1	/	/	/	/	/	669.8	/	/	-6.32
5	380.2	650.5	832.3	/	/	/	-233.4	/	14.8	2.35
6	353.2	575.0	809.7	0.080	488.2	171.5	-12.8	80.5	20.2	2.07
7	416.4	714.9	907.1	/	/	/	54.1	/	20.2	-2.62
8	461.7	/	/	/	/	/	538.1	/	/	-5.70
9	302.5	488.6	/	/	/	/	320.7	/	/	-1.79
10	385.6	681.8	/	/	/	/	-383.9	/	/	1.32
11	436.5	#NOMBRE!	/	/	/	/	-162.9	/	/	3.06
12	406.9	/	/	/	/	/	/	/	/	-1.07
13	427.3	#NOMBRE!	/	/	/	/	338.1	/	/	-2.13
14	438.6	681.6	892.9	/	/	/	-111.4	/	30.8	-2.02
15	441.4	742.7	944.7	/	/	/	-144.1	/	25.8	-2.92
16	428.0	/	/	/	/	/	/	/	/	-2.35
17	495.1	/	/	/	/	/	509.8	/	/	-1.50
18	401.8	/	/	/	/	/	/	/	/	-2.13
19	499.0	751.2	957.7	/	/	/	-208.5	/	50.7	-3.26

Tableau 57 : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une décharge électrostatique – Partie 1

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.								
	F _p (K)	H _{vb} (kJ.mol ⁻¹)	S _{vb} (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	δ _D (MPa ^{0.5})	δ _p (MPa ^{0.5})	δ _H (MPa ^{0.5})	δ (MPa ^{0.5})	ω	V _m (cm ³ .mol ⁻¹)
1	1236.0	/	/	18.5	23.2	10.4	-3.0	1.70	0.15
2	769.9	/	/	29.6	19.3	9.6	2.5	1.06	0.12
3	/	26.7	104.3	/	/	/	1.8	0.46	0.10
4	/	/	/	/	/	/	/	/	/
5	625.8	/	/	29.1	13.1	4.0	-6.5	0.85	0.23
6	463.5	/	/	19.8	9.5	4.4	2.2	0.73	0.12
7	899.9	/	/	29.2	19.7	8.4	-2.9	1.18	0.12
8	/	/	/	/	/	/	/	/	/
9	/	/	/	19.2	11.8	13.8	-6.4	0.38	0.10
10	/	/	/	/	/	/	/	/	/
11	/	/	/	/	/	/	/	0.76	/
12	/	/	/	/	/	/	/	0.57	/
13	/	/	/	/	/	/	/	12.93	/
14	764.1	/	/	27.8	20.2	13.4	3.3	1.05	0.10
15	976.2	/	/	32.0	25.4	11.1	-0.2	1.35	0.13
16	/	/	/	/	/	/	2.5	1.45	0.14
17	/	/	/	/	/	/	/	/	/
18	/	/	/	/	/	/	/	0.65	/
19	963.1	/	/	31.1	27.2	19.9	7.1	1.40	0.11

Tableau 58 : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité à une décharge électrostatique – Partie 2

Annexe XX : Propriétés moléculaires des composés pour l'étude de la sensibilité au stress thermique

Seules les propriétés importantes vis-à-vis des EMs sont données dans ce tableau. D'autres paramètres ont été testés pour l'établissement de corrélations tel que le ratio du nombre d'azote sur le nombre d'oxygène (N/O) ou encore le nombre de groupements amines (NH₂).

N°	Propriétés moléculaires							N°	Propriétés moléculaires						
	C	H	N	O	MW (g.mol ⁻¹)	n _{NO2}	OB ₁₀₀		C	H	N	O	MW (g.mol ⁻¹)	n _{NO2}	OB ₁₀₀
1	6	3	3	6	213	3	-56.3	28	14	8	6	12	452	6	-70.8
2	7	6	2	4	182	2	-114.3	29	14	6	6	12	450	6	-67.6
3	7	6	2	4	182	2	-114.3	30	12	4	6	12	424	6	-52.8
4	7	5	3	6	227	3	-74.0	31	12	4	6	14	456	6	-42.1
5	8	7	3	6	241	3	-89.6	32	14	6	6	12	450	6	-67.6
6	9	9	3	6	255	3	-103.5	33	12	5	5	9	363	4	-77.1
7	6	2	3	6	212	3	-52.8	34	7	7	3	4	197	2	-109.6
8	6	1	3	6	211	3	-49.3	35	8	9	3	4	211	2	-125.1
9	6	3	3	7	229	3	-45.4	36	9	11	3	4	225	2	-138.7
10	7	5	3	7	243	3	-62.6	37	10	13	3	4	239	2	-150.6
11	6	3	3	8	245	3	-35.9	38	12	15	3	4	265	2	-166.0
12	6	4	4	6	228	3	-56.1	39	8	9	3	4	211	2	-125.1
13	6	5	5	6	243	3	-56.0	40	10	13	3	4	239	2	-150.6
14	8	9	5	6	271	3	-85.6	41	11	14	4	4	266	2	-150.4
15	6	6	6	6	258	3	-55.8	42	12	15	3	4	265	3	-166.0
16	12	4	6	12	424	6	-52.8	43	7	6	4	6	242	3	-72.7
17	14	8	6	12	452	6	-70.8	44	8	8	4	6	256	3	-87.5
18	18	5	9	18	635	9	-51.7	45	9	10	4	6	270	3	-100.7
19	10	4	4	8	308	4	-72.7	46	10	12	4	6	284	3	-112.7
20	21	6	12	18	714	9	-60.5	47	9	1	4	6	261	3	-76.6
21	21	12	15	18	762	9	-63.0	48	12	14	4	6	310	3	-129.0
22	24	15	15	18	801	9	-74.9	49	8	8	4	6	256	3	-87.5
23	12	5	7	12	439	6	-52.8	50	10	12	4	6	284	3	-112.7
24	12	4	7	12	438	6	-51.1	51	12	16	4	6	312	3	-133.3
25	14	6	8	14	510	6	-53.3	52	14	20	4	6	340	3	-150.6
26	12	4	8	12	452	6	-49.6	53	11	13	5	6	311	3	-115.8
27	13	6	6	12	438	6	-62.1								

Tableau 59 : Propriétés moléculaires des composés pour l'étude de la sensibilité au stress thermique

Annexe XXI : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés pour l'étude de la sensibilité au stress thermique

N°	Propriétés liées aux potentiels électrostatiques											
	\bar{V} kcal.mol ⁻¹	A bohr ²	\bar{V}^+ kcal.mol ⁻¹	A ⁺ bohr ²	\bar{V}^- kcal.mol ⁻¹	A ⁻ bohr ²	Π kcal.mol ⁻¹	σ^{2+} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ^{2-} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ_{tot}^2 (kcal.mol ⁻¹) ²	ν	$\nu \cdot \sigma_{tot}^2$ (kcal.mol ⁻¹) ²
1	6.20	203.6	19.41	402.4	-10.28	322.5	15.16	80.1	27.9	108.0	0.191	20.67
2	3.79	194.3	15.34	430.9	-15.30	260.7	14.50	38.3	51.2	89.5	0.245	21.92
3	3.30	191.7	14.29	421.1	-14.41	261.3	13.66	48.7	45.1	93.8	0.250	23.42
4	5.59	218.1	17.86	444.6	-10.83	332.0	14.40	62.4	29.8	92.2	0.219	20.17
5	4.75	233.6	15.86	489.6	-11.14	342.1	13.32	39.5	31.1	70.7	0.246	17.42
6	3.94	250.0	13.99	533.8	-11.13	356.1	12.21	28.1	26.4	54.5	0.250	13.62
7	5.77	218.7	17.56	442.7	-9.77	335.8	13.92	94.1	24.2	118.3	0.163	19.27
8	5.03	233.6	15.24	487.1	-9.42	344.6	12.36	92.2	21.5	113.7	0.153	17.42
9	5.91	208.7	19.44	416.1	-11.32	326.8	15.63	95.3	37.5	132.8	0.203	26.91
10	5.07	224.7	17.12	455.7	-10.87	344.3	14.05	67.5	31.3	98.8	0.216	21.37
11	5.65	212.5	19.31	422.8	-11.66	333.7	15.71	98.0	40.2	138.3	0.206	28.53
12	5.54	210.4	18.55	433.3	-12.31	315.6	15.40	77.4	77.4	117.8	0.225	26.55
13	4.96	216.6	17.01	465.6	-13.40	305.6	14.82	64.5	48.4	112.9	0.245	27.65
14	3.88	255.3	15.99	550.2	-14.71	358.5	14.81	50.7	54.2	105.0	0.250	26.21
15	4.54	222.4	15.16	501.8	-13.83	290.1	13.68	50.0	58.4	108.5	0.248	26.95
16	6.42	273.2	14.76	553.9	-4.63	418.7	11.04	187.9	8.7	196.6	0.042	8.28
17	5.30	368.9	16.55	739.7	-9.22	573.4	13.11	66.7	23.8	90.5	0.194	17.56
18	7.06	475.0	17.58	1002.7	-8.27	688.4	13.45	106.4	22.1	128.5	0.142	18.28
19	4.26	261.7	20.88	469.6	-12.63	462.3	16.91	86.6	32.9	119.4	0.199	23.83
20	5.74	548.5	18.76	1090.8	-10.73	861.8	15.08	97.1	40.3	137.4	0.207	28.50
21	6.78	596.4	18.53	1250.7	-10.06	872.6	14.52	89.0	29.0	118.0	0.185	21.87
22	5.92	644.8	16.78	1379.7	-10.44	915.6	13.53	63.9	33.8	97.7	0.226	22.11
23	6.85	355.2	18.69	721.2	-8.85	543.3	14.26	100.7	24.5	125.2	0.157	19.72
24	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
25	6.37	412.4	18.28	828.8	-9.07	639.3	14.12	97.4	25.7	123.1	0.165	20.33
26	6.27	380.0	19.22	735.3	-9.15	617.6	14.66	101.4	21.8	123.2	0.146	17.97
27	6.85	357.5	19.21	715.2	-8.99	557.7	14.61	104.1	23.7	127.9	0.151	19.32
28	7.10	371.0	18.28	787.7	-9.42	533.0	14.08	84.3	27.0	111.2	0.184	20.43
29	6.16	377.6	19.97	744.4	-10.99	600.0	15.80	89.1	33.4	122.5	0.198	24.28
30	6.26	358.6	18.15	704.1	-8.35	572.6	13.87	129.8	24.2	154.1	0.132	20.41
31	5.88	373.7	20.25	703.0	-10.24	627.3	15.69	118.4	28.0	146.4	0.155	22.66
32	7.07	337.6	21.27	702.4	-12.89	499.6	17.11	122.1	42.7	164.8	0.192	31.61
33	6.95	310.5	19.65	665.2	-12.25	440.3	15.75	69.2	36.5	105.7	0.226	23.91
34	2.93	203.4	13.28	462.5	-15.39	261.6	13.31	40.8	55.8	96.6	0.244	23.57
35	2.87	225.2	12.10	535.4	-15.67	266.2	12.38	28.2	57.9	86.1	0.220	18.95
36	2.67	242.7	10.72	596.8	-15.32	267.2	11.19	33.9	56.0	89.9	0.235	21.12
37	2.59	266.4	9.57	678.4	-14.94	270.1	10.20	38.5	59.8	98.3	0.238	23.41
38	2.56	281.9	9.37	724.7	-15.13	279.0	9.94	25.9	63.3	89.2	0.206	18.40
39	2.25	220.0	11.94	508.7	-15.70	274.7	12.63	30.7	50.6	81.3	0.235	19.11
40	2.08	254.6	9.82	608.0	-13.70	298.2	10.49	42.4	63.4	105.8	0.240	25.41
41	2.75	274.3	11.27	660.3	-15.04	316.4	11.61	34.0	62.1	96.1	0.229	21.98
42	5.54	210.4	18.55	433.3	-12.31	315.6	15.40	77.4	77.4	117.8	0.225	26.55
43	5.12	229.7	18.15	475.4	-12.97	342.4	15.41	66.6	43.6	110.2	0.239	26.35
44	5.22	251.6	17.04	547.0	-13.33	348.7	14.69	43.3	45.2	88.4	0.250	22.10
45	5.05	269.1	15.42	610.7	-13.18	347.5	13.44	43.9	45.0	88.9	0.250	22.22
46	5.04	292.7	14.15	696.4	-13.31	345.8	12.41	50.9	46.8	97.7	0.250	24.38
47	5.22	269.1	15.82	610.6	-13.38	347.6	13.75	41.9	46.9	88.9	0.249	22.14
48	4.79	305.7	13.76	732.1	-13.66	356.3	12.25	23.3	47.2	70.5	0.221	15.61
49	4.61	246.1	17.03	513.4	-12.97	362.7	14.75	42.7	43.2	85.9	0.250	21.47
50	4.64	280.2	13.74	650.5	-12.41	347.0	12.09	35.9	40.2	76.0	0.249	18.94
51	4.41	321.8	12.47	780.8	-12.86	364.7	11.15	26.4	41.5	68.0	0.238	16.15
52	4.44	365.1	10.81	947.1	-12.67	352.8	9.58	33.7	41.2	75.0	0.247	18.55
53	5.19	300.8	15.56	685.0	-13.22	385.9	13.54	42.7	47.6	90.3	0.249	22.51

Tableau 60 : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés pour l'étude de la sensibilité au stress thermique

Annexe XXII : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des composés pour l'étude de la sensibilité au stress thermique

N°	Enthalpies					
	$\Delta_f H_{(g)}$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.g ⁻¹	$\Delta_{sub} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{vap} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_f H_{(s)}$ kcal.mol ⁻¹
1	11.1	-309.4	-1.45	22.3	13.9	-11.2
2	4	-229.6	-1.26	21.2	13.6	-17.2
3	9.2	-224.4	-1.23	21.2	13.7	-12
4	8.7	-317.8	-1.4	24.4	14.5	-15.7
5	4.4	-324.3	-1.35	26.2	14.8	-21.8
6	0.6	-331.2	-1.3	28.1	14.9	-27.5
7	/	/	/	24.3	14.4	/
8	/	/	/	26.2	14.8	/
9	-26.6	-318.7	-1.39	24.3	14.8	-50.9
10	-31.1	-325	-1.34	25.7	14.9	-56.8
11	-65.3	-327.1	-1.33	25.2	15.2	-90.5
12	5.4	-309.1	-1.36	24.5	14.9	-19.1
13	0.5	-309.6	-1.27	25.7	15.3	-25.2
14	17.1	-347.7	-1.28	31.9	16.7	-14.8
15	-0.7	-313.8	-1.22	26.5	15.4	-27.2
16	67.7	-632	-1.82	30.8	14.9	36.9
17	41.9	-649.3	-1.44	55.3	19.8	-13.4
18	87.6	-961	-1.51	87.5	23.2	0.1
19	52.2	-449.9	-1.46	32.6	16.7	19.6
20	131.3	-1010.1	-1.41	116.5	26.5	14.8
21	105.5	-1000.4	-1.32	134.7	27	-29.2
22	101.1	-1028.4	-1.28	156.2	28.3	-55.1
23	52.4	-643.6	-1.47	52.3	19.6	0.1
24	/	/	/	61.7	23.2	/
25	-9.3	-681.4	-1.34	68.1	21.6	-77.4
26	111.5	-697.4	-1.54	58.4	20.2	53.1
27	45.4	-642	-1.47	52.8	19.7	-7.4
28	36.1	-643.5	-1.42	56.6	20.2	-20.5
29	58.7	-655.3	-1.46	59.2	20.9	-0.5
30	/	/	/	53.3	19.8	/
31	/	/	/	57.8	20.6	/
32	/	/	/	50.4	20.4	/
33	12.1	-462.3	-1.27	42.6	18.6	-30.5
34	16.8	-242.6	-1.23	22.9	14.2	-6.1
35	9.6	-240.8	-1.14	25.2	14.6	-15.6
36	5.8	-237	-1.05	28.6	15.6	-22.8
37	0.9	-232.1	-0.97	33.4	16.8	-32.5
38	1.7	-232.9	-0.88	35.4	16.8	-33.7
39	26.5	-257.7	-1.22	24.4	14.4	2.1
40	16.7	-247.9	-1.04	31.6	16.6	-14.9
41	23.1	-254.3	-0.96	34.7	17	-11.6
42	5.4	-309.1	-1.36	24.5	14.9	-19.1
43	13.7	-328.2	-1.36	27.5	15.7	-13.8
44	6.3	-331.5	-1.3	30.4	16.1	-24.1
45	2.5	-338.5	-1.25	33.7	16.8	-31.2
46	-2.5	-344.3	-1.21	38.9	18	-41.4
47	0.7	-336.7	-1.25	33.7	16.8	-33
48	-1.9	-344.9	-1.11	39.7	17.3	-41.6
49	23.5	-348.7	-1.36	29.3	15.8	-5.8
50	15.1	-361.9	-1.27	35.1	16.8	-20
51	3.9	-350.7	-1.12	43.4	18	-39.5
52	-6	-340.8	-1	54.6	19.8	-60.6
53	19.7	-366.5	-1.18	40.2	18	-20.5

Tableau 61 : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des composés pour l'étude de la sensibilité au stress thermique

Annexe XXIII : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité au stress thermique

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.									
	T _m (K)	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ .mol ⁻¹)	G _f (kJ.mol ⁻¹)	H _f (kJ.mol ⁻¹)	H _v (kJ.mol ⁻¹)	H _{fus} (kJ.mol ⁻¹)	LogK _{ow}
1	397.9	621.0	855.5	0.083	514.1	197.0	-18.4	99.3	24.3	1.85
2	353.2	575.0	809.7	0.080	488.2	171.5	-12.8	80.5	20.2	2.07
3	360.5	533.1	812.3	/	/	174.6	-10.6	79.5	19.8	2.05
4	395.5	632.3	868.6	0.083	566.4	201.9	-30.6	/	25.0	1.86
5	398.8	642.2	/	/	/	/	/	104.4	24.9	2.21
6	404.5	652.1	877.3	0.092	680.4	191.8	-103.4	108.0	27.7	2.73
7	-	/	/	/	/	/	/	/	/	/
8	-	/	/	/	/	/	/	/	/	/
9	391.3	654.9	862.0	0.079	515.3	204.4	1.0	/	24.0	1.48
10	431.6	663.9	/	/	/	/	/	134.2	30.9	1.60
11	458.3	683.8	/	/	/	/	/	164.0	36.9	0.98
12	422.9	660.3	896.7	0.079	542.4	243.5	6.2	/	27.9	0.99
13	448.3	693.3	/	/	/	/	/	135.9	30.7	0.46
14	425.2	691.8	/	/	/	/	/	126.8	22.8	2.08
15	471.4	722.7	948.4	/	/	316.7	7.2	155.3	36.3	0.11
16	492.3	492.3	1011.8	0.092	993.9	430.1	12.7	/	46.6	2.76
17	495.6	804.2	/	/	/	/	/	196.7	46.5	3.46
18	550.7	894.0	/	/	/	/	/	/	68.1	4.02
19	550.7	894.0	/	/	/	/	/	/	68.1	4.02
20	599.9	972.6	/	/	/	/	188.1	/	/	4.00
21	609.2	987.5	/	/	/	/	317.8	/	/	4.24
22	611.5	994.4	/	/	/	/	/	/	/	5.29
23	500.4	805.6	1021.3	0.101	1001.8	506.4	48.5	/	48.9	2.96
24	-	/	/	/	/	/	/	/	/	/
25	556.8	868.0	/	/	/	/	/	/	58.0	1.42
26	502.0	800.2	1010.3	0.104	1118.7	706.9	199.1	/	53.0	2.16
27	488.2	798.5	1015.2	0.103	1013.1	440.3	0.7	/	60.8	3.23
28	484.4	799.3	1008.9	0.108	1067.3	450.4	-18.5	/	63.1	3.46
29	500.9	805.9	1015.4	0.107	1052.8	518.8	83.2	/	60.3	3.40
30	-	/	/	/	/	/	/	/	/	/
31	-	/	/	/	/	/	/	/	/	/
32	-	/	/	/	/	/	/	/	/	/
33	459.4	753.3	995.2	0.106	795.1	376.5	32.4	/	28.1	3.13
34	380.3	573.1	850.0	/	/	249.0	32.5	90.3	20.5	2.12
35	383.3	586.4	855.7	/	/	257.1	11.6	95.1	23.2	2.55
36	364.8	598.9	857.4	2.198	645.0	262.1	-10.3	98.2	24.5	1.33
37	389.2	610.9	866.7	/	/	273.3	-30.0	104.6	28.5	3.42
38	400.5	635.7	883.5	/	/	323.8	-29.5	111.6	25.7	3.02
39	383.3	575.7	837.5	/	/	296.7	22.6	93.8	22.5	2.11
40	389.1	601.3	849.6	/	/	312.9	-19.1	103.3	27.8	2.98
41	390.2	627.7	878.6	/	/	319.1	6.3	/	21.0	2.01
42	394.6	573.9	849.7	/	/	216.2	26.3	95.3	22.6	1.17
43	411.3	659.7	897.0	0.083	600.7	276.3	12.4	/	25.8	1.93
44	417.7	641.5	899.1	/	/	280.8	-18.4	115.6	28.9	2.47
45	420.0	651.6	903.5	/	/	289.0	-39.3	120.4	31.5	2.91
46	422.3	661.3	907.8	/	/	297.1	-60.1	125.1	34.2	3.34
47	418.3	646.7	902.0	/	/	284.3	-47.5	118.1	27.8	2.72
48	431.4	681.6	921.3	/	/	347.5	-59.6	132.1	31.4	2.94
49	417.7	633.0	884.9	/	/	320.4	-7.5	114.3	28.2	2.03
50	422.3	653.5	894.3	/	/	336.6	-49.1	123.8	33.5	2.90
51	426.7	672.4	903.2	/	/	352.9	-90.8	133.4	38.8	3.77
52	431.1	689.9	911.7	/	/	369.1	-132.5	142.9	44.1	4.64
53	423.2	675.0	917.4	/	/	342.9	-23.8	/	26.7	1.93

Tableau 62 : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité au stress thermique – Partie 1

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.								
	F _p (K)	H _{vb} (kJ.mol ⁻¹)	S _{vb} (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	δ _D (MPa ^{0.5})	δ _p (MPa ^{0.5})	δ _H (MPa ^{0.5})	δ (MPa ^{0.5})	ω	V _m (cm ³ .mol ⁻¹)
1	558.8	/	/	20.1	12.4	5.7	2.6	0.90	0.12
2	463.5	/	/	19.8	9.5	4.4	2.2	0.73	0.12
3	466.0	/	/	11.3	9.4	8.6	3.5	0.53	-0.09
4	561.0	/	/	19.9	9.6	3.3	0.1	0.95	0.14
5	/	/	/	/	/	/	/	0.98	0.15
6	580.5	/	/	20.2	9.1	4.1	1.6	1.02	0.17
7	/	/	/	/	/	/	/	/	/
8	/	/	/	/	/	/	/	/	/
9	547.8	/	/	20.0	10.8	3.9	0.7	0.91	0.12
10	/	/	/	/	/	/	/	1.14	0.13
11	/	/	/	/	/	/	/	1.31	0.12
12	629.7	/	/	21.0	12.7	9.5	2.8	1.07	0.13
13	/	/	/	/	/	/	/	1.22	0.14
14	/	/	/	/	/	/	/	1.24	0.14
15	786.4	/	/	23.4	18.3	22.7	9.4	1.38	0.15
16	922.4	/	/	21.0	13.4	2.2	0.6	1.71	0.23
17	/	/	/	/	/	/	/	1.76	0.25
18	/	/	/	/	/	/	/	2.43	0.34
19	/	/	/	/	/	/	/	2.43	0.34
20	/	/	/	/	/	/	/	2.49	/
21	/	/	/	/	/	/	/	2.80	/
22	/	/	/	/	/	/	/	2.88	/
23	968.3	/	/	22.6	13.0	4.5	0.3	1.82	0.24
24	/	/	/	/	/	/	/	/	/
25	1051.1	/	/	25.8	28.2	13.9	4.3	2.24	/
26	953.3	/	/	/	/	/	3.1	1.78	0.25
27	938.9	/	/	/	/	/	-1.0	1.70	0.24
28	944.4	/	/	/	/	/	-0.2	1.74	0.26
29	/	/	/	/	/	/	0.8	1.76	0.25
30	/	/	/	/	/	/	/	/	/
31	/	/	/	/	/	/	/	/	/
32	/	/	/	/	/	/	/	/	/
33	777.8	/	/	3.2	1.1	-0.8	-2.3	1.43	0.20
34	511.4	/	/	12.0	9.0	13.9	2.7	0.68	-0.08
35	522.9	/	/	12.0	8.8	13.7	2.5	0.72	-0.07
36	532.7	/	/	18.8	6.8	8.1	-1.3	/	-1.49
37	545.9	/	/	12.0	8.5	13.2	2.2	0.79	-0.03
38	575.6	/	/	14.2	7.7	14.2	2.3	0.78	-0.02
39	510.5	/	/	/	/	/	1.2	0.65	-0.05
40	533.5	/	/	/	/	/	0.9	0.72	-0.02
41	577.9	/	/	14.0	9.5	9.3	1.9	0.67	-0.03
42	534.6	/	/	12.4	12.4	14.8	6.1	0.66	-0.09
43	606.4	/	/	20.7	9.2	8.6	-0.7	1.09	0.14
44	611.0	/	/	12.6	11.0	14.1	3.7	0.94	-0.05
45	622.5	/	/	12.6	10.9	13.9	3.6	0.97	-0.03
46	634.0	/	/	12.6	10.7	13.7	3.4	1.01	-0.02
47	616.1	/	/	12.5	10.5	13.8	2.9	0.97	-0.03
48	663.7	/	/	14.7	9.9	14.7	3.5	1.00	0.00
49	598.5	/	/	/	/	/	2.4	0.87	-0.03
50	621.6	/	/	/	/	/	2.1	0.94	0.00
51	644.6	/	/	/	/	/	1.8	1.02	0.03
52	667.7	/	/	/	/	/	1.4	1.09	0.07
53	666.0	/	/	14.6	11.7	9.7	3.1	0.89	-0.01

Tableau 63 : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité au stress thermique – Partie 2

Annexe XXIV : Propriétés moléculaires des composés pour l'étude de la sensibilité à la friction

Seules les propriétés importantes vis-à-vis des EMs sont données dans ce tableau. D'autres paramètres ont été testés pour l'établissement de corrélations tel que le ratio du nombre d'azote sur le nombre d'oxygène (N/O) ou encore le nombre de groupements amines (NH₂).

N°	Propriétés moléculaires						
	C	H	N	O	MW (g.mol ⁻¹)	n _{NO2}	OB ₁₀₀
1	4	10	6	6	238	3	-47.1
2	3	8	4	4	164	2	-58.5
3	4	11	4,0	4	179	2	-84.9
4	3	6	6	6	222	3	-21.6
5	4	4	4	8	236	2	-13.6
6	3	6	4	4	162	2	-49.4
7	4	8	4	4	176	2	-72.7
8	3	4	6	7	236	3	-6.8
9	1	2	6	2	130	1	-12.3
10	2	4	6	2	144	1	-44.4
11	7	5	5	8	287	4	-47.4
12	8	6	6	11	362	5	-35.4
13	10	9	9	16	511	7	-26.6
14	12	12	12	21	660	9	-21.8
15	4	2	10	4	254	2	-31.5
16	2	6	2	2	90	1	-88.9
17	2	6	4	4	150	2	-32,0
18	4	8	6	6	236	3	-40.7
19	2	4	6	2	144	1	-44.4
20	4	6	8	8	294	4	-16.3
21	4	8	8	8	296	4	-21.6
22	6	6	12	12	438	6	-11.0
23	3	8	6	6	224	3	-28.6
24	4	8	12	10	384	5	-8.3

Tableau 64 : Propriétés moléculaires des composés pour l'étude de la sensibilité à la friction

Annexe XXV : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés pour l'étude de la sensibilité à la friction

N°	Propriétés liées aux potentiels électrostatiques											
	\bar{V} kcal.mol ⁻¹	A bohr ²	\bar{V}^+ kcal.mol ⁻¹	A^+ bohr ²	\bar{V}^- kcal.mol ⁻¹	A^- bohr ²	Π kcal.mol ⁻¹	σ^{2+} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ^{2-} (kcal.mol ⁻¹) ²	σ_{tot}^2 (kcal.mol ⁻¹) ²	ν	$\nu \cdot \sigma_{tot}^2$ (kcal.mol ⁻¹) ²
1	2,89	226,2	17,32	464,1	-16,76	341,0	16,71	74,0	72,4	146,4	0,250	36,58
2	3,60	179,4	16,24	387,1	-15,85	251,6	15,42	36,4	54,5	91,0	0,240	21,84
3	3,73	205,1	16,47	459,0	-17,84	271,3	16,11	26,8	67,6	94,4	0,203	19,21
4	5,05	201,0	19,54	383,5	-11,68	332,1	15,85	105,4	36,6	142,0	0,191	27,18
5	3,47	212,9	17,85	381,7	-11,12	376,2	14,66	103,5	33,2	136,7	0,184	25,14
6	4,09	169,4	18,95	339,7	-15,08	263,3	16,91	87,0	50,9	137,9	0,233	32,10
7	4,07	179,7	17,03	379,2	-14,79	260,7	15,57	56,0	53,5	109,5	0,250	27,36
8	6,23	210,1	21,93	388,4	-10,73	359,4	16,83	150,7	33,9	184,5	0,150	27,65
9	3,46	136,1	22,76	246,9	-16,59	237,5	19,82	251,0	102,6	353,7	0,206	72,86
10	3,05	157,2	19,49	311,4	-17,57	248,1	18,39	87,3	110,5	197,8	0,247	48,76
11	5,55	253,9	19,76	480,9	-10,60	423,1	15,55	108,6	34,2	142,8	0,182	26,01
12	6,94	310,6	19,65	612,1	-8,81	493,8	14,89	146,4	23,3	169,7	0,119	20,13
13	7,82	416,3	18,14	895,5	-7,93	586,5	13,80	147,6	20,9	168,4	0,108	18,27
14	8,65	525,9	19,26	1122,6	-7,25	749,7	14,25	178,4	17,5	195,9	0,081	15,95
15	1,85	243,9	16,49	437,0	-12,98	431,1	14,79	99,0	73,6	172,7	0,245	42,24
16	1,97	124,6	15,25	277,4	-20,19	166,2	16,65	38,1	100,5	138,6	0,199	27,62
17	4,53	167,3	20,71	330,4	-15,64	265,0	18,17	153,4	52,8	206,2	0,190	39,27
18	4,61	212,6	20,69	407,8	-14,19	348,9	17,54	92,8	50,3	143,1	0,228	32,62
19	1,86	162,4	19,81	294,8	-16,80	283,5	18,34	109,3	77,9	187,1	0,243	45,47
20	6,66	250,8	21,52	473,0	-10,09	419,8	16,32	180,3	23,2	203,5	0,101	20,54
21	5,89	246,3	22,36	470,2	-13,17	406,6	18,12	144,5	48,4	193,0	0,188	36,28
22	7,70	320,1	21,12	604,8	-7,47	534,9	15,26	206,3	13,8	220,0	0,059	12,90
23	5,68	219,7	22,59	420,6	-13,98	361,6	18,57	186,1	51,8	237,8	0,170	40,49
24	4,70	304,0	19,29	582,4	-12,30	499,7	16,01	127,7	46,4	174,1	0,195	34,03

Tableau 65 : Propriétés liées aux potentiels électrostatiques des composés pour l'étude de la sensibilité à la friction

Annexe XXVI : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des composés pour l'étude de la sensibilité à la friction

N°	Enthalpies					
	$\Delta_f H_{(g)}$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{dec} H$ kcal.g ⁻¹	$\Delta_{sub} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_{vap} H$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta_f H_{(s)}$ kcal.mol ⁻¹
1	17.3	-353.3	-1.48	28.8	16.6	-11.5
2	4.3	-235.5	-1.44	19.2	12.9	-14.9
3	-0.5	-230.7	-1.3	22.2	13.8	-22.7
4	45.1	-359.6	-1.62	23.3	14.5	21.8
5	-75.7	-332.8	-1.27	24.6	14.8	-100.3
6	24.4	-244.8	-1.51	20	13.5	4.4
7	13.5	-244.7	-1.39	20.4	13.5	-6.9
8	24.4	-375.1	-1.59	24.7	15	-0.3
9	86	-190.8	-1.47	22.2	15	63.8
10	78.6	-194.2	-1.35	21.3	14.4	57.3
11	36.9	-440	-1.53	30	16.1	6.9
12	19.5	-569.1	-1.57	41.8	18.1	-22.3
13	24.9	-825.8	-1.62	68.8	21.4	-43.9
14	34.1	-1086.3	-1.65	105.1	24.4	-71
15	188.1	-387	-1.52	32.7	17.8	155.4
16	-5.7	-109.9	-1.22	14.5	10.7	-20.2
17	5.5	-225.9	-1.51	21	14.1	-15.5
18	34.6	-359.8	-1.52	26	15.6	8.6
19	80.5	-196.1	-1.36	21.4	14.4	59.1
20	75.2	-483.7	-1.65	29.9	15.9	45.3
21	59.5	-478.8	-1.62	32.1	17.4	27.4
22	142.7	-739.3	-1.69	42.1	17.4	100.6
23	15.9	-341.1	-1.52	28.4	16.6	-12.5
24	81.9	-595.2	-1.55	43.1	19.4	38.8

Tableau 66 : Enthalpies de formation, de décomposition et de changement d'état des composés pour l'étude de la sensibilité à la friction

Annexe XXVII : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité à la friction

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.									
	T _m (K)	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ .mol ⁻¹)	G _f (kJ.mol ⁻¹)	H _f (kJ.mol ⁻¹)	H _v (kJ.mol ⁻¹)	H _{fus} (kJ.mol ⁻¹)	LogK _{ow}
1	360,6	607,1	837,1	/	/	/	39,0	128,3	32,7	-1,49
2	316,7	526,0	767,6	/	/	/	14,6	94,5	24,4	-0,50
3	321,3	542,0	776,6	/	/	/	-6,2	99,2	27,1	-0,06
4	367,7	649,1	846,9	/	/	/	78,7	/	15,0	-1,62
5	383,8	629,3	850,1	/	/	/	-476,6	/	24,9	-1,93
6	325,0	567,6	782,4	/	/	/	8,3	/	10,0	-0,96
7	318,2	584,0	791,0	/	/	/	52,1	/	11,8	-0,33
8	403,5	674,2	892,6	/	/	/	-146,7	/	19,1	-2,43
9	374,9	562,9	/	/	/	/	400,1	/	/	-2,15
10	348,7	569,6	/	/	/	/	375,6	/	/	-2,03
11	434,4	693,2	916,9	/	/	/	7,4	/	32,2	1,27
12	459,0	740,8	951,8	/	/	/	-159,6	/	44,3	0,90
13	504,4	820,3	/	/	/	/	/	256,2	63,6	0,29
14	539,8	880,4	1055,2	/	/	/	-490,1	335,7	85,7	-0,15
15	495,1	/	/	/	/	/	509,8	/	/	-1,50
16	232,7	388,2	638,2	/	/	/	-21,9	51,9	11,1	0,08
17	314,9	486,0	739,1	/	/	/	-46,5	74,3	15,7	-1,17
18	370,7	661,0	853,0	/	/	/	72,7	/	16,2	-1,32
19	334,8	/	/	/	/	/	/	/	/	-1,66
20	412,6	714,9	907,1	/	/	/	87,3	/	20,5	-2,40
21	409,1	719,5	899,2	/	/	/	93,2	/	20,5	-2,32
22	467,3	801,8	978,6	/	/	/	122,2	/	31,7	-3,72
23	399,3	614,6	839,1	/	/	/	-39,2	123,5	31,1	-2,92
24	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

Tableau 67 : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité à la friction - Partie 1

N°	Propriétés physico-chimiques calculées par la méthode de Gani et al.								
	F _p (K)	H _{vb} (kJ.mol ⁻¹)	S _{vb} (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	δ _D (MPa ^{0.5})	δ _P (MPa ^{0.5})	δ _H (MPa ^{0.5})	δ (MPa ^{0.5})	ω	V _m (cm ³ .mol ⁻¹)
1	631,5	81,8	117,5	16,6	12,2	6,2	-1,6	1,02	0,14
2	516,1	59,7	104,9	15,8	7,7	10,6	0,0	0,73	0,10
3	527,6	62,0	105,6	15,8	7,5	10,4	-0,1	0,76	0,12
4	717,0	/	/	28,7	18,4	8,6	-0,2	0,94	0,10
5	644,4	/	/	14,5	17,0	13,7	0,7	0,99	0,07
6	550,0	/	/	21,8	12,8	6,4	-0,2	0,67	0,08
7	565,1	/	/	24,5	13,3	7,0	-0,5	0,70	0,10
8	778,3	/	/	28,8	23,6	10,8	2,8	1,09	0,10
9	/	/	/	/	/	/	1,9	0,46	0,06
10	/	/	/	/	/	/	-1,1	0,43	0,08
11	701,3	/	/	/	/	/	0,1	1,22	0,17
12	841,5	/	/	/	/	/	2,1	1,54	0,20
13	/	/	/	/	/	/	/	2,11	0,28
14	1421,9	/	/	/	/	/	7,5	2,67	0,36
15	/	/	/	/	/	/	/	/	/
16	359,4	38,4	93,6	15,5	5,9	7,6	-1,5	0,42	0,07
17	444,3	55,7	101,2	15,2	8,9	7,3	2,2	0,71	0,06
18	732,1	/	/	31,3	18,9	9,2	-0,6	0,96	0,12
19	/	/	/	/	/	/	/	0,34	/
20	899,9	/	/	29,2	19,7	8,4	-2,9	1,18	0,12
21	899,1	/	/	38,2	24,5	11,5	-0,6	1,22	0,14
22	1236,0	/	/	18,5	23,2	10,4	-3,0	1,70	0,15
23	612,6	84,5	113,7	15,1	9,9	9,4	4,0	1,23	0,13
24	/	/	/	/	/	/	/	/	/

Tableau 68 : Propriétés physico-chimiques des composés pour l'étude de la sensibilité à la friction - Partie 2

Estimation des sensibilités des matériaux énergétiques soumis à divers stimuli.

Interprétation de la sensibilité à l'aide de mécanismes cinétiques détaillés.

Résumé :

L'objectif principal de cette thèse est d'élaborer des outils prédictifs permettant d'estimer la sensibilité des matériaux énergétiques soumis à divers stimuli. La majeure partie du travail consiste à calculer les propriétés de ces matériaux qui ont été ciblées comme ayant une influence potentielle sur la prévision de la sensibilité. Notamment les propriétés physico-chimiques, les propriétés thermodynamiques et les propriétés liées aux potentiels électrostatiques de la molécule. La prévision se fait à partir de corrélations qui ont été établies pour l'impact, l'onde de choc, la décharge électrostatique, le stress thermique et la friction. Les résultats sont globalement satisfaisants au vu des limitations actuelles sur le sujet que sont, notamment, les manques de données expérimentales de qualité et de méthodes empiriques pour l'estimation de propriétés physico-chimiques des composés énergétiques.

Le second objectif de ces travaux est l'étude d'un lien potentiel entre la sensibilité à l'impact et le délai d'auto-inflammation des matériaux énergétiques. La vérification de cette hypothèse passe par l'élaboration et l'utilisation de mécanismes cinétiques détaillés d'une variété de composés de sensibilités différentes (RDX, HMX, TNT, TNAZ, NG, PETN, FOX-7, NTO, CL-20). L'écriture de séries de réactions, le calcul de constantes de vitesse et le calcul de données thermodynamiques ont été réalisés. Les données expérimentales actuelles ne permettent pas de valider les mécanismes, qui doivent aussi être améliorés. De ce fait, il n'est pas possible d'affirmer ou d'infirmer l'hypothèse mais un faisceau convergent d'indices amène à penser que l'approche est censée et qu'elle est à creuser.

Mots clés : Matériaux énergétiques - Sensibilité - Simulation numérique - Chimie quantique - Cinétique chimique - Thermodynamique

Sensitivity estimations of energetic materials submitted to various stimuli.

Interpretation of sensitivity using detailed kinetic mechanisms.

Abstract :

The main aim of this work is to elaborate predictive tools allowing sensitivity estimation of energetic materials submitted to various stimuli. The main work concerns the calculation of targeted properties of materials having a probable effect on sensitivity predictions. Especially the physico-chemical properties, the thermodynamic properties and properties related to electrostatic potential of the molecule. Prediction is done using correlations established for impact, shock wave, electrostatic discharge, thermal stress and friction. The results are overall good given the current limitations on the subject. Especially there is a lack of quality experimental data and methods for physico-chemical property calculations of energetic materials.

The second aim of this work is the study of a potential link between the sensitivity and the auto-ignition delay of energetic materials. Checking this hypothesis requires the development and the use of detailed kinetic mechanisms for a variety of compounds having different sensitivities (RDX, HMX, TNT, TNAZ, NG, PETN, FOX-7, NTO, CL-20). Writing series of reactions, the estimation of rate constants and the calculation of thermodynamic data were carried out. The experimental data available do not allow to validate the mechanisms which must be also improved. At this time it is not possible to assess or not this hypothesis even if trends are such as to confirm it. However, this approach needs to be further worked out.

Keywords : Energetic Materials - Sensitivity - Numerical simulation - Quantum chemistry - Chemical kinetic - Thermodynamic