N° d'ordre : 328-2012 Année 2012

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

présentée devant

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

École doctorale de chimie 206

Pour l'obtention

du DIPLÔME DE DOCTORAT

spécialité chimie

(arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le 19 décembre 2012

par

Valérian Forquet

Composés polyazotés dérivés d'hydrazines : synthèse, caractérisation et modélisation quantique des performances énergétiques

Jury : M. Laurent Catoire, professeur, ENSTA
M. Henry Chermette, professeur émérite, ISA
M. Didier Dalmazzone, professeur, ENSTA
Mme Chaza Darwich, maître de conférences, LHCEP
M. Henri Delalu, directeur de recherche, LHCEP
M. Guy Jacob, expert synthèse, Safran Herakles
Mme Émilie Labarthe, spécialiste propulsion solide, CNES
M. Christian Pérut, expert matériaux, Safran Herakles

Remerciements

Je tiens à remercier ici toutes les personnes ayant contribué à la réalisation de cette thèse, co-financée par le CNES et le CNRS, en particulier :

- M. Henri Delalu, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire en tant que directeur de thèse ;
- M. Laurent Catoire et M. Didier Dalmazzone pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et pour leurs remarques judicieuses ;
- M. Guy Jacob, pour ses nombreux conseils éclairés (idée de l'électrodialyse et incitation à la réalisation de la partie modélisation parmi tant d'autres) ;
- M. Henry Chermette, pour avoir accepté de présider ce jury ainsi que pour son aide précieuse en chimie quantique et pour m'avoir ouvert l'accès au cluster de calcul de son équipe bien avant l'accord formel conclu avec le LHCEP ;
- M. Yann Guelou, chef de service au CNES, pour sa disponibilité et les informations qu'il m'a transmises, en particulier concernant la section de l'introduction sur les performances, qui m'ont permises de justifier tout ce travail ;
- Mme Émilie Labarthe, pour avoir pris la relève de M. Guelou et pour avoir effectué les calculs d'impulsions spécifiques ;
- M. Christian Pérut, pour ses remarques en réunion pendant la thèse et lors de la soutenance ;
- Mme Chaza Darwich, pour le temps consacré à ce travail ;
- M. Carlos Miró Sabaté, chargé de recherche au LHCEP, pour son aide dans les synthèses de sels énergétiques et en ce qui concerne les structures cristallines ;
- M. Pierre Mignon, maître de conférences dans l'équipe de M. Chermette à l'ISA, pour ses explications concernant l'utilisation pratique du cluster ;
- M. Jean-Louis Durand, ingénieur chez Safran Herakles, pour son accueil chaleureux au CRB afin de me former à l'utilisation des appareils BAM ;
- M. Hervé Delépine, ingénieur de recherche à l'ISA, pour son aide et ses conseils, en particulier au niveau des appareils d'analyse ;
- tous les membres du LHCEP, passés et présents, pour la bonne ambiance qu'ils ont su générer ainsi que tous les conseils et coups de mains dont j'ai pu bénéficier ;
- toutes les personnes à qui j'ai eu affaire pour des analyses ou du matériel ;
- mes parents et mes amis, pour m'avoir soutenu pendant ces années de thèse.

Sommaire

Remerciements **iii**

Abréviations **ix**

1 Introduction **1**
1.1 Généralités 1
1.2 Explosifs 2
1.2.1 Définition 2
1.2.2 Classification 2
1.2.3 Caractéristiques fondamentales 3
1.3 Propergols 5
1.3.1 Classification 5
1.3.2 Performance 6
1.3.3 Impact environnemental et toxicité 9
1.4 Composés énergétiques polyazotés 10
1.4.1 Aperçu des principales études reportées à ce jour 11
1.4.2 Composés cibles : sels d'alkyltriazaniums 12
1.5 Organisation de l'étude 13

2 Synthèse **15**
2.1 Produits de départ 15
2.2 Échange d'ions 17
2.2.1 Cas général 17
2.2.2 Cas de l'anion azoture 17
2.3 Électrodialyse 19
2.3.1 Généralités 19
2.3.2 Mise en pratique 22
2.3.3 Limitations 25

3 Évaluation de la sensibilité **27**
3.1 Épreuves BAM 27
3.1.1 Friction 28
3.1.2 Impact 30
3.2 Structures cristallines et sensibilité mécanique 31
3.2.1 5-aminotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium 32
3.2.2 Azoture de 2,2-diméthyltriazanium 34
3.2.3 5-nitrotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium 35

3.2.4 5,5'-azo*bis*tétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium 37
3.2.5 Conclusion 39

4 Détermination expérimentale des enthalpies de formation 41
4.1 Terminologie 41
4.2 Description du calorimètre 42
4.2.1 Généralités 42
4.2.2 La bombe calorimétrique 42
4.2.3 Le seau 43
4.2.4 La sonde de température 43
4.2.5 L'enceinte et les types de calorimètres 43
4.3 Calibration du calorimètre 44
4.4 Corrections calorimétriques 45
4.4.1 Mise à feu 45
4.4.2 Élévation de température 46
4.4.3 Réactions secondaires 46
4.4.4 Auxiliaire de combustion 47
4.4.5 Réduction à l'état standard 48
4.5 Énergie interne standard de combustion 49
4.6 Enthalpie standard de formation 50
4.7 En pratique 50
4.7.1 Mise en œuvre 50
4.7.2 Exemple de calcul 53

5 Modélisation 55
5.1 Généralités 56
5.2 Méthodes de calcul en phase gaz 56
5.2.1 *Ab initio* 56
5.2.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité 60
5.2.3 Méthodes composites 61
5.2.4 Bases d'orbitales 63
5.2.5 Thermochimie 65
5.3 Détermination de ΔH_f (g) 70
5.3.1 Réactions de formation et d'atomisation 70
5.3.2 Réactions isodesmiques et apparentées 72
5.3.3 Évolution des méthodes de calcul de ΔH_f (g) 73
5.4 Extension aux phases condensées 74
5.4.1 Solides et liquides moléculaires 74
5.4.2 Composés ioniques 75
5.5 Application aux composés de l'étude 83
5.5.1 Volumes ioniques et enthalpies de réseau 83
5.5.2 Choix des niveaux de théorie 84
5.5.3 Calcul des enthalpies de formation 87
5.6 Calcul des impulsions spécifiques 99

5.7 Conclusions et recommandations 101

6 Conclusion générale **103**

Partie expérimentale **107**

Produits chimiques et appareillages **109**
Produits chimiques 109
Instruments de laboratoire 109
Balances 109
Titrateur automatique 110
Résonance Magnétique Nucléaire 110
Spectroscopie optique 110
Analyse par diffraction des rayons X 111
Analyse élémentaire 112
Calorimétrie différentielle à balayage 113
Calorimétrie de combustion en bombe statique 114
Boîte à gants 115
Système d'électrodialyse 115
Équipements de protection 116
Appareils de mesure de la sensibilité 118
Modélisation quantique 119

Protocoles et caractérisations **121**
Détermination de l'*EE* du calorimètre utilisé 121
Détermination de la chaleur de combustion de l'auxiliaire 122
Sulfate de 2,2-diméthyltriazanium 123
5-aminotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium 124
5,5'-azo*bis*tétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium 127
Azoture de 2,2-diméthyltriazanium 129
5-nitrotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium 132
Nitroformiate de 2,2-diméthyltriazanium 134
Dinitroamidure de 2,2-diméthyltriazanium 136
DRX 137

Bibliographie **139**

Annexes **161**

A Dosage iodométrique **163**

B Coordonnées atomiques des structures DRX **165**

C Coordonnées atomiques des composés modélisés **171**

D Enthalpies calculées **179**

E Vérification de la méthode **183**

F Fiches d'épreuve BAM **185**

Abréviations

δppm (RMN) : déplacement chimique, en partie(s) par million (ppm)

ADN : *ammonium dinitramide* (dinitroamidure d'ammonium ; CAS 140456-78-6)

AE : analyse élémentaire

API : *application programming interface* (interface de programmation)

Ar : cycle aromatique

ATR (IR) : *attenuated total reflectance* (réflexion totale atténuée)

a.u. : *atomic unit* (unité atomique)

BAM : *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung* (institut fédéral allemand pour la recherche sur les matériaux et leur évaluation)

bs (RMN) : *broad singlet* (singulet large)

C^{IV} (RMN) : carbone quaternaire

calc. : calculé(e)

CNES : centre national d'études spatiales

CNRS : centre national de la recherche scientifique

CRB : centre de recherches du Bouchet (Herakles groupe Safran)

DMSO-d6 : diméthylsulfoxyde deutérié

DRX : diffraction des rayons X

DSC : *differential scanning calorimetry* (calorimétrie différentielle à balayage)

DTGS (IR) : *deuterated triglycine sulfate* (sulfate de triglycine deutériée)

EAP : étage d'accélération à poudre (*booster*)

EM : *energetic material* (matériau énergétique)

ENSTA : école nationale supérieure de techniques avancées

Et : groupement éthyle

exp. : expérimental(e)

FOI : agence de recherche de la défense suédoise

HEDM : *high energy density material* (matériau hautement énergétique et à haute densité)

HEM : *high energy material* (matériau hautement énergétique)

HMX : cyclotétraméthylène-tétranitramine (CAS 2691-41-0)

HNC-HEM : *high nitrogen content HEM* (HEM à forte proportion d'azote)

HNF : *hydrazinium nitroformate* (nitroformiate d'hydrazinium)

HOF : *heat of formation* (chaleur ou enthalpie de formation, notée ΔH_f)

HOSA : *hydroxylamine-O-sulfonic acid* (acide hydroxylamine-*O*-sulfonique ; CAS 2950-43-8)

IR-TF : infra-rouge à transformée de Fourrier

ISA : institut des sciences analytiques (UMR CNRS 5280)

ISF : indice de sensibilité à la friction, en newton (N)

ISI : indice de sensibilité à l'impact, en joule (J)

LH : liaison hydrogène

LHCEP : laboratoire hydrazines et composés énergétiques polyazotés (UMR CNRS 5278)

LOX : *liquid oxygen* (oxygène liquide)

m (IR) : bande de moyenne intensité

Me : groupement méthyle

MEA : membrane échangeuse d'anions

MEC : membrane échangeuse de cations

MMH : monométhylhydrazine (CAS 60-34-4)

OB : *oxygen balance* (balance en oxygène)

PBHT : polybutadiène hydroxytéléchélique (HTPB : *hydroxyl-terminated polybutadiene*)

PETN : nitrate de 3-(nitrooxy)-2,2-bis[(nitrooxy)méthyl]propyle (CAS 78-11-5)

QSPR : *quantitative structure property relationship* (relation quantitative entre la structure et une/des propriété(s))

RDX : 1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazine ou 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane (CAS 121-82-4)

REACH : enRegistrement, Évaluation et Autorisation des substances CHimiques

RMN : résonance magnétique nucléaire

RMS : *root-mean-square* (moyenne quadratique) ; $\mathrm{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n}\left(x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_n^2\right)}$

RMSD : *root-mean-square deviation* ; similaire à RMS, avec x représentant l'écart à une valeur de référence (moyenne ou valeur expérimentale)

s (IR) : *strong band* (bande de forte intensité)

s (RMN) : singulet

SCRF : *self-consistent reaction field* (champ réactionnel auto-cohérent)

SRB : *solid rocket booster* (*booster* à propergol solide)

t. a. : température ambiante

TMS : tétraméthylsilane (CAS 75-76-3)

TNT : 1-méthyl-2,4,6-trinitrobenzène (CAS 118-96-7)

UDMH : *unsymmetrical dimethylhydrazine* (1,1-diméthylhydrazine ; CAS 57-14-7)

UMR : unité mixte de recherche

w (IR) : *weak band* (bande de faible intensité)

Chapitre 1

Introduction

1.1 Généralités [1, 2]

La découverte des matériaux énergétiques est généralement attribuée aux chinois du VIIe siècle, avec la poudre noire (ou poudre à canon) — un mélange de charbon, soufre et salpêtre (nitrate de potassium) — comme tout premier explosif connu. Les chinois l'utilisèrent non seulement comme explosif, mais également comme propergol et pour des feux d'artifice. En EUROPE, une des premières applications à grande échelle s'est déroulée à la bataille de CRÉCY. L'évolution marquante dans le domaine a été la découverte de la nitroglycérine par SOBRERO puis sa stabilisation sous forme de dynamite par les travaux de NOBEL, qui ont permis l'usage industriel de cet explosif puissant dans des conditions de sécurité satisfaisantes. Dans le domaine militaire, les poudres « sans fumée » ou double base, formées par la gélatinisation de la nitrocellulose à la nitroglycérine, ont été produites au début du XXe siècle (travaux de VIEILLE) et sont toujours en usage. Ces deux exemples illustrent le fait qu'une même molécule chimique (nitroglycérine) peut servir à la fois d'explosif et de poudre ; ce point sera détaillé dans la suite de l'introduction. Les molécules énergétiques développées par la suite sont :

- des aromatiques nitrés au début du XXe siècle : acide picrique ou mélinite (TNP) puis trinitrotoluène (TNT) ;
- des nitramines à partir de la deuxième guerre mondiale : le cyclotriméthylène-trinitramine ou hexogène (*research department explosive* : RDX) et le cyclotétraméthylène-tétranitramine ou octogène (*high melting explosive* : HMX), qui sont bien plus puissants mais relativement insensibles vis-à-vis de divers stimuli (chaleur, impact, friction et étincelle).

Selon l'usage en vigueur, toute substance capable de libérer par une réaction chimique rapide une grande quantité d'énergie dans un temps court et de façon contrôlée est qualifiée de « matériau énergétique ». En fonction de cette quantité d'énergie, la littérature anglo-saxonne utilise les termes EM (*energetic materials*), HEM (*high energy materials*) ou plus récemment HEDM (*high energy density materials*). En fonction de la vitesse du phénomène, il est possible de distinguer les régimes de combustion, déflagration et détonation, respectivement caractéristiques des propergols, des poudres pour armes et des explosifs. Les ordres de grandeur des vitesses correspondantes sont respectivement de 100, 1000 et 10000 m/s. Lors de la combustion, l'entretien de la

réaction se produit par transfert thermique alors que la déflagration provoque la génération d'une onde de choc qui se propage dans le milieu environnant ; lors d'une détonation, l'onde de choc se développe également dans l'explosif. Il faut noter que le mode de décomposition d'un matériau énergétique dépend de sa nature, de son confinement, de l'élément déclencheur, etc. Par exemple, lorsqu'un propergol est mis à feu par une flamme, il brûle, mais s'il est confiné, il brûle plus rapidement, ce qui peut finalement conduire à une détonation.

1.2 Explosifs [1, 2]

1.2.1 Définition

Un explosif peut être défini comme une substance ou un mélange de substances chimiques qui, sous l'action de la chaleur, d'une percussion, d'une détonation ou par catalyse, subit une décomposition très rapide qui conduit à la formation d'une onde de choc. Cette dernière libère une grande quantité d'énergie sous forme de chaleur (3000–5000 °C) et un large volume de gaz, considérablement plus grand que le volume de l'explosif initial (12000–15000 fois). Un explosif peut être solide (TNT), liquide (nitroglycérine) ou gazeux (mélange d'hydrogène et d'oxygène). De plus, il peut s'agir d'un unique composé (TNT), d'un mélange de composés explosifs (TNT et nitrate d'ammonium) ou d'un mélange de deux substances ou plus, dont toutes ne sont pas forcément des explosifs. Les produits d'explosion quant à eux peuvent être des gaz (cas de la nitroglycérine), des solides (cas de l'acétylure de cuivre(I)) ou les deux.

Cette définition met en évidence les deux aspects d'une réaction chimique qui conduisent à une explosion : la libération d'énergie sous forme thermique et la vitesse de réaction. En effet, toute réaction chimique explosive génère une grande quantité de chaleur, et cela très rapidement, ce qui provoque l'expansion des produits de réaction gazeux, générant ainsi de fortes pressions qui constituent l'explosion proprement dite lorsque ces dernières génèrent une onde de choc. Il est important de noter que la libération de chaleur de manière insuffisamment rapide ne conduit pas à une explosion, car les gaz subissant l'expansion thermique sont alors dissipés lentement dans le milieu environnant. Par exemple, bien que le charbon génère cinq fois plus de chaleur qu'une même masse de nitroglycérine, il n'est pas classé comme explosif car cette libération de chaleur est trop lente sous sa forme usuelle de bloc ; son comportement est différent sous forme pulvérulente, mais il n'est pas question de ce cas particulier dans cet exemple.

1.2.2 Classification

Il est possible de classer les explosifs de plusieurs manières, en particulier suivant leur utilisation (civile ou militaire), suivant la nature de l'explosion (mécanique, nucléaire ou chimique) ou suivant leur structure chimique (nature des liaisons). Dans cette introduction, il sera question d'explosifs primaires, secondaires et tertiaires.

Les explosifs primaires sont des matériaux très sensibles, qui explosent facilement suite à divers stimuli comme une flamme, une étincelle, un impact, des frottements, etc. Ils se définissent comme étant des substances dont le seul mode de décomposition est la détonation. Leur manipulation est dangereuse et par conséquent, ils ne sont utilisés qu'en faible quantité, dans les détonateurs et les amorces par exemple. Les plus connus sont l'azoture de plomb, l'azoture d'argent et le fulminate de mercure.

Les explosifs secondaires sont relativement insensibles aux agressions mécaniques et au feu, mais explosent violemment lorsqu'ils subissent un choc explosif, généré par une faible quantité d'explosif primaire à leur contact. En d'autres termes, les explosifs secondaires requièrent l'utilisation d'un détonateur et fréquemment d'un *booster*.

Les explosifs tertiaires (appelés également *blasting agents*), sont essentiellement des oxydants comme le nitrate d'ammonium, le perchlorate d'ammonium, etc. Ces derniers sont si insensibles aux chocs qu'ils ne peuvent être détonés de manière fiable par des quantités raisonnables d'explosifs primaires, et nécessitent un *booster* d'explosif secondaire intermédiaire. Sous forme pure, c'est-à-dire en l'absence de carburant (réducteur), ces explosifs présentent des énergies d'explosion assez faibles, à peine un tiers celle du TNT. Il est d'ailleurs intéressant de noter que le nitrate d'ammonium et le perchlorate d'ammonium sont classés comme oxydants et non comme explosifs.

1.2.3 Caractéristiques fondamentales

Balance en oxygène

La concentration en oxygène d'un explosif ou d'un oxydant est représentée par sa balance en oxygène, notée OB ou Ω. L'OB peut être définie comme la quantité d'oxygène restante après l'oxydation de l'hydrogène, du carbone et des métaux pour produire de l'eau, du dioxyde de carbone et des oxydes métalliques. Si de l'oxygène en excès subsiste après la réaction d'oxydation, l'explosif ou l'oxydant possède une OB positive, alors que si l'oxygène est complètement consommé et qu'un excès de carburant subsiste, l'OB est négative. L'OB s'exprime en pour-cents et se calcule selon la formule 1.1, où M (en g/mol) est la masse molaire de l'explosif et a, b, d, proviennent de sa formule brute $C_aH_bN_cO_d$.

$$\mathrm{OB}\% = \frac{d - 2a - b/2}{M} \times 1600 \tag{1.1}$$

Le TNT étant largement déficient en oxygène, du carbone reste non oxydé lors de sa détonation d'où la fumée noire observée. C'est pourquoi la connaissance de l'OB est particulièrement utile pour la préparation de mélanges d'explosifs, par exemple pour ce qui est des amatols, une famille constituée de nitrate d'ammonium et de TNT, dont les OB sont respectivement de +20 % et −74 %. Il apparaît donc que le mélange correspondant à une OB de zéro doit conduire aux meilleures propriétés explosives. En pratique, un mélange de 80 % de nitrate d'ammonium et de 20 % de TNT (en masse) conduit à une OB de +1 % et à de meilleures propriétés pour ce genre de mélange, en particulier, une puissance majorée de 30 % par rapport au TNT seul.

De plus, l'OB fournit des informations sur le type de gaz libérés. Par exemple, si elle est largement négative, cela signifie qu'il n'y a pas suffisamment d'oxygène pour former du dioxyde de carbone et que par conséquent, il se formera du monoxyde de carbone (toxique). Cette considération est très importante pour les explosifs commerciaux, où la libération du moins possible de gaz toxiques est souhaitable.

Sensibilité

La sensibilité d'un explosif caractérise la facilité avec laquelle sa décomposition peut être déclenchée. Il existe principalement cinq types de sensibilité :
- à l'impact (« choc faible ») ;
- à la friction ;
- au choc (« choc fort ») généré par une autre charge explosive (détonateur) ;
- à une décharge électrostatique (étincelle) ;
- à la chaleur.

Enthalpie de formation

L'enthalpie — ou chaleur — de formation (HOF) des explosifs est d'une importance fondamentale pour l'évaluation de leurs propriétés énergétiques. La réaction de formation d'un composé chimique à partir de ses éléments simples, pris dans leur état standard, peut libérer (réaction exothermique) ou nécessiter l'apport (réaction endothermique) d'énergie sous forme de chaleur : c'est la HOF. La chaleur libérée au cours d'une explosion est quant à elle la somme des HOF des produits de l'explosion moins la HOF de l'explosif de départ. Dans certains cas, considérer la HOF comme une indication de l'énergie disponible peut être trompeur. Par exemple, un composé fluoré peut avoir une HOF relativement basse car cette dernière est relative à la molécule faiblement liée F_2, et néanmoins libérer une grande quantité d'énergie si sa décomposition conduit à HF, dont l'énergie de liaison est plus élevée.

La différence entre les HOF des réactifs et celles des produits dans une réaction chimique est appelée chaleur de réaction. Pour une réaction d'oxydation, il est alors question de chaleur de combustion. De la même manière, l'énergie libérée lorsqu'un explosif déflagre est appelée chaleur de déflagration alors que dans le cas d'une détonation, il s'agit bien évidemment de la chaleur de détonation. Le terme générique de chaleur d'explosion est également employé.

Enthalpie d'explosion et produits gazeux

Quand un explosif est initié vers une déflagration ou une détonation, de l'énergie est libérée sous forme de chaleur, principalement à cause des réactions d'oxydation. Cette chaleur libérée dans des conditions adiabatiques est appelée chaleur d'explosion et notée Q ; c'est un paramètre très important pour un explosif et qui informe sur le travail qu'il peut fournir (à l'instar du volume des produits gazeux). Plus précisément, Q correspond à la variation d'enthalpie lors de la décomposition de l'explosif (phase condensée) en une combinaison de produits gazeux stables (N_2, CO, CO_2, H_2O et HF).

Bien que la véritable réaction de décomposition diffère probablement dans une certaine mesure de cette réaction idéalisée, la chaleur libérée au cours de cette dernière est une indication de l'énergie potentiellement disponible, donc de la puissance de l'explosif. Si la stœchiométrie est telle que des produits différents des cinq précités sont nécessaires, aucune valeur n'est indiquée pour Q. En outre, Q varie directement avec l'OB pour atteindre son maximum lorsque cette dernière vaut zéro.

Les explosifs secondaires et les poudres possèdent des valeurs de Q élevées. Dans le cas des poudres pour armes et des explosifs secondaires, Q est conventionnellement exprimée dans des conditions de réaction à volume constant et notée Q_v. Par contre, il est d'usage d'employer des conditions de réaction à pression constante pour les propergols brûlant dans la chambre de combustion d'un moteur fusée à expansion libre dans l'atmosphère ; la chaleur d'explosion est alors notée Q_p.

La composition des produits d'explosion gazeux peut être calculée par la méthode de minimisation de l'énergie libre, mais c'est un processus fastidieux qui ne sera pas explicité dans ce travail. Cette information est nécessaire pour calculer les indicateurs de la performance d'un explosif que sont la chaleur d'explosion, la vitesse et la pression de détonation, la puissance ou force et la brisance. Par ailleurs, la littérature suggère que ces quatre indicateurs dépendent tous fortement de la densité — ils augmentent avec elle — et sont donc interdépendants. Toutefois, ce travail concernant davantage les applications à la propulsion spatiale, ils ne seront pas détaillés ici.

1.3 Propergols [1, 3, 4]

1.3.1 Classification

Les propergols peuvent être constitués d'un ou plusieurs ergols et comporter divers additifs. La classification des propergols la plus répandue s'appuie sur leur état physique : liquide ou solide. Dans le cas d'un moteur à propergol liquide, les réservoirs ne sont remplis qu'au moment du lancement pour les ergols cryogéniques et le kérosène, mais ils sont conservés pleins pour le peroxyde d'azote (N_2O_4) et les hydrazines. En fonctionnement, leur injection dans la chambre de combustion de manière contrôlée permet de moduler la poussée voire de la stopper puis de la relancer. Inversement, les fusées à propergol solide peuvent être conservées prêtes au tir — cas des missiles balistiques — mais une fois allumées, aucun contrôle de la combustion n'est possible. Les propergols solides sont ainsi plus simples d'utilisation et par conséquent, à la fois plus fiables et moins onéreux.

Propergols liquides

Il existe deux catégories de propergols liquides : les monergols et les biergols. Les monergols sont des liquides dont la décomposition exothermique contrôlée ou la combustion se produisent sans apport d'oxygène extérieur. Ils présentent des énergies et des impulsions spécifiques relativement basses et ne sont donc utilisés que dans des

situations où la poussée requise est faible, par exemple dans de petits moteurs permettant d'orienter les satellites. Le nitrate d'isopropyle ou de méthyle, le péroxyde d'hydrogène et l'oxyde d'éthylène sont des exemples de monergols liquides, mais le plus utilisé est l'hydrazine (par décomposition sur catalyseur d'iridium).

Les monergols sont moins répandus que les biergols. Ces derniers sont composés d'un carburant (*fuel*) et d'un oxydant liquides, stockés dans des réservoirs séparés et injectés dans une chambre de combustion où ils entrent en contact et réagissent. Ils sont par exemple utilisés dans les moteurs d'étages supérieurs de fusées. Parmi les biergols dits stockables, les plus connus sont les couples N_2O_4 / MMH, N_2O_4 / UDMH et N_2O_4 / kérosène. Le biergol oxygène liquide (LOX) / hydrogène liquide — utilisé, entre autres, dans le moteur Vulcain du lanceur Ariane 5 — est quant à lui dit cryogénique. Il existe également des combinaisons d'ergols stockables et cryogéniques, comme LOX / kérosène. Par ailleurs, certains biergols sont dits hypergoliques car ils s'embrasent spontanément lorsqu'ils entrent en contact, sans nécessiter de dispositif d'allumage. C'est par exemple le cas du système HNO_3 / UDMH.

Propergols solides

Globalement, les propergols solides peuvent être classés en deux grandes familles : les propergols homogènes et les propergols hétérogènes.

Les propergols homogènes — appelés également colloïdaux ou double-base — utilisent la nitrocellulose et la nitroglycérine comme ingrédients principaux. D'autres additifs peuvent s'y ajouter afin d'en moduler les propriétés, comme des stabilisants, des plastifiants, des modificateurs du taux de combustion, etc.

Parmi les propergols hétérogènes, il ne sera question ici que des propergols composites. Ces derniers se composent essentiellement d'un carburant ou liant comme le polybutadiène, qui constitue la matrice maintenant l'oxydant solide, le plus couramment utilisé étant le perchlorate d'ammonium. De manière similaire aux propergols double-base, le plastifiant peut être inerte ou énergétique. L'impulsion spécifique peut être améliorée en augmentant le taux d'oxydant ou en incorporant de l'aluminium ou du magnésium pulvérulents dans les formulations. Globalement, par rapport aux autres propergols solides, les propergols composites présentent des densités et des impulsions spécifiques plus élevées. Ils sont par exemple utilisés dans les EAP du lanceur européen Ariane 5 et dans les SRB de la navette spatiale américaine, quand elle était encore en service.

1.3.2 Performance

La combustion d'un propergol puis la détente des produits de combustion mettent en jeu des phénomènes très complexes (réactions chimiques, transferts de chaleur, écoulement, etc.). Les équations de cette section s'appuient sur des hypothèses simplificatrices qui reviennent à considérer les produits de combustion comme un gaz parfait de masse moléculaire et de γ constants — γ représente le rapport C_p/C_v des capacités calorifiques, respectivement à pression et à volume constants.

Poussée

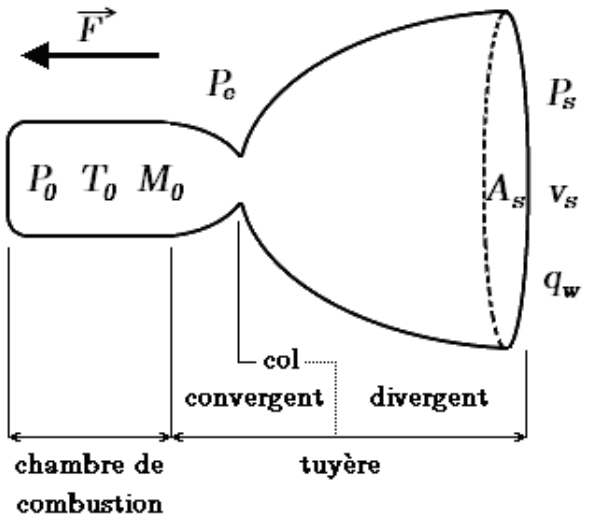


FIGURE 1.1 : Représentation schématique d'un moteur fusée.

La poussée est la force $\overrightarrow{F}$ exercée par l'éjection des gaz de combustion par la tuyère (figure 1.1). Elle s'exprime selon l'équation 1.2, où q_w est le débit massique des gaz de combustion, v_s leur vitesse d'éjection, A_s l'aire de la section de sortie du divergent, P_s la pression en sortie de divergent et P_e la pression extérieure (atmosphérique).

$$F = q_w \times v_s + A_s(P_s - P_e) \tag{1.2}$$

Cette équation montre que la poussée est d'autant plus forte que le débit éjecté q_w est important, que la vitesse d'éjection v_s est grande et que la pression extérieure P_e est faible, c'est-à-dire que l'altitude est élevée. Le débit massique q_w quant à lui, augmente avec la densité ρ du propergol ($q_w = \rho \times q_v = \rho \times A_s \times v_s$ où q_v est le débit volumique des gaz de combustion).

Par ailleurs, ρ est également liée à l'indice constructif I_c, défini comme le rapport de la masse structurale m_s de la fusée sur la masse de propergol m_p selon l'équation 1.3. Pour une même masse de propergol, plus sa densité ρ est élevée et plus le volume V_p qu'il occupe est faible, ce qui signifie que le réservoir qui le contient sera d'autant plus petit et donc plus léger. Cela a pour effet de maximiser la charge utile (propergol et satellite par exemple) et de réduire la surface exposée donc la traînée.

$$I_c = \frac{m_s}{m_p} = \frac{m_s}{\rho \times V_p} \tag{1.3}$$

La vitesse d'éjection v_s quant à elle peut s'exprimer selon l'équation 1.4, où R est la constante des gaz parfaits, T_0 la température de combustion, M_0 la masse molaire des gaz de combustion éjectés et P_0 la pression de combustion.

$$v_s = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{R \times T_0}{M_0} \left[1 - \left(\frac{P_s}{P_0} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right]} \tag{1.4}$$

Cette équation met en évidence que v_s sera d'autant plus grande que :
- la pression de combustion P_0 — ou le rapport de détente P_0/P_s — sera grand ;
- la température de combustion T_0 sera élevée ;
- la masse molaire M_0 des produits de combustion gazeux sera faible.

Le premier point dimensionne la chambre de combustion ainsi que le divergent et n'est pas du ressort de la chimie. Par contre, le développement de propergols est fortement affecté par l'optimisation de T_0 et M_0 (en plus de ρ). Il faut néanmoins veiller à ce que T_0 ne soit pas trop élevée, eu égard aux propriétés thermo-mécaniques des matériaux de la chambre de combustion et de la tuyère. En effet, ces derniers ne pourraient résister à des températures trop importantes et cela même s'il est possible d'utiliser, pour les ergols liquides, un circuit régénératif destiné à refroidir la chambre de combustion pendant son fonctionnement. Lors de la combustion, la présence d'atomes d'hydrogène dans le propergol conduit à de l'eau (18 g/mol), les atomes d'azote adjacents à du diazote [1] (28 g/mol) et les atomes de carbone à du gaz carbonique (44 g/mol). Il est évident qu'un nombre trop important d'atomes de carbone impacte négativement la valeur de M_0, tout comme la présence d'éléments plus lourds, comme les halogènes, les métaux et les éléments de transition, surtout si leurs produits de combustion ne sont pas gazeux (aucune contribution à v_s).

Impulsion spécifique

La comparaison des performances de plusieurs moteurs, identiques par leurs structures et leurs tuyères mais dont les chargements de propergol sont différents, est facilement réalisable en mesurant la poussée F délivrée par chacun d'eux pendant son fonctionnement. Toutes choses étant égales, il est possible de comparer les différentes compositions de propergol utilisées en ramenant la poussée F obtenue au débit-poids du propergol consommé. Pour un moteur donné, ce rapport — poussée délivrée sur débit-poids — permet de caractériser le propergol utilisé et se nomme impulsion spécifique ; il est noté I_s et exprimé en secondes.

À un instant donné du fonctionnement d'un moteur, l'impulsion spécifique instantanée est définie selon l'équation 1.5, où g_0 est l'accélération normale de la pesanteur (environ 9,81 m/s^2 sur Terre). Si la pression de sortie P_s est égale à la pression extérieure P_e, alors l'expression de l'impulsion spécifique instantanée, dans le vide, se simplifie selon la formule 1.6.

$$I_\mathrm{s} = \frac{F}{q_w \times g_0} = \frac{v_s}{g_0} + \frac{A_s(P_s - P_e)}{q_w \times g_0} \tag{1.5}$$

$$I_{\mathrm{s,v}} = \frac{v_s}{g_0} \tag{1.6}$$

1. Dans ce cas, ce n'est pas à proprement parler une combustion, mais une décomposition.

Par commodité, il est préférable de considérer le fonctionnement total du moteur. L'intégration de la relation 1.5 sur la durée totale de combustion t_c conduit alors à l'impulsion spécifique moyenne $I_{\mathrm{s,m}}$ du propergol ou du moteur qui l'utilise, explicitée dans l'équation 1.7, où m_p est la masse de propergol consommée. En outre, l'intégrale en fonction du temps de combustion t_c de la poussée F s'appelle l'impulsion totale du moteur et se note I_{Ft}.

$$I_{\mathrm{s,m}} = \frac{1}{g_0}\int_0^{t_c} \frac{F}{q_w}\,dt = \frac{\int_0^{t_c} F\,dt}{g_0 \times m_p} = \frac{I_{Ft}}{g_0 \times m_p} \tag{1.7}$$

Ainsi, plus l'impulsion spécifique est grande, moins il faudra de propergol pour produire une certaine poussée pendant un temps donné. En ce sens, un propergol est considéré comme plus efficace si son impulsion spécifique est élevée.

1.3.3 Impact environnemental et toxicité

La prise en compte de l'innocuité des substances chimiques est plus que jamais d'actualité, en particulier dans le domaine de la propulsion spatiale, eu égard aux forts tonnages mis en œuvre.

Par exemple, chaque SRB de la navette spatiale américaine contient environ 500 t de propergol — contre 240 t pour chaque EAP d'Ariane 5 — composés à 70 % en masse de perchlorate d'ammonium. La combustion de l'un de ces énormes *boosters* génère une centaine de tonnes d'acide chlorhydrique ainsi que d'autres dérivés chlorés, qui provoquent des pluies acides et contribuent à la raréfaction de l'ozone atmosphérique. Remplacer le perchlorate d'ammonium n'est pas chose aisée, en raison de ses nombreux avantages : peu onéreux, non hygroscopique et classé comme oxydant, non comme explosif (réglementation beaucoup plus souple en ce qui concerne son transport). Parmi les candidats à sa succession, le nitrate d'ammonium, en plus d'être moins performant que le perchlorate d'ammonium, présente l'inconvénient de subir des transitions de phase qui s'accompagnent de variations de volume indésirables pour un propergol. Le dinitroamidure d'ammonium (ADN) est quant à lui plus onéreux mais également hygroscopique : sa manipulation ne tolère pas une humidité relative de plus de 55 %, ce qui est problématique à Kourou en Guyane française. Le nitroformiate d'hydrazinium (HNF) n'est pas hygroscopique, mais il est environ dix fois plus sensible que l'ADN à la friction et par conséquent, il ne respecte pas les critères des Nations Unies, ce qui implique que son transport nécessite des précautions particulières et coûteuses. De la même manière, la sensibilité à l'impact de l'ADN et du HNF en font des composés plus sensibles que d'autres explosifs conventionnels comme le RDX et le HMX, ce qui constitue un inconvénient majeur par rapport au perchlorate d'ammonium.

Outre l'impact environnemental des produits de combustion, certains carburants comme l'hydrazine et ses dérivés (MMH et UDMH) sont intrinsèquement toxiques ; ils présentent en particulier des effets cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR). Ces ergols sont aujourd'hui menacés par la règlementation européenne REACH qui les considère comme des « substances extrêmement préoccupantes » ; en tant que telles,

elles seront prochainement sujettes à une procédure d'autorisation de mise sur le marché (démarche onéreuse). Pour l'obtenir, le fabricant ou l'importateur devra démontrer la « maîtrise appropriée » des risques associés à l'utilisation de la substance en question. L'autorisation pourra néanmoins être accordée dans deux cas bien précis : s'il est démontré que les risques sont contrebalancés par des avantages socio-économiques ou s'il n'existe pas de substance ou de technologie de remplacement appropriée ; l'autorisation sera alors limitée dans le temps. Au-delà de l'aspect réglementaire, le remplacement de ces substances hautement toxiques permettra d'améliorer les conditions de leur mise en œuvre (remplissage des réservoirs d'hydrazines en scaphandre).

1.4 Composés énergétiques polyazotés

Pour l'azote, l'énergie moyenne d'une liaison triple (946 kJ/mol) est significativement plus élevée que celle d'une liaison double (418 kJ/mol) et celle d'une liaison simple (160 kJ/mol) [5]. Cela signifie qu'une liaison N≡N est significativement plus solide qu'une liaison N=N ou N−N ; elle est donc thermodynamiquement plus stable, c'est-à-dire plus basse en énergie. Par conséquent, lors d'une réaction de décomposition, une grande quantité d'énergie est libérée, majoritairement sous forme de chaleur, lors de la formation d'une liaison triple à partir d'une liaison simple, et un peu moins à partir d'une liaison double. De ce fait, le diazote N_2 est de loin le composé polyazoté le plus stable, ce qui constitue à la fois la « force motrice » (*driving force*) de la décomposition des HNC-HEM et la cause de leur instabilité thermodynamique.

Pour que de tels composés puissent être manipulés à température ambiante, ils doivent présenter une certaine stabilité cinétique, c'est-à-dire posséder une barrière de décomposition suffisamment élevée. En pratique, cela correspond à une énergie libre d'activation supérieure à 125 kJ/mol ; cette valeur est estimée sur la base de cinétiques de décomposition du premier ordre et correspond à une demi-vie de 35 ans à température ambiante [6]. Toutefois, des barrières plus faibles, donc des composés plus instables, peuvent être envisageables à basse température.

Ainsi, d'après les critères de la section précédente, il apparaît que les composés énergétiques richement azotés (HNC-HEM) sont des candidats de choix en tant que futurs ergols. En effet, la libération fortement exothermique de diazote est bénéfique en ce qui concerne les paramètres M_0 et T_0, ainsi que sur le plan de la toxicité en raison de l'innocuité de N_2. S'ils présentent également une densité ρ élevée, cet avantage pourrait placer ces HNC-HEM dans la classe des HEDM, suivant la manière dont elle est définie. En effet, la limite entre matériaux énergétiques conventionnels et HEDM n'est pas clairement fixée et varie d'un groupe de recherche à l'autre [7]. Lors du premier *workshop* sur les HEDM au FOI en octobre 2005, les participants se sont accordés sur la définition des HEDM comme « matériaux énergétiques meilleurs que les plus performants utilisés à l'heure actuelle ». La limite susmentionnée dépend donc de l'application ; pour les propergols en particulier, la définition européenne considère comme HEDM tout matériau énergétique dont les performances sont supérieures au système perchlorate d'ammonium / aluminium / PBHT. Selon la définition retenue

au CRB, un matériau peut être considéré comme HEDM si ses performances sont en rupture (*gap* significatif) avec les matériaux énergétiques actuels.

1.4.1 Aperçu des principales études reportées à ce jour [7–12]

Les oligomères et autres polymères d'azote sont probablement la classe de composés pour lesquels il existe comparativement de nombreuses études théoriques et si peu de résultats expérimentaux. Cela n'a rien d'étonnant, car leur synthèse nécessite des procédures innovantes en plus de pâtir de leur grande instabilité.

Pendant très longtemps, l'anion azoture N_3^- est resté le seul composé strictement azoté connu présentant plus de deux atomes d'azote directement liés. En 2002, dans les laboratoires de l'US Air Force, Christe *et al.* ont élaboré pour la première fois le cation N_5^+, sous forme de sel d'hexafluoroantimonate (SbF_6^-). Par la suite, N_5^+ a été associé à d'autres anions inorganiques ($P(N_3)_6^-$, $B(N_3)_4^-$, BF_4^-, PF_6^-, SO_3F^-), qu'il faudrait idéalement remplacer par d'autres anions plus énergétiques et surtout dépourvus d'atomes « lourds ». Certains travaux indiquent que la structure $N_5^+N_5^-$ serait stable et constituerait un excellent monergol pour la propulsion, mais la stabilité de cette combinaison reste très discutée sur le plan théorique. Expérimentalement, N_5^- n'a été détectée que par spectroscopie Raman et par spectrométrie de masse MS/MS. Actuellement, il n'existe que des anions ou cations à caractère HEDM, mais les contre-ions ne présentent pas les caractéristiques HEDM recherchées.

Les composés strictement azotés cycliques ou polycycliques présentent l'avantage d'être plus énergétiques en raison de leur énergie de tension de cycle ; certains ont également des barrières de décomposition élevées (N_4 tétraédrique par exemple). En contrepartie, les voies de synthèse qui permettraient d'y accéder sont bien plus ardues (réactions de fermeture de cycle) que pour les formes linéaires. Ainsi, toutes les données disponibles actuellement sur de tels composés N_n cycliques ne sont que théoriques.

Il est clair que la recherche d'un composé énergétique strictement polyazoté est un challenge qui demande un travail fondamental conséquent ainsi que des expérimentations longues et difficiles. C'est pourquoi de nombreuses équipes de recherches travaillent sur des composés non plus strictement azotés, mais fortement azotés, possédant également des atomes d'hydrogène, de carbone, d'oxygène ou de fluor. Cette catégorie, beaucoup plus riche de résultats expérimentaux, ne sera pas présentée en détail ici. À titre d'exemple, Klapötke *et al.* et Shreeve *et al.* utilisent des dérivés du tétrazole, dont la structure cyclique et les effets mésomères contribuent à leur stabilité. Pour information, le tétraazidométhane $C(N_3)_4$ est le composé organique à plus forte proportion d'azote (93 %) synthétisé à ce jour, sous la forme d'un liquide hautement explosif [13].

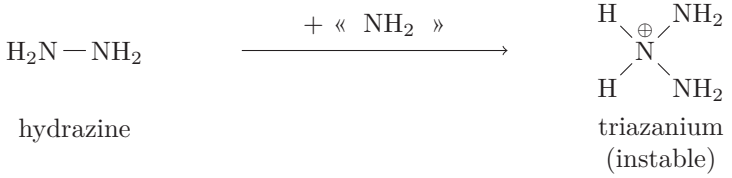
1.4.2 Composés cibles : sels d'alkyltriazaniums

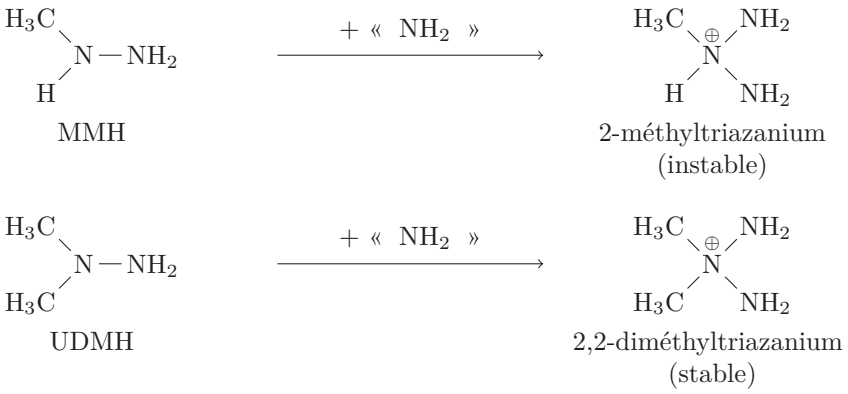
Raisonnement

Ce travail de thèse est le premier du nouvel axe de recherche « composés énergétiques polyazotés » au LHCEP, qui bénéficie par ailleurs d'une grande expérience dans le domaine des hydrazines. C'est donc tout naturellement que ces composés, déjà utilisés dans le domaine de la propulsion pour les raisons évoquées précédemment, se sont imposés comme réactifs de départ. Dans un premier temps, l'approche envisagée est de type « 2N + 1N », où un atome d'azote supplémentaire est greffé sur une hydrazine en possédant déjà deux, sous la forme d'un groupement amino grâce à une réaction d'amination. Cette procédure conduit à un (alkyl)triazanium, possédant trois atomes d'azote liés uniquement par des liaisons simples et donc potentiellement très énergétique lors de sa décomposition en diazote. Ce cation peut ensuite être associé à des anions énergétiques fortement azotés, via des techniques d'échange d'ions. Par la suite, cette méthode pourra être appliquée à d'autres composés, comme par exemple l'anion azoture, formé d'une chaîne de trois atomes d'azote. En outre, l'ajout d'une fonction amine est connu pour augmenter l'enthalpie de formation tout en améliorant la stabilité thermique [14].

Données bibliographiques

En 1962, Gösl est le premier à reporter la préparation du sulfate de 2,2-diméthyltriazanium à partir de l'UDMH, mais ne fournit que très peu de détails expérimentaux [15]. Quatre ans plus tard, Utvary *et al.* reportent la synthèse du chlorure de 2,2-diméthyltriazanium à partir de l'UDMH et de la chloramine (NH_2Cl), générée en phase gazeuse [16]. Ils procèdent également à l'échange de l'anion chlorure par l'anion nitrate à l'aide du sel d'argent correspondant. Selon leurs auteurs, ces sels de 2,2-diméthyltriazanium (sulfate, chlorure et nitrate) sont stables à température ambiante. En 1968, Utvary *et al.* annoncent la préparation dans l'éther diéthylique à −50 °C du chlorure de triazanium à partir de la chloramine et de l'hydrazine ; ce sel se décompose lors du retour à température ambiante [17]. En 1970, Linke *et al.* préparent d'autres sels de triazanium (perchlorate, azoture, cyanate, etc.) et confirment leur instabilité en fonction de la température [18]. En 1973, ces mêmes auteurs proposent une explication à l'instabilité des sels de triazanium et de monoalkyltriazanium [19]. La liaison N−H étant plus polaire que la liaison N−C, les électrons de la liaison N−H sont plus proches de l'atome central d'azote que dans le cas d'une liaison N−C (cation dialkylé), ce qui entraîne une répulsion des doublets d'électrons des deux autres atomes d'azote et par là même, une instabilité de la liaison N−N.





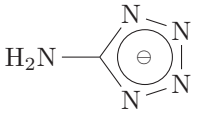
1.5 Organisation de l'étude

En raison du caractère novateur de l'axe de recherche « composés énergétiques polyazotés » au LHCEP, il a fallu, dans un premier temps, mettre en place les outils et méthodes nécessaires à ce type de synthèse. Il s'agit en particulier de mesures liées à la sécurité, avec l'installation de dispositifs de protection ainsi que des appareils d'évaluation de la sensibilité des composés préparés. Par ailleurs, une des cibles a été préparée de manière plus propre et plus sûre grâce à l'introduction d'une nouvelle technique de synthèse, l'électrodialyse. Ensuite, l'installation d'un calorimètre de combustion a permis de déterminer expérimentalement les enthalpies de formation des composés préparés, et ainsi d'en évaluer la performance. Pour finir, ces enthalpies ont été modélisées à l'aide de méthodes de chimie quantique afin d'établir une procédure permettant de prédire de futurs candidats à synthèse.

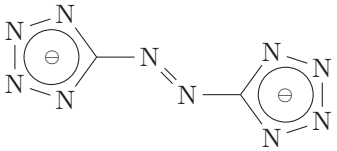
Chapitre 2

Synthèse

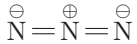
En raison de l'instabilité des cations triazanium et monoalkyltriazanium [19], il convient de s'intéresser aux sels du cation 2,2-diméthyltriazanium, en particulier ceux dont l'anion est énergétique. Dans ce travail, les anions suivants ont été retenus :



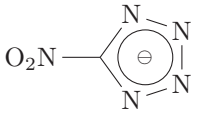
5-aminotétrazolate



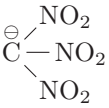
5,5'-azo*bis*tétrazolate



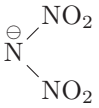
azoture



5-nitrotétrazolate



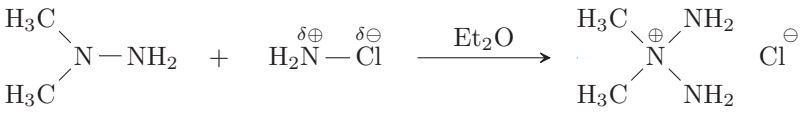
nitroformiate



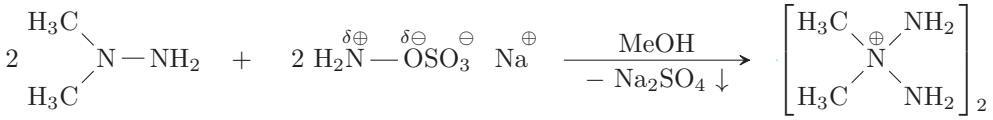
dinitroamidure

2.1 Produits de départ

Le cation 2,2-diméthyltriazanium est préparé par attaque nucléophile de l'UDMH sur un agent aminant. Ce dernier est constitué d'un groupement amine rendu déficitaire en électrons, par l'effet inducteur d'un groupement électroattracteur auquel il est directement lié. Ainsi, l'action de la chloramine conduira à la formation du sel de chlore (réaction 2.1) et celle de l'hydroxylamine-*O*-sulfonate de sodium au sulfate correspondant (réaction 2.2).



(2.1)



(2.2)

La chloramine est préparée selon la méthode dite « stœchiométrique », à partir de solutions aqueuses d'hypochlorite de sodium et de chlorure d'ammonium, refroidies à −7 °C. Cependant, afin d'éviter toute réaction parasite d'oxydation de l'UDMH par la chloramine qui diminuerait le rendement de l'amination, il est nécessaire de travailler en milieu anhydre. Pour ce faire, la chloramine est extraite à l'éther diéthylique [1] puis la phase éthérée est séchée sur hydroxyde de sodium. Cette solution peut être conservée plusieurs mois à −20 °C sans dégradation notable, contrairement à une solution aqueuse. Toutefois, cette voie de synthèse du cation d'intérêt a des inconvénients, comme la diminution du titre de la solution de réactif aminant à cause de l'extraction — et par là même, sa concentration dans le milieu réactionnel — et la nécessité de travailler sous atmosphère inerte.

Tout comme la chloramine, l'hydroxylamine-*O*-sulfonate de sodium se décompose rapidement en solution protique à température ambiante, et de manière plus lente si le milieu est refroidi. D'autre part, s'il est synthétisé au préalable, isolé et conservé sous atmosphère inerte d'azote à 4–5 °C, son utilisation ultérieure dans la réaction 2.2 conduira à un rendement en sulfate de 2,2-diméthyltriazanium plus faible que s'il est préparé *in situ*. Par conséquent, l'hydroxylamine-*O*-sulfonate de sodium doit être préparé avant chaque utilisation, à partir de quantités stœchiométriques d'acide hydroxylamine-*O*-sulfonique et d'hydroxyde de sodium, tous deux disponibles commercialement.

Contrairement à la chloramine, l'hydroxylamine-*O*-sulfonate de sodium est préparé rapidement sans précaution particulière, ne nécessite pas d'être dosé avant utilisation et ne requiert pas de travailler en conditions anhydres pour une réaction d'amination. D'autre part, le chlorure de 2,2-diméthyltriazanium est très hygroscopique, contrairement au sulfate, qui peut se conserver à l'air libre s'il est bien purifié. Par conséquent, c'est l'hydroxylamine-*O*-sulfonate de sodium qui a été retenu pour préparer le sel de 2,2-diméthyltriazanium de départ à l'échelle du laboratoire, c'est-à-dire quelques grammes à chaque batch.

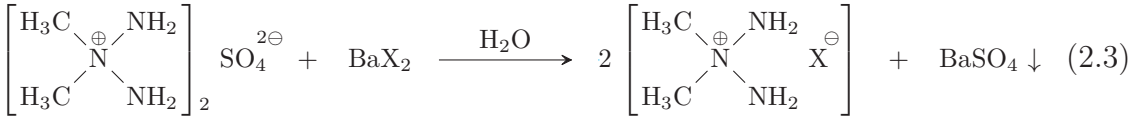
Cependant, contrairement à ce qu'affirmaient Giordano *et al.* [20], les sels de 2,2-diméthyltriazanium ne sont pas tous stables à l'air libre et en solution aqueuse neutre. En effet, en présence d'humidité et *a fortiori* dans un solvant protique, les sels de 2,2-diméthyltriazanium se dégradent et un liquide jaune se forme. De même, la préparation de solutions concentrées de sels de 2,2-diméthyltriazanium dans l'eau deutériée pour la RMN-^{15}N résulte en une coloration jaune et la formation de bulles gênant l'analyse. Ce phénomène de dégradation peut être limité en se plaçant à une température de 4–5 °C ou en utilisant le diméthylsulfoxyde deutérié, dans lequel la solubilité des sels est cependant moindre, ce qui implique un temps d'acquisition plus important. Dans tous les cas, il convient de ne pas conserver les sels de 2,2-diméthyltriazanium en solution, mais exclusivement sous forme solide après séchage, voire sous atmosphère inerte d'azote ou d'argon. De même, il n'est pas possible de les conserver sous forme « flegmatisée » (humidifiée) comme pour certains explosifs sensibles.

1. Le cœfficient de partage de NH_2Cl entre un même volume d'eau et d'éther diéthylique est très proche de 1.

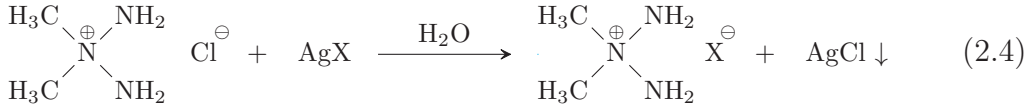
2.2 Échange d'ions

2.2.1 Cas général

Pour associer le cation 2,2-diméthyltriazanium à un anion riche en azote — noté X ci-contre, la méthode consiste à tirer parti de l'insolubilité du sulfate de baryum dans l'eau [2] (réaction 2.3). Il est possible de procéder de la même manière à partir du chlorure de 2,2-diméthyltriazanium, à condition d'utiliser un sel d'argent afin de faire précipiter le chlorure correspondant (réaction 2.4). Cependant, les halogénures d'argent sont photosensibles et se dégradent sous l'effet de la lumière, ce qui est un argument supplémentaire en faveur du sulfate de 2,2-diméthyltriazanium.



(2.3)



(2.4)

Il faut cependant manipuler ces sels métalliques avec précaution, car ils sont en général plus sensibles que leurs homologues organiques, surtout sous forme solide. Les sels de baryum des anions 5-aminotétrazolate, 5-nitrotétrazolate, dinitroamidure et nitroformiate étant solubles dans l'eau, du moins dans les conditions utilisées dans ce travail, ils ne sont pas isolés et ne présentent donc aucun danger. Par contre, la réaction du 5,5'-azo*bis*tétrazolate de baryum ne peut avoir lieu *in situ* comme dans les cas précédents. En effet, ce sel métallique est très peu soluble dans l'eau à température ambiante et précipite lors de sa préparation alors que le chlorure de sodium formé en parallèle, et qu'il faut éliminer, reste en solution (cf. partie expérimentale).

2.2.2 Cas de l'anion azoture

Sur le modèle des réactions d'échange d'ions décrites précédemment, il serait nécessaire d'utiliser l'azoture de baryum, ou d'argent, pour obtenir l'azoture de 2,2-diméthyltriazanium à partir du sulfate, ou du chlorure, correspondant. Or les azotures de métaux lourds (plomb, argent, mercure, cuivre, etc.) sont des composés très sensibles aux agressions mécaniques, qui explosent très facilement en suivant le régime de la détonation. Cette propriété a d'ailleurs valu aux azotures de plomb et d'argent d'être utilisés comme explosifs primaires dans les détonateurs. D'un autre côté, les azotures de métaux alcalins ne sont pas considérés comme des explosifs dans la plupart des conditions de laboratoire [21].

2. Solubilité inférieure à $3 \cdot 10^{-3}$ g/L à 20 °C.

Bien que l'azoture de baryum ait été décrit comme peu sensible aux agressions mécaniques et n'étant « pas un véritable explosif d'amorçage comme l'azoture de plomb » car il « déflagre violemment mais sans donner d'effets mécaniques » [22], il n'en reste pas moins un composé délicat à manipuler. De plus, les méthodes de préparation de l'azoture de baryum utilisent généralement l'acide hydrazoïque (HN_3). Cet acide est volatil — il bout à 36 °C — et sa vapeur cause de violents maux de tête ; bien que classifié comme poison non cumulatif, il est hautement toxique, comparable au cyanure d'hydrogène (HCN). Pur, il se présente sous la forme d'un liquide incolore fortement odorant qui tend à exploser spontanément. Certains auteurs en ont préparé à l'aide d'un générateur de gaz [23] ou par distillation (derrière un écran de protection renforcé) [24]. Toutefois, en raison de sa forte pression de vapeur, sa manipulation à l'échelle du laboratoire se fait généralement en solution dans l'eau ou dilué dans des solvants organiques. Cependant, même une solution aqueuse d'acide hydrazoïque reste dangereuse ; Curtius a d'ailleurs reporté que le chauffage d'une telle solution a généré une « formidable détonation et la désintégration d'un épais tube de verre en poussière ». Il est néanmoins possible d'obtenir sans distillation une solution aqueuse d'acide hydrazoïque pure à partir d'azoture de sodium — rare azoture inorganique commercialisé, en précipitant le sel de sodium sous forme d'un sel convenable, par ajout d'acide oxalique (HO_2CCO_2H) ou hexafluorosilicique (H_2SiF_6). Les autres méthodes requièrent généralement des réactifs nécessitant des étapes de préparation supplémentaires (azoture de potassium, azoture d'ammonium, etc.). Il existe aussi une procédure originale se servant d'une résine échangeuse d'ions acide pour former l'acide hydrazoïque à partir d'une solution d'azoture de sodium [25], mais le problème est que l'échange sur la résine n'est pas quantitatif et que la procédure implique d'isoler des cristaux d'azoture de baryum afin de s'assurer de leur pureté.

Pour s'affranchir de l'acide hydrazoïque et des difficultés qu'il pose, il faudrait renoncer à utiliser le sulfate de 2,2-diméthyltriazanium et faire réagir le chlorure correspondant avec l'azoture d'argent. En effet, ce dernier s'obtient très facilement à partir d'azoture de sodium et de nitrate d'argent, tous deux disponibles commercialement. Cependant, cet azoture est insoluble dans l'eau (environ $8 \cdot 10^{-4}$ g/L à 20 °C), contrairement à l'azoture de baryum (environ 174 g/L à 20 °C), et nécessite donc d'être isolé sous forme solide. Curtius affirmait à son propos que « la détonation générée par quelques milligrammes d'azoture d'argent, suite à un choc ou par chauffage, est sans égal ». À titre d'information, l'azoture d'argent est environ dix fois plus sensible à la friction que l'azoture de plomb [26], mais sa sensibilité à l'impact est moindre comparée à celle de l'azoture de baryum [27]. Finalement, il est préférable de ne pas l'utiliser non plus, tout comme l'acide hydrazoïque et les azotures métalliques en général.

Dans une telle situation, où il est préférable de rester en solution tout en évitant les intermédiaires à risque, l'échange d'ions par électrodialyse est une méthode de choix. Les réactifs nécessaires sont le sulfate de 2,2-diméthyltriazanium et l'azoture de sodium ; le sous-produit, qui se forme dans un circuit séparé du sel d'intérêt, est le sulfate de sodium. C'est une technique propre, sans danger et qui se prête particulièrement bien à la préparation de quantités plus importantes (*scale-up*) si nécessaire ; c'est donc la technique qui a été retenue dans ce travail.

2.3 Électrodialyse

2.3.1 Généralités [28]

L'électrodialyse est une technique d'ingénierie chimique permettant la séparation ou la réaction d'espèces ioniques en solution, selon la configuration choisie. C'est un procédé électrochimique fondé sur la force électromotrice et sur la sélectivité de membranes idoines. Son utilisation la plus connue est sans doute la transformation d'une solution ionique en une solution plus concentrée (le concentrât) et une autre plus diluée (le diluât) ; c'est la méthode utilisée par les usines de dessalement de l'eau de mer pour produire de l'eau potable. Dans cette partie, il ne sera question que d'une configuration particulière — dite à quatre compartiments — de ce système : celle permettant d'effectuer des réactions dites de double décomposition, appelées aussi métathèses, correspondant à l'échange d'ions entre deux sels selon la réaction 2.5.

$$C^{\oplus}A^{\ominus} \quad + \quad c^{\oplus}a^{\ominus} \quad \longrightarrow \quad c^{\oplus}A^{\ominus} \quad + \quad C^{\oplus}a^{\ominus} \tag{2.5}$$

Pour ce faire, deux circuits, *Feed 1* contenant $C^{\oplus}A^{\ominus}$ et *Feed 2* contenant $c^{\oplus}a^{\ominus}$ circulent dans des compartiments séparés (figure 2.1). L'application d'un champ électrique aux bornes de l'empilement de membranes force la migration des cations vers la cathode au travers de membranes échangeuses de cations (MEC) et la migration des anions vers l'anode au travers de membranes échangeuses d'anions (MEA) judicieusement disposées. Les ions $C^{\oplus}$ et $a^{\ominus}$ migrent dans un compartiment commun, *Product 2*, pour former le sel $C^{\oplus}a^{\ominus}$. Les ions $c^{\oplus}$ et $A^{\ominus}$ quant à eux, migrent dans un autre compartiment commun, *Product 1*, pour former le sel $c^{\oplus}A^{\ominus}$. La concentration des circuits *Product* augmente graduellement, d'où leur appellation de concentrâts, alors que celle des circuits *Feed*, les diluâts, évolue en sens inverse.

Les membranes utilisées en électrodialyse sont composées de feuilles de résines échangeuses d'ions. Par exemple, une MEC possède des groupements chargés négativement — généralement des sulfates — fixés de manière covalente sur des chaînes de polymère, où les cations sont échangés librement. La concentration de cations est donc plus importante au niveau de ces sites et ce sont donc les cations qui y transportent la majorité du courant. Les anions ne peuvent guère pénétrer une MEC à cause de la répulsion électrostatique, désignée sous le terme d'exclusion de Donnan, et par conséquent, ne peuvent y transporter que très peu de courant. Ce phénomène rend les MEC sélectivement perméables aux cations [29]. Un raisonnement similaire s'applique aux MEA, pour lesquelles les groupements chargés positivement sont généralement des ammonium quaternaires.

L'électrodialyse est fondée sur des processus simples de transport des ions : migration sous l'influence d'un champ électrique, transport par diffusion et transport par convection. La force induisant la migration des ions est proportionnelle au champ électrique et à la charge de l'ion. La direction de la diffusion des ions est, quant à elle, déterminée par les gradients de concentration. Le processus de transport dépend beaucoup du milieu et diffère entre le centre d'un compartiment du circuit, l'inter-

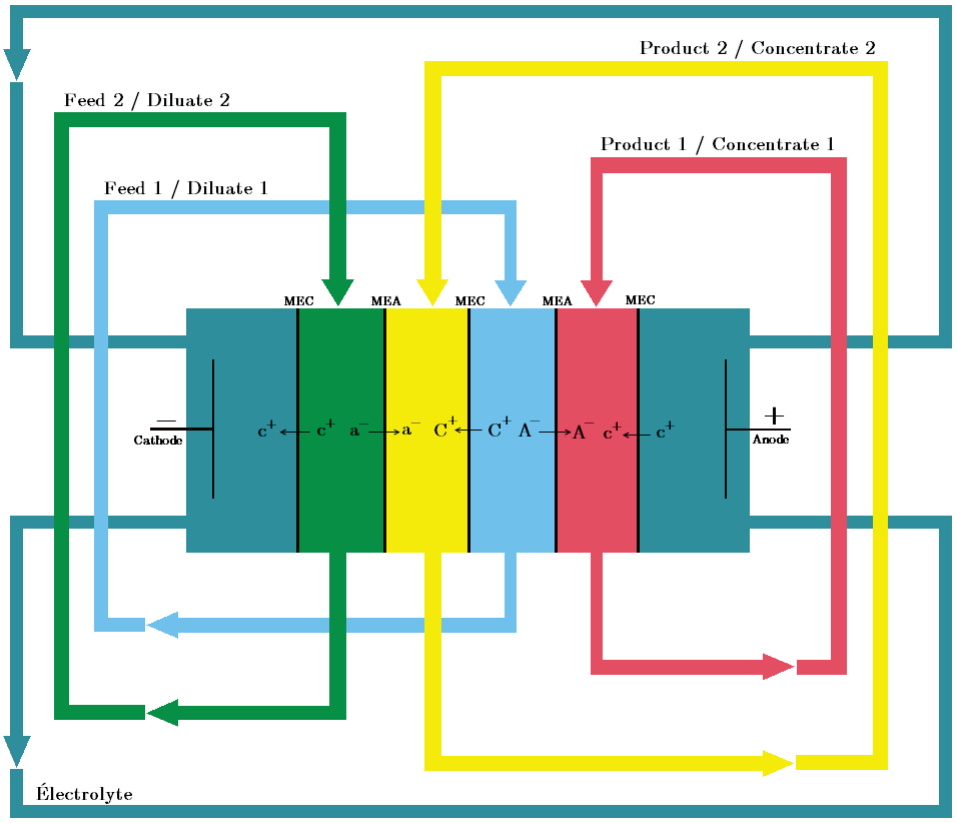


FIGURE 2.1 : Schéma de principe d'un système à quatre compartiments.

face des membranes et l'intérieur de ces dernières. En effet, il a été mis en évidence que seule la moitié des ions atteignant l'interface de la membrane depuis la solution sont transportés par le champ électrique, alors que le reste atteint la membrane par des processus de diffusion [30, 31]. D'autre part, DAVIS suppose que les ions dans les membranes ne font que migrer [32].

À mesure que le courant circule au travers des membranes, la concentration en ions à leur voisinage du côté des circuits *Feed* diminue. En conditions normales, les ions migrent et diffusent depuis le corps de la solution jusqu'à cette région de plus faible concentration. Cependant, si l'intensité de ce courant dépasse une certaine valeur, les phénomènes de diffusion et de migration ne peuvent plus réapprovisionner cette zone. Par conséquent, la concentration ionique s'approche de zéro et la conductivité de la solution à l'interface de la membrane diminue radicalement. La valeur de l'intensité du courant à ce point est appelée courant limite. Quand la concentration d'ions devient insuffisante pour assurer le transport du courant au travers des membranes, l'eau se dissocie pour fournir la quantité de porteurs de charges requise. Par conséquent, quand la densité de courant limite est atteinte, le pH des circuits change [30, 31] et la chute de tension au travers de l'empilement de membranes augmente [32]. Ce phénomène a

lieu uniquement du côté diluât des membranes et généralement au niveau d'une seule d'entre elles. Il faut également faire attention à la concentration d'espèces dont les cations — calcium et magnésium par exemple — peuvent former des précipités avec les ions hydroxydes à l'intérieur et sur la face concentrât des MEA [31].

Les réactions aux électrodes transforment le courant électronique en courant ionique et vice-versa. Dans un système d'électrodialyse en phase aqueuse équipé d'électrodes adaptées, les réactions d'oxydation susceptibles d'avoir lieu au niveau de l'anode — réactions 2.6 et 2.7 — et de réduction au niveau de la cathode — réaction 2.8 — sont reportées ci-contre [32].

$$2\ H_2O \longrightarrow O_2\uparrow + 4\ H^{\oplus} + 4\ e^{\ominus} \tag{2.6}$$

$$2\ Cl^{\ominus} \longrightarrow Cl_2\uparrow + 2\ e^{\ominus} \tag{2.7}$$

$$2\ H_2O + 2\ e^{\ominus} \longrightarrow H_2\uparrow + 2\ OH^{\ominus} \tag{2.8}$$

La quantité d'électrons $n(e^{\ominus})$ nécessaire, en mole, pour assurer l'intégralité de la réaction d'échange d'ions est égale à la quantité de chaque ion monochargé mis en jeu. La quantité de courant Q correspondante, en Coulomb, s'obtient en multipliant cette quantité d'électrons par la constante de Faraday [3], notée F, selon l'équation 2.9. Le temps t, en secondes, nécessaire à la réaction d'échange dépend de l'intensité I, en ampères, imposée aux bornes du système selon l'équation 2.10.

$$Q = n(e^{\ominus}) \times F \tag{2.9}$$

$$t = \frac{Q}{I} \tag{2.10}$$

Cependant, l'empilement de membranes, dit *stack*, utilisé dans ce travail n'est pas le modèle élémentaire schématisé sur la figure 2.1, mais celui représenté sur la figure 2.2, possédant cinq fois la structure à quatre compartiments, disposés en parallèle. Par conséquent, l'échange sera cinq fois plus rapide selon l'équation 2.11.

$$t = \frac{n(e^{\ominus}) \times F}{5 \times I} \tag{2.11}$$

2.3.2 Mise en pratique

Avant de démarrer une réaction d'échange d'ions, les circuits sont purgés de la solution de chlorure de sodium qu'ils contiennent et rincés à l'eau permutée. Cette solution sert à la fois à préserver les membranes, qui ne doivent pas s'assécher et qui peuvent se déformer si la concentration en ions est trop faible, ainsi qu'à éviter le développement d'algues lors de périodes de non-utilisation prolongées.

3. F représente la charge globale d'une mole de charges élémentaires ; c'est le produit de la charge élémentaire e (environ $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C) par le nombre d'Avogadro N_A (environ $6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$).

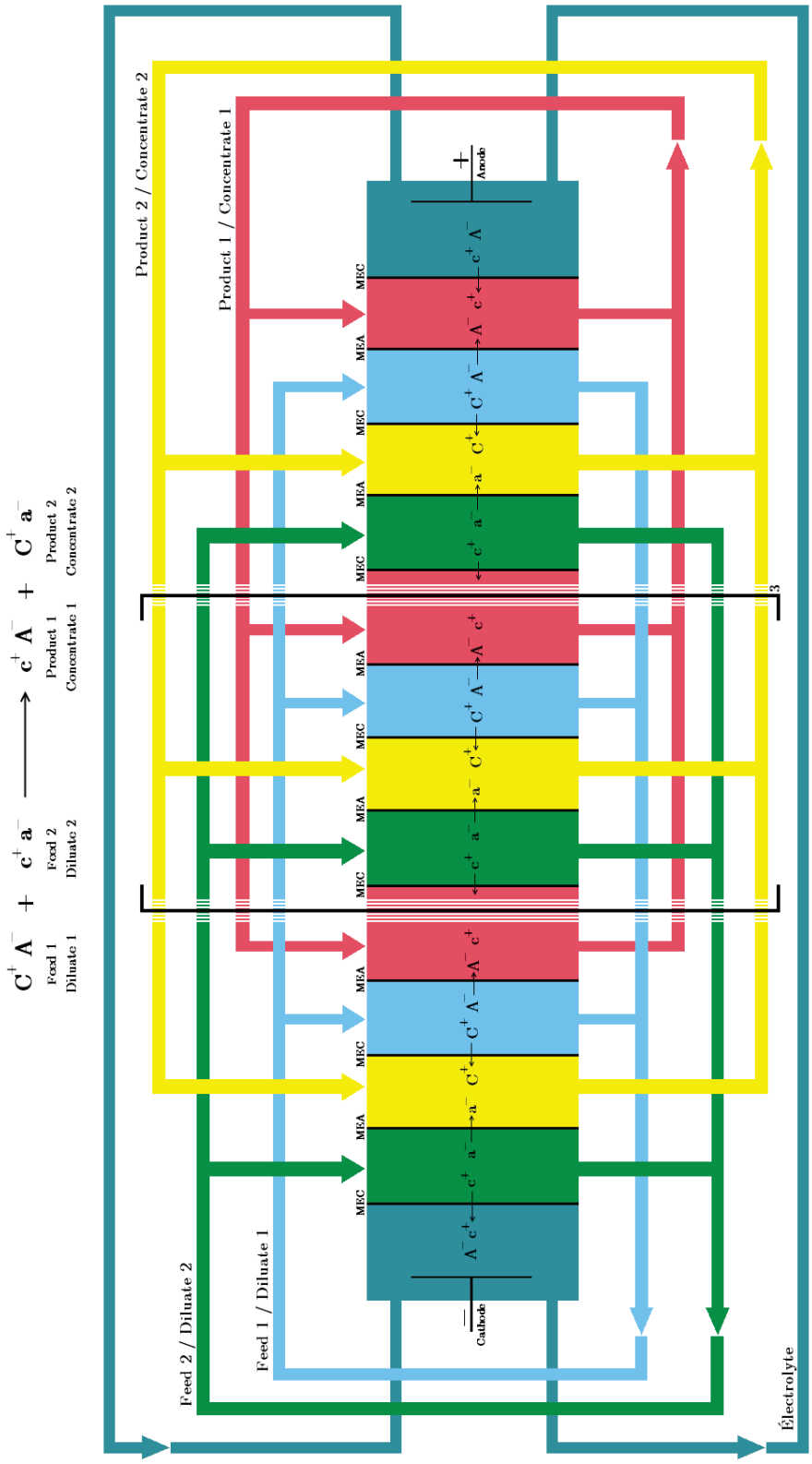


FIGURE 2.2 : Schéma du système d'électrodialyse à quatre compartiments utilisé.

Plutôt que d'utiliser deux circuits séparés, un pour l'anolyte et l'autre pour le catholyte, comme ce peut être le cas dans certaines configurations d'un système d'électrodialyse, les deux sont reliés et constituent un seul et unique électrolyte. Ce dernier a pour rôle de transmettre le courant électrique venant des électrodes aux solutions des circuits traversant le *stack* et inversement. Par conséquent, il faut s'assurer qu'il ne limite pas la conductivité de l'ensemble, en introduisant une solution de concentration supérieure à celle des autres réactifs et en choisissant une espèce qui soit stable au niveau des électrodes. Par exemple, le chlorure de sodium n'est pas adapté car il est sensible aux réactions d'oxydation comme l'illustre la réaction 2.7. Généralement, à pH neutre et si les circuits *Feed* ne contiennent pas de cation divalent, le sulfate de sodium est utilisé, sinon l'amidosulfonate de sodium lui est préféré [33].

La figure 2.2 met en évidence que le cation de l'électrolyte passe dans le circuit *Product 1* ; il faut donc introduire le sel contenant le cation d'intérêt dans le circuit *Feed 1* et celui contenant l'anion d'intérêt dans le circuit *Feed 2*, afin de récupérer le sel voulu dans le circuit *Product 2*, ce dernier ne pouvant pas être contaminé par l'électrolyte. Les circuits *Product* quant à eux sont initialement remplis d'eau permutée. Le montage utilisé requiert un volume minimum de 250 mL de solution dans chaque circuit afin que les pompes centrifuges soient toujours submergées. Dans le cas contraire, la présence de bulles nuirait au passage du courant et pourrait endommager les membranes si la pression transmembranaire en certains points devenait excessive.

Une fois tous les circuits convenablement remplis, les pompes centrifuges sont mises en route. La vitesse de circulation des fluides à l'intérieur du *stack* doit être suffisamment importante pour promouvoir un bon transfert de matière, mais les débits doivent rester raisonnables afin de minimiser les gradients de pression pouvant endommager les membranes [4]. De ce fait, les vannes situées en aval des circuits *Feed* et *Product* sont ouvertes progressivement et de concert ; idéalement, jusqu'à ce que les débitmètres indiquent une valeur entre 40 et 80 L/h, correspondant à un débit nominal de 4–8 L/h pour chacune des dix paires de cellules dans le *stack* [33]. Le débit de l'électrolyte dans les compartiments des électrodes est généralement supérieur, sans que cela n'induise de gradient de pression transmembranaire.

Le temps nécessaire pour le réglage des débits permet à la fois de vérifier l'absence de fuite [5] et d'évacuer les bulles d'air, généralement en secouant un peu le *stack*. À partir du moment où plus aucune bulle n'est présente dans les circuits, le courant peut être allumé. Dans le cas d'ions assez volumineux, il convient de choisir une intensité raisonnable — de 0,1 A pour le cation 2,2-diméthyltriazanium par exemple — pour éviter que les membranes ne soient endommagées par le passage forcé des ions et qu'elles ne perdent leur sélectivité si elles venaient à se percer. Pour des ions plus petits, il est tout à fait possible d'augmenter l'intensité, le système utilisé supportant jusqu'à 5 A [33]. En théorie, la tension appliquée ne doit pas dépasser une certaine valeur pour éviter la création de points chauds, c'est-à-dire de zones où l'intensité

4. La différence de pression transmembranaire maximale acceptable est de 0,5 bar [33].

5. Une fuite de moins de 0,5 mL/min par paire de cellule est jugée acceptable ; cependant, avec un montage correct, la valeur de 0,05 mL/min peut être atteinte [33].

du courant est élevée, ce qui pourrait endommager les membranes. Pour le système utilisé, cette limite correspond à une chute de tension de 2 V par paire de cellules, soit 20 V pour le *stack*, plus 5 V pour l'électrolyte, soit une différence de potentiel de 25 V maximum [28, 33]. Cependant, étant donné que les circuits *Product* ne contiennent initialement que de l'eau permutée, leur conductivité est extrêmement faible (inférieure à 8 µS). Pour forcer le passage du courant, le générateur de courant continu utilisé augmente la tension entre les bornes du *stack* (conformément à la loi d'Ohm : $U = R \times I$), et ce, au maximum de ses possibilités, soit 36 V. Cette valeur par défaut peut être ajustée afin de ne pas dépasser la différence de potentiel maximale recommandée de 25 V. Au bout de quelques minutes, la conductivité de tous les circuits est suffisante pour que le système fonctionne à courant constant ; une tension de quelques volts suffit alors à assurer le passage d'un courant de 0,1 A.

Quand la réaction d'échange arrive à son terme, la conductivité des circuits *Feed* a fortement diminué, ce que le générateur de courant a compensé en augmentant la tension. Le générateur de courant est donc éteint quand la différence de potentiel aux bornes du *stack* atteint de nouveau 25 V. Les pompes sont ensuite rapidement stoppées pour éviter les phénomènes de diffusion, dus aux gradients de concentrations entre les circuits *Feed* et *Product*, qui diminueraient le rendement. Il ne reste plus qu'à évaporer la solution du circuit *Product 2* pour récupérer le sel voulu. Il faut également noter que lors du processus d'échange, la température des solutions de chaque circuit augmente ; par exemple, pour un échange durant 40 min à 0,1 A, elle est passée de 20–25 °C à environ 40 °C. Cette hausse de température est un paramètre à surveiller, car la plupart des membranes seraient endommagées à plus de 60 °C [31, 33].

Pour finir, les circuits sont rincés plusieurs fois à l'eau permutée et conservés de cette manière si l'utilisation suivante est prévue dès le lendemain. Par contre, si le système doit rester inutilisé pendant plus de quelques jours, il convient de conditionner les circuits avec une solution de chlorure de sodium. En outre, il faudra veiller à ce que les membranes soient toujours humides, en faisant circuler les solutions régulièrement, en fonction des fuites constatées au niveau du *stack*.

2.3.3 Limitations

L'électrodialyse n'est pas pour autant la panacée dans le domaine de la préparation de sels, surtout à l'échelle du laboratoire. En effet, avant de procéder à la réaction d'échange proprement dite, il faut d'abord conditionner les membranes. Cela revient à remplacer les cations associés aux sites négatifs des MEC et les anions associés aux sites positifs des MEA en effectuant une première réaction d'échange. Les circuits *Product* contiendront les ions attendus ainsi que ceux initialement fixés sur les membranes, constituant ainsi des impuretés difficiles à séparer du sel d'intérêt. Pour le système utilisé, 10 mmol de chaque ion mono-chargé semble être le minimum nécessaire pour le conditionnement ; cette quantité de produit sera perdue car le mélange de sels n'est généralement pas séparable. Cette technique n'est donc vraiment intéressante que pour des espèces facilement disponibles en quantité, pas pour des anions à plus haute valeur ajoutée qui nécessitent plusieurs étapes de synthèse. De plus,

les anions évoqués dans ce travail sont assez volumineux et peuvent ne pas passer au travers de certaines membranes ; cela implique des essais avec différents types de membranes plus ou moins réticulées, et donc des pertes de produit supplémentaires. En outre, il est préférable d'utiliser des membranes neuves pour chaque sel, les MEC étant livrées conditionnées avec des cations sodium et les MEA avec des anions chlorures ; il faut alors compter au moins une demi-journée de mise en place. Par exemple, l'anion nitroformiate a beaucoup de difficulté à migrer dans les MEA standards utilisées et de longues heures de rinçage et d'électrodialyse avec des solutions de chlorure de sodium n'ont pas suffit à éliminer complètement les anions nitroformiate (facilement identifiables à leur couleur jaune). En effet, les anions chlorure étant plus petits, ils migrent plus facilement et contournent, au lieu de les déloger, les autres anions plus volumineux. Un raisonnement similaire est applicable aux cations.

Par conséquent, pour préparer quelques grammes d'un sel comportant des ions à haute valeur ajoutée, dont les sels de baryum ou d'argent sont solubles ou isolables sans trop de risque, il est préférable d'utiliser des méthodes de préparation classiques qui s'appuient sur la précipitation de l'un des deux produits. L'électrodialyse reste cependant la méthode de choix pour la préparation de quantités plus importantes, pour peu qu'il existe des membranes adaptées aux espèces d'intérêt.

Chapitre 3

Évaluation de la sensibilité

Au cours de la synthèse d'un composé énergétique, il est important de connaître la sensibilité des produits intermédiaires, en plus de celle du composé cible. En fonction du type de sensibilité et de son niveau, il conviendra de prendre des précautions adaptées, voire d'abandonner la synthèse si les manipulations deviennent trop risquées. De plus, quand la sensibilité du produit final est trop élevée, toute application pratique — civile ou militaire — est exclue. En effet, même associé à d'autres additifs (plastifiant par exemple), il est peu probable que la sensibilité de la formulation correspondante, qui dépend de celle de ses constituants, atteigne un niveau acceptable.

Les sensibilités au choc, à la friction et à la chaleur sont souvent les premières évaluées pendant la synthèse. Pour le choc et la friction, les dispositifs dédiés et leur utilisation selon les normes françaises sont décrits dans ce chapitre. Pour la chaleur, il s'agit généralement d'une mesure en calorimétrie différentielle à balayage pour identifier la température de décomposition. Une autre forme de mesure de sensibilité à la chaleur, plutôt destinée au produit final qu'à des intermédiaires, consiste à simuler le vieillissement de manière accélérée à l'aide d'une étuve afin d'estimer la stabilité sur une longue période de stockage (*shelf-life*). La sensibilité à une décharge électrostatique est quant à elle très dépendante des conditions expérimentales, comme la géométrie de l'électrode, la mise en forme de l'échantillon, l'hygrométrie de la salle de mesure, etc. Cela implique que les mesures de différents groupes de recherche sont très difficilement comparables si les conditions opératoires ne sont pas rigoureusement identiques. En plus de ces difficultés en terme de reproductibilité, le dispositif de mesure est au moins aussi onéreux que celui pour l'impact et la friction réunis et par conséquent, il ne sera pas utilisé dans ce travail. Pour finir, l'évaluation de la sensibilité au choc généré par une autre charge explosive (détonation), plutôt réservée au produit final, est impensable dans les locaux universitaires qu'occupe le LHCEP.

3.1 Épreuves BAM

En France, en particulier au CRB et dans les autres centres qui en dépendent, les procédures en vigueur concernant la caractérisation de la sensibilité des matériaux énergétiques suivent les recommandations des normes NF T70-500 [34] pour l'impact et NF T70-503 [35] pour la friction. Cependant, les dispositifs installés au LHCEP (fournis par OZM Research [36]) sont différents de ceux utilisés dans ces

normes (fournis par Reichel & Partner [37]), ce qui implique certaines modifications dans les procédures, surtout pour l'appareil à friction qui utilise des valeurs de force discrètes et non continues comme le test d'impact (voir en annexe). De tels aménagements sont parfaitement légitimes, puisque le LHCEP n'a pas vocation à fournir des résultats accrédités pour de tels tests à l'instar du CRB, mais plutôt des indications sur la sensibilité des composés manipulés aux personnes concernées, c'est-à-dire les membres du laboratoire, les partenaires industriels et éventuellement les centres d'analyse extérieurs. Les principales modifications résident dans le nombre de mesures et l'expression simplifiée des résultats.

Au CRB, sont considérés comme très sensibles les matériaux réagissant à moins de 3 J à l'impact et à moins de 50 N au frottement. Le caractère insensible correspond à l'absence de réaction au maximum des épreuves, soit 50 J et 350 N. Tous les matériaux réagissant pour des valeurs intermédiaires sont considérés comme sensibles.

3.1.1 Friction

Après mise sous tension et avant toute utilisation, il faut vérifier que le chariot porte-plaquette fasse bien un seul va-et-vient entre les deux repères noirs gravés sur l'appareil, séparés de 10 mm. Si besoin, la position est ajustée au moyen de la molette située sur l'arbre du moteur pas-à-pas. Il faut aussi s'assurer que le bras de charge est équilibré : muni d'un crayon de porcelaine et en l'absence du crochet porte-masse, en ajustant le contrepoids de manière à ce que le bras puisse se maintenir à l'horizontale. Les échantillons solides sont tamisés à 0,5 mm, ce qui implique de broyer au mortier — avec précaution — les éventuels cristaux.

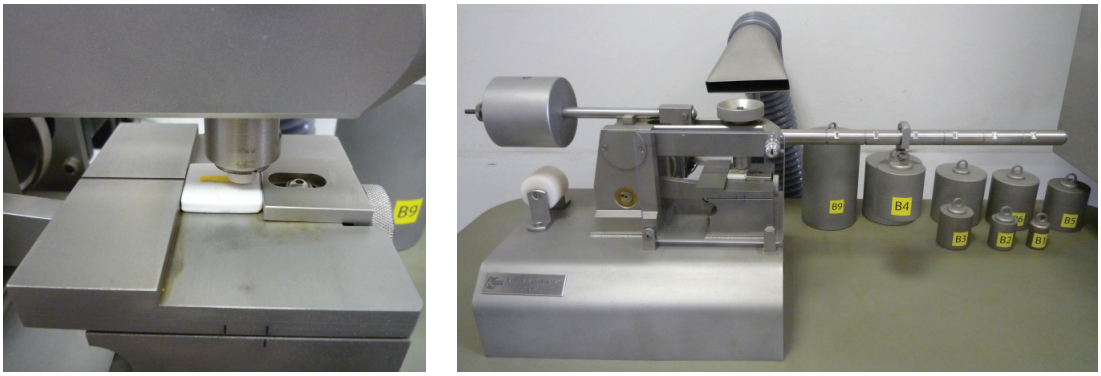


Figure 3.1 : Chariot porte-plaquette avec échantillon (à gauche) et vue générale de l'appareil prêt pour le test (à droite).

À l'aide d'un calibre adapté, une bande de 15 mm^3 d'échantillon est déposée sur une plaquette de porcelaine striée, perpendiculairement aux stries, dans le sens de déplacement du chariot. Un crayon de porcelaine est fixé au bras de charge puis laissé reposer sur l'extrémité de la bande d'échantillon (voir figure 3.1). Le mouvement de

va-et-vient est déclenché et le test est considéré comme positif si une décomposition apparente (changement de couleur et odeur, fumée et odeur), des crépitements, une inflammation ou une explosion sont observés. Dans le cas contraire, le test est négatif. Après trois utilisations par face pour les plaquettes et une par extrémité pour les crayons, les dispositifs de porcelaine usagés sont rincés avec un solvant adéquat (l'eau dans ce travail) et éliminés en tant que déchets solides.

La conduite d'une épreuve débute par des essais préliminaires qui permettent d'orienter vers des séries d'essais à force constante, 8 N pour les matériaux très sensibles et 360 N pour les matériaux insensibles, ou des essais selon la méthode de Bruceton pour des sensibilités intermédiaires. Dans le cas des essais à énergie constante, le résultat est exprimé comme un pourcentage de réactions positives au niveau de force utilisé. La méthode Bruceton, dite aussi méthode *up and down*, permet d'obtenir la valeur de force (ISF) pour laquelle la probabilité d'obtenir un résultat positif est de 50 %. Elle consiste à effectuer un essai au niveau d'énergie immédiatement inférieur après un résultat positif et au niveau immédiatement supérieur dans le cas contraire. L'épreuve débute lorsque deux essais successifs donnent des résultats différents. L'épreuve se termine après l'obtention d'un nombre pair d'essais, n'ayant qu'un niveau d'écart entre le premier et le dernier et s'échelonnant sur quatre à sept niveaux, bornes comprises. Le résultat du dernier essai doit être positif si son niveau est supérieur au niveau du premier essai pris en compte et négatif s'il est inférieur.

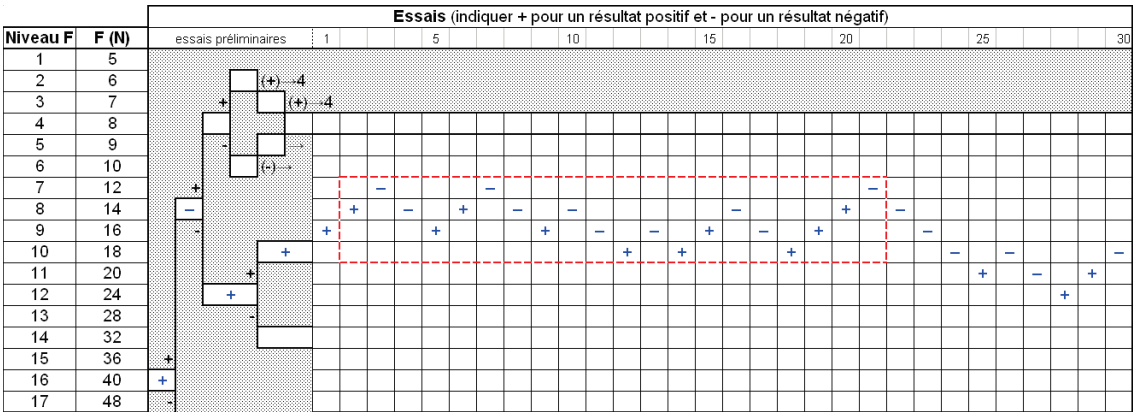


Figure 3.2 : Extrait de la fiche d'épreuve de sensibilité à la friction du 5-nitrotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium.

La figure 3.2 illustre la méthode Bruceton pour le 5-nitrotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium. Le cadre en pointillés rouges délimite les vingt essais retenus, répartis sur quatre niveaux de force, le premier et le dernier essai respectant les règles précitées. L'indice de sensibilité à la friction (ISF) correspond à la moyenne des N essais selon l'équation 3.1 où n_k est le nombre de résultats obtenus — positifs comme négatifs — sur chacun des niveaux de force F_k, soit 15 N dans le cas présent comme l'indique l'équation 3.2.

$$\mathrm{ISF} = \frac{1}{N} \sum_{k} \left(n_k \times F_k \right) \tag{3.1}$$

$$\mathrm{ISF}_{\mathrm{nitroTZ}} = \frac{3 \times 12 + 7 \times 14 + 7 \times 16 + 3 \times 18}{3 + 7 + 7 + 3} = 15\,\mathrm{N} \tag{3.2}$$

3.1.2 Impact

L'appareil doit être dégraissé (à l'éthanol) avant chaque utilisation, en particulier l'enclume, le dispositif de centrage et les embouts des masses, dont le serrage est à vérifier. Après s'être assuré que les masses coulissent librement le long des glissières, il convient d'ajuster la règle graduée servant à mesurer la hauteur de chute. Pour ce faire, un ensemble vide de galets cylindriques maintenus par une bague est installé sur l'enclume au moyen du dispositif de centrage et le repère rouge de la masse de travail posée dessus est aligné avec la graduation zéro de la règle. D'autre part, une quantité adéquate de bagues et de galets est dégraissée et laissée sécher sur papier absorbant. Les échantillons solides sont tamisés à 1 mm, après broyage si nécessaire.



FIGURE 3.3 : Échantillon en place sur l'enclume (à gauche) et vue générale de l'appareil prêt pour le test (à droite).

Une prise d'essais de 15 mg d'échantillon est placée entre deux galets, maintenus par une bague, et ajustés sur l'enclume au moyen du dispositif de centrage (voir figure 3.3). La masse de travail choisie est placée à la hauteur désirée à l'aide du système d'ancrage et de largage. À l'aide de la commande pneumatique de largage à distance, la masse est libérée et chute sur l'enclume. Un résultat est considéré comme positif en cas de bruit d'explosion, de flamme ou de décomposition apparente, c'est-à-dire un changement de couleur de l'échantillon accompagné d'une odeur, de fumée et d'odeur ou de traces sur les galets et/ou la bague. Il est parfois nécessaire d'ouvrir les dispositifs à l'aide d'une presse pour le vérifier. Si aucune de ces réactions n'est observée, l'essai est considéré comme négatif. Les dispositifs usagés sont rincés avec un solvant adéquat et éliminés en tant que déchets solides. Une fois les épreuves terminées, l'appareil est nettoyé, graissé (WD-40) et le serrage des éléments des masses est vérifié.

La conduite d'une épreuve débute par des essais préliminaires qui permettent d'orienter vers des séries d'essais à énergie constante, 1 J pour les matériaux très sensibles et 50 J pour les matériaux insensibles, ou des essais selon la méthode de Bruceton pour des sensibilités intermédiaires. Les essais à énergie constante conduisent à un pourcentage de réactions positives au niveau d'énergie utilisé tandis que la méthode Bruceton renseigne sur la valeur d'énergie (ISI) pour laquelle la probabilité d'obtenir un résultat positif est de 50 %. L'indice de sensibilité à l'impact (ISI) se calcule comme l'ISF selon l'équation 3.3, à la différence qu'il s'agit de niveaux d'énergie E_k et non plus de niveaux de force F_k.

$$\mathrm{ISI} = \frac{1}{N} \sum_k \Big(n_k \times E_k \Big) \tag{3.3}$$

3.2 Structures cristallines et sensibilité mécanique

La sensibilité des composés énergétiques peut être corrélée avec la cohésion plus ou moins forte des constituants de la maille cristalline via un réseau de liaisons hydrogènes (LH) plus ou moins dense. De ce fait, plus les composés présentent de donneurs d'hydrogène — groupements amino et hydroxy principalement — et plus le réseau de LH sera important, conférant ainsi plus de stabilité à l'édifice cristallin. Ainsi, la présence d'eau dans la maille, formant des LH supplémentaires, tend à amoindrir la sensibilité des composés énergétiques, par rapport à leur forme anhydre.

Pour chacun des sels préparés, une appréciation qualitative de la cohésion de l'édifice cristallin — et donc de sa sensibilité aux agressions mécaniques — est faite sur la base du réseau de LH les plus fortes. Cependant, la liaison hydrogène est une interaction complexe et sa définition est loin d'être triviale. Par conséquent, les LH générées automatiquement à partir des données d'affinage contenues dans les fichiers *CIF* (section intitulée *selected hydrogen bonds*), ont été examinées selon les dernières recommandations IUPAC [38–40]. Enfin, les motifs les plus caractéristiques (*graph sets*) du réseau de LH sont décrits selon les conventions en vigueur [41].

Bien que tous les sels de 2,2-diméthyltriazanium de ce travail cristallisent sous forme anhydre, ils présentent des sensibilités à l'impact et à la friction très différentes. Le

5,5'-azo*bis*tétrazolate (1 J et 12,5 N) et le 5-nitrotétrazolate (1 J et 15 N) sont très sensibles, comparables à la nitroglycérine (0,5 J) et à l'azoture de plomb (10 N) en ce qui concerne le seuil de réaction ; la violence de cette dernière est cependant bien moindre pour les sels de 2,2-diméthyltriazanium. L'azoture de 2,2-diméthyltriazanium est moins sensible que les deux sels précédents à l'impact (12,1 J) et ne réagit pas à la friction (plus de 360 N). Le 5-aminotétrazolate est quant à lui totalement insensible à l'impact (plus de 50 J) comme à la friction. Dans la suite, ces sels sont décrits par ordre de sensibilité croissante.

3.2.1 5-aminotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium

Parmi les composés étudiés, tous les anions sont accepteurs de LH, mais seul le 5-aminotétrazolate possède en plus un groupement amino, donneur de LH. L'examen de la structure révèle que les anions et les cations se présentent tête-bêche d'une couche à l'autre, ce qui leur permet de former un réseau dense de LH via les fonctions amine, non seulement dans un même plan — à l'instar d'autres explosifs insensibles, comme le FOX-7 et l'ONTA par exemple, mais également entre les différentes couches. La plupart des motifs constituant ce réseau sont des interactions dimériques et « en chaîne ». La figure 3.6 présente des motifs plus caractéristiques[1], comme $R_2^2(7)$ et $R_1^2(3)$, entre un cation et un anion, mais également le classique $R_2^2(8)$, entre deux anions. Le motif $R_3^3(9)$, moins courant et plus étendu, implique deux anions et un cation. Il est intéressant de noter que d'autres sels de 5-aminotétrazolate riches en azote sont tout aussi insensibles. C'est par exemple le cas du sel d'hydrazinium [42, 43], de guanidinium [43, 44], d'aminoguanidinium, de guanylguanidinium, de 4-amino-1*H*-1,2,4-triazolium et de 1,5-diamino-4-méthyl-1,2,3,4-tétrazolium [43]. À l'instar du 2,2-diméthyltriazanium, tous ces cations possèdent au moins un groupement amino.

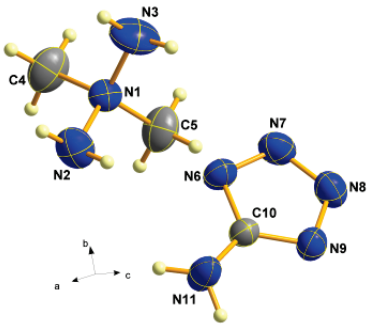


FIGURE 3.4 : Une des deux paires d'ions cristallographiquement indépendantes qui composent l'unité asymétrique du 5-aminotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium.

1. *Graph sets* de type *ring* (R) ; le premier chiffre indique le nombre d'accepteurs de LH, le deuxième chiffre indique le nombre de donneurs de LH (atomes liés de façon covalente à l'atome d'hydrogène mis en jeu) et la valeur entre parenthèses, le nombre d'atomes impliqués.

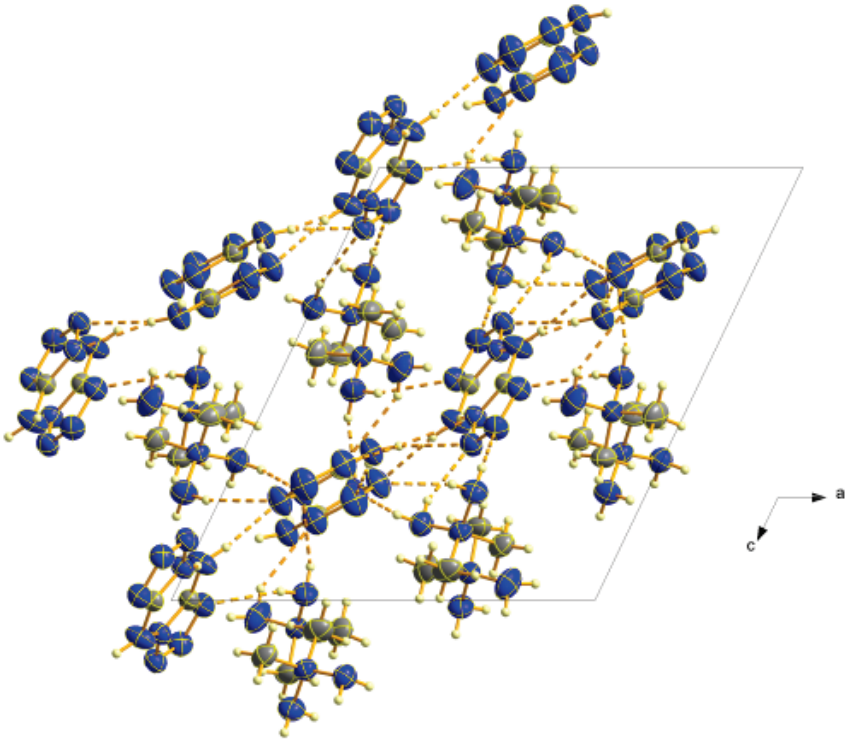


FIGURE 3.5 : Vue des LH (traits discontinus) entre les différentes couches dans le réseau cristallin du 5-aminotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium.

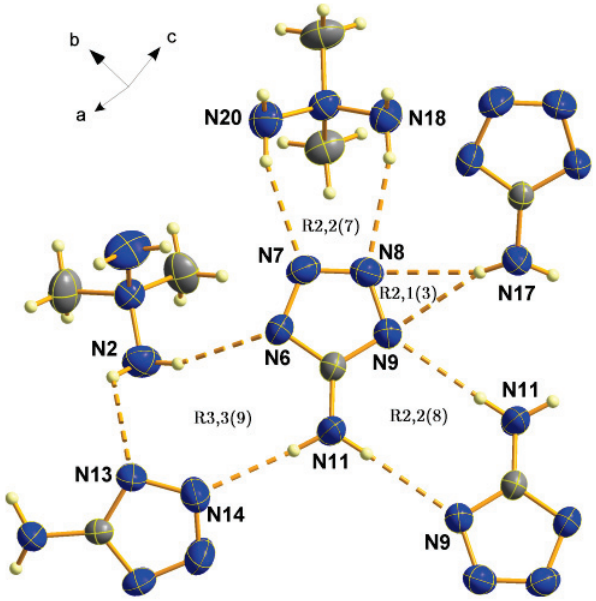


FIGURE 3.6 : Sélection de *graph sets* dans le réseau de LH d'un cristal de 5-aminotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium.

3.2.2 Azoture de 2,2-diméthyltriazanium

Alors que les azotures covalents ou de cations métalliques présentent généralement une grande sensibilité aux agressions mécaniques, celle de l'azoture de 2,2-diméthyltriazanium est plus modérée. Cette tendance se retrouve également avec l'azoture de méthylguanazinium [45], encore moins sensible. Dans le cas présent, le réseau de LH, organisé de manière hautement symétrique selon les motifs $R_2^2(4)$, $R_2^2(6)$ et $R_2^1(6)$, est très dense à l'intérieur d'un même plan, en partie grâce à la petite taille de l'anion azoture. Cependant, contrairement au 5-aminotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium, aucune LH ne relie les différents plans, là où les groupements méthyle et les anions azoture sont en vis-à-vis, ce qui conduit à une moindre cohésion de l'ensemble par rapport au sel précédent. Ces observations — réseau dense de LH suivant deux dimensions mais uniquement des interactions électrostatiques dans la troisième, sont cohérentes avec la sensibilité de l'azoture de 2,2-diméthyltriazanium, pouvant être considérée comme modérée.

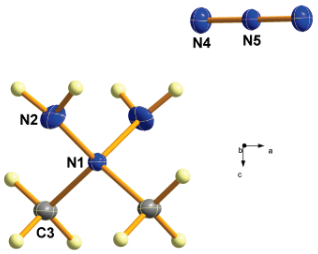


FIGURE 3.7 : Unité asymétrique de l'azoture de 2,2-diméthyltriazanium.

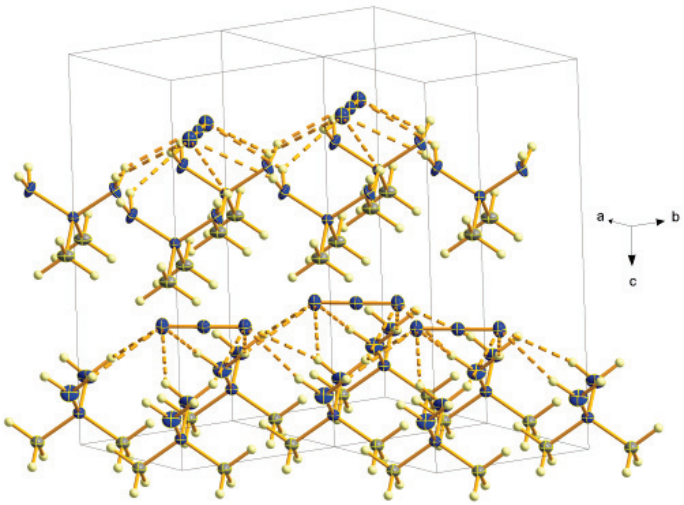


FIGURE 3.8 : Vue des LH (traits discontinus) entre les différentes couches dans le réseau cristallin de l'azoture de 2,2-diméthyltriazanium.

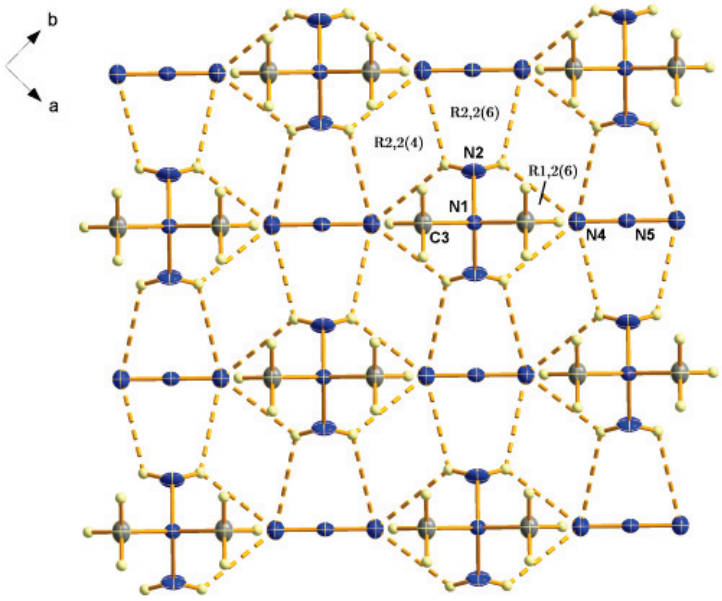


FIGURE 3.9 : Sélection de *graph sets* dans le réseau de LH d'un cristal d'azoture de 2,2-diméthyltriazanium.

3.2.3 5-nitrotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium

L'anion 5-nitrotétrazolate est structurellement très proche de l'anion 5-aminotétrazolate, mais à la différence du groupement amino de ce dernier, le groupement nitro n'interagit pas par liaison hydrogène, pas même en tant qu'accepteur. Par conséquent, l'effet principal de ce groupement relativement volumineux est une gêne stérique, conduisant à l'espacement des ions les uns par rapport aux autres, ce qui induit une moindre densité du réseau de LH. Ce dernier est constitué du motif $R_2^2(7)$, également présent dans la structure du 5-aminotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium, ainsi que d'interactions en chaîne.

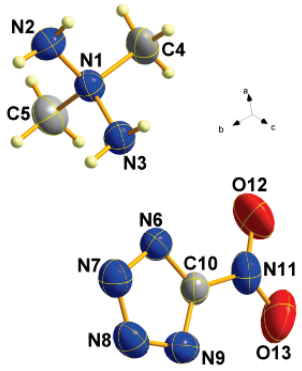


FIGURE 3.10 : Unité asymétrique du 5-nitrotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium.

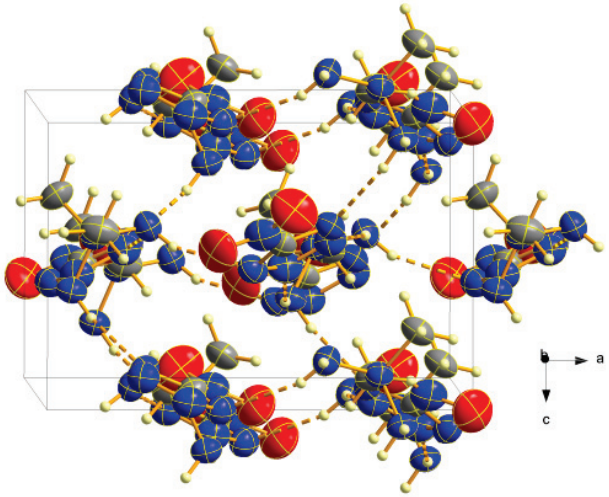


FIGURE 3.11 : Vues des LH (traits discontinus) dans le réseau cristallin du 5-nitrotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium.

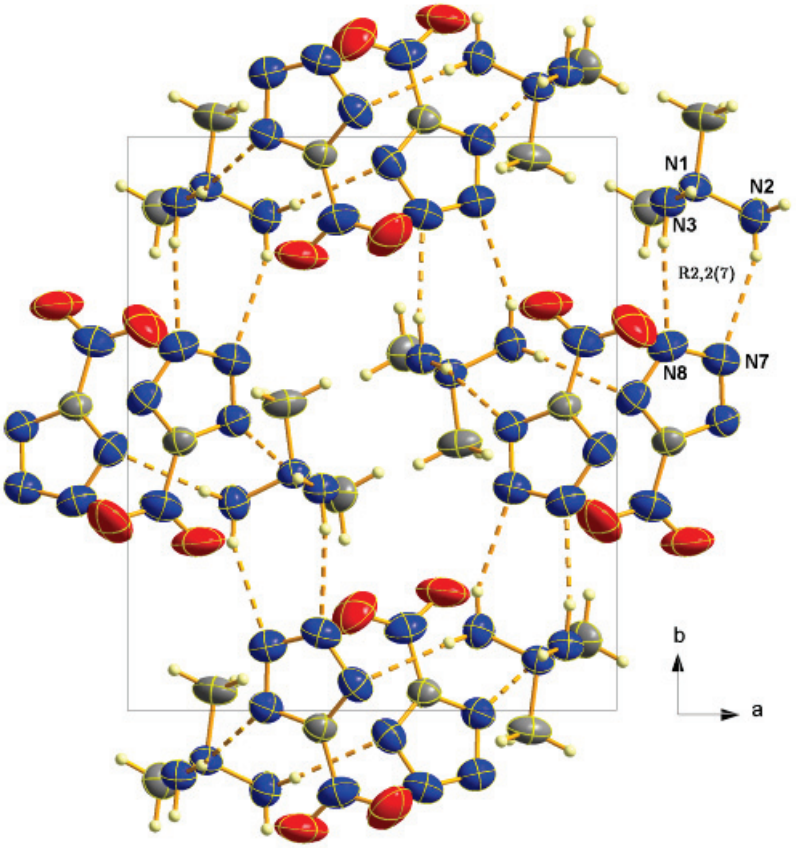


FIGURE 3.12 : Sélection de *graph sets* dans le réseau de LH d'un cristal de 5-nitrotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium.

Dans les sels de 2,2-diméthyltriazanium, le caractère énergétique est essentiellement porté par l'anion. Or dans le cas du 5-nitrotétrazolate, ce dernier n'est pas suffisamment stabilisé par des LH, en particulier au niveau du groupement nitro, ce qui conduit à une grande sensibilité, à l'instar des sels alcalins de ce même anion.

3.2.4 5,5'-azo*bis*tétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium

Le réseau de LH du 5,5'-azo*bis*tétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium, formé de motifs $R_4^4(10)$, assure la cohésion entre les plans d'anions et les plans de cations. Toutefois, les anions d'une même couche ne sont pas reliés entre eux, contrairement au 5-aminotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium. De plus, à l'instar du 5-nitrotétrazolate via son groupement nitro et contrairement à l'azoture, l'anion 5,5'-azo*bis*tétrazolate est volumineux, ce qui réduit le nombre de LH par unité de volume. Tout cela explique la sensibilité du 5,5'-azo*bis*tétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium, bien supérieure à celle d'autres sels anhydres comportant ce même anion ; c'est par exemple le cas du 5,5'-azo*bis*tétrazolate de 1,4-diméthyl-5-aminotétrazolium, de 1,5-diamino-4-méthyltétrazolium et de 3,4,5-triamino-1,2,4-triazolium [46, 47].

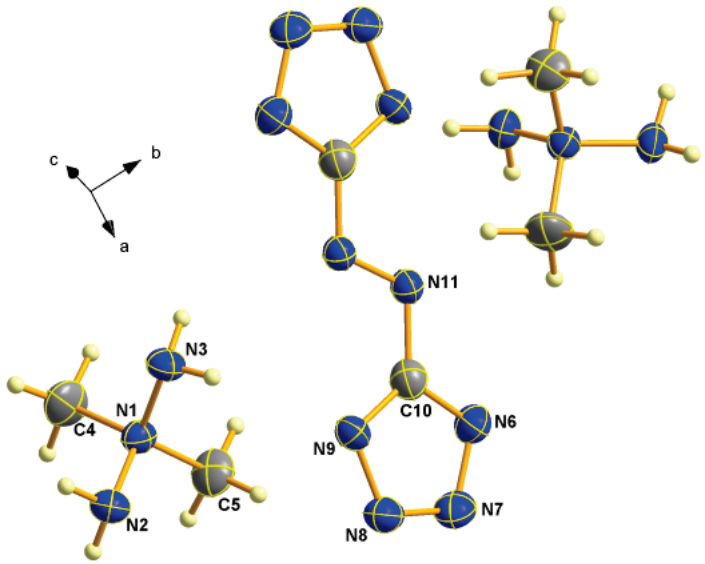


FIGURE 3.13 : Unité de formule du 5,5'-azo*bis*tétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium, générée par symétrie à partir de son unité asymétrique.

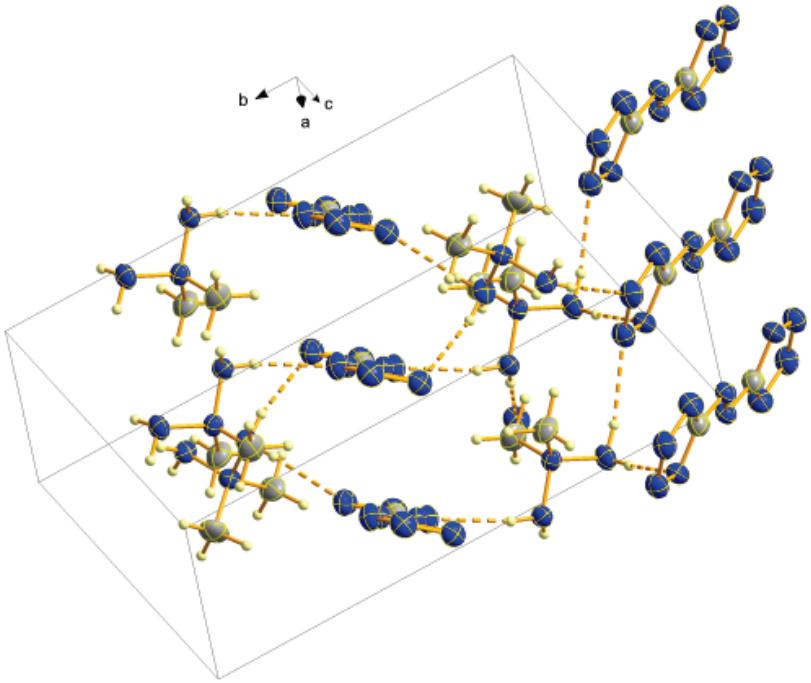


FIGURE 3.14 : Vue des LH entre les différentes couches dans le réseau cristallin du 5,5'-azo*bis*tétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium.

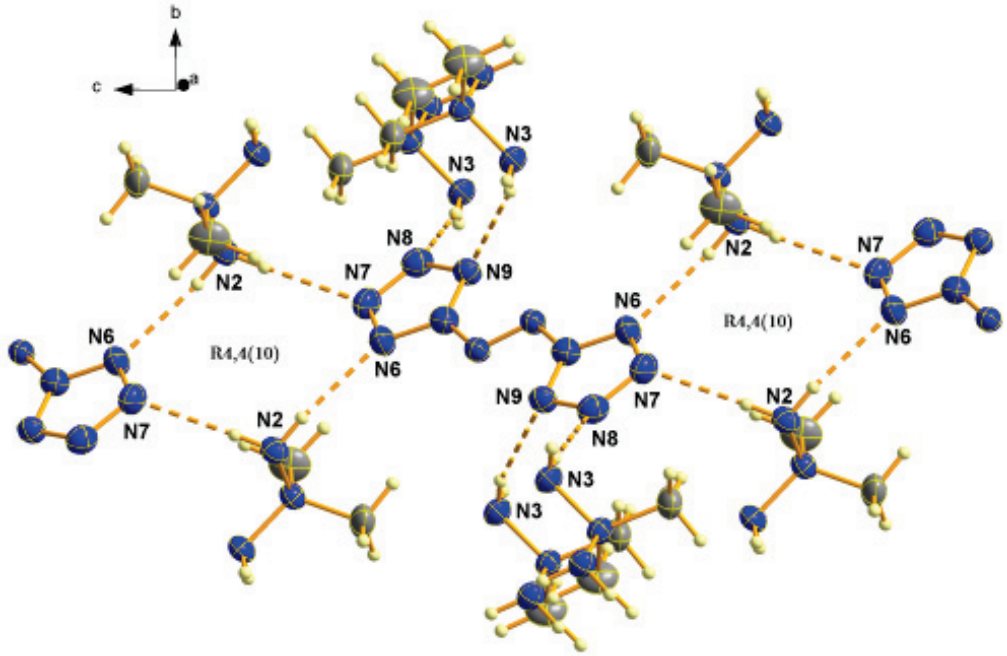


FIGURE 3.15 : Sélection de *graph sets* dans le réseau de LH d'un cristal de 5,5'-azo*bis*-tétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium.

3.2.5 Conclusion

L'examen des structures cristallines des sels de 2,2-diméthyltriazanium préparés a permis de mettre en évidence une bonne corrélation entre l'arrangement du réseau de LH et la sensibilité du composé considéré aux agressions mécaniques (choc et friction). Plus précisément, les sels les moins sensibles sont ceux pour lesquels le motif énergétique, c'est-à-dire l'anion, est le plus impliqué dans le réseau de LH, à l'instar de composés neutres insensibles (FOX-7, ONTA). D'autre part, une forte enthalpie de formation, c'est-à-dire un potentiel énergétique élevé, constitue un élément déstabilisant supplémentaire de nature à favoriser la sensibilité.

Chapitre 4

Détermination expérimentale des enthalpies de formation

L'estimation des performances d'un composé énergétique nécessite de connaître son enthalpie de formation. Cette dernière n'est pas mesurée directement, mais elle peut être calculée à partir de l'enthalpie de combustion du composé d'intérêt, dont la détermination expérimentale fait l'objet de ce chapitre.

4.1 Terminologie [48]

La calorimétrie est la science de la mesure des quantités de chaleur et les instruments utilisés pour effectuer ces mesures sont qualifiés de calorimètres. En particulier, les calorimètres de combustion en bombe statique à oxygène sont les instruments standards pour mesurer les grandeurs calorifiques d'échantillons combustibles, liquides ou solides. La grandeur calorifique en question correspond à l'énergie interne de combustion d'un échantillon, notée ΔU_c. Elle peut être définie au sens large par le nombre d'unités de chaleur libérée par unité de masse d'un échantillon, lorsque celui-ci est brûlé en présence de dioxygène dans un conteneur à volume constant.

L'énergie calorifique mesurée en bombe calorimétrique est généralement exprimée en joules (J), unité dérivée du système international (SI), ou en calories (cal). La calorie est une unité antérieure au système international, dont il existe plusieurs définitions [49]. Dans ce contexte, il s'agit de « petite calorie », qui équivaut environ à l'énergie calorifique nécessaire pour augmenter la température d'un gramme d'eau d'un degré Celsius. Les données du calorimètre et de l'acide benzoïque fournis par la société Parr® utilisent la définition de la calorie des tables de vapeurs internationales de 1956 ($\mathrm{cal_{IT}}$), valant 4,1868 J [50]. Le WebBook de Chimie NIST [51], qui référence bon nombre de grandeurs thermodynamiques expérimentales, utilise la calorie thermochimique ($\mathrm{cal_{th}}$), valant 4,184 J [50, 52]. En pratique la calorie reste très utilisée par les industriels, en particulier dans le domaine des matériaux énergétiques ; cependant, il a été décidé d'utiliser le joule pour les calculs de ce travail, conformément aux recommandations du système international. Dans les cas où la définition de la calorie n'était pas précisée, c'est le facteur de conversion correspondant à la calorie thermochimique qui a été appliqué.

Par ailleurs, il convient de rappeler que selon les conventions en thermochimie, la libération d'énergie lors d'un processus exothermique — une réaction de combustion par exemple — est quantifiée par une grandeur négative. À l'inverse, si le système reçoit de l'énergie, le processus est endothermique — réaction de fusion par exemple — et la variation d'énergie est positive.

4.2 Description du calorimètre [48]

4.2.1 Généralités

Les énergies de combustion déterminées dans une bombe calorimétrique à oxygène ne sont pas mesurées directement de manière absolue. La chaleur dégagée par la combustion de l'échantillon d'intérêt est comparée avec la chaleur issue de la combustion d'une quantité similaire de substance étalon, dont l'enthalpie de combustion est connue avec précision. Ces mesures sont obtenues en brûlant un échantillon représentatif du composé à caractériser sous haute pression de dioxygène dans un conteneur en métal solide, désigné sous le terme de « bombe ». L'énergie libérée lors de la combustion est absorbée par le calorimètre et la variation de température est enregistrée. La chaleur de combustion de l'échantillon est ensuite calculée en multipliant la valeur de l'élévation de température par un équivalent énergétique déterminé auparavant avec la substance étalon. Des corrections sont ensuite nécessaires pour ajuster ces valeurs, pouvant être faussées par des échanges de chaleur à l'intérieur du calorimètre et des réactions secondaires typiques du processus de combustion en bombe.
Tout calorimètre avec bombe à oxygène requiert quatre constituants essentiels :

- la bombe calorimétrique, dans laquelle l'échantillon brûle ;
- le seau, contenant une quantité d'eau connue dans laquelle est placée la bombe ainsi qu'un mécanisme d'agitation ;
- la sonde de température, qui mesure les variations de température de l'eau contenue dans le seau ;
- l'enceinte isolante, qui protège le seau de toute variation de température parasite au cours de la combustion.

4.2.2 La bombe calorimétrique

La bombe calorimétrique est constituée d'un métal épais et solide. Elle est équipée de valves pour la remplir de dioxygène sous pression et pour libérer les gaz résiduels en fin de mesure. Elle comporte également des électrodes conduisant un courant d'allumage au fil fusible. Étant donné qu'au cours de la combustion, la pression peut atteindre 1 500 psi (103 bar), la plupart des bombes à oxygène sont prévues pour supporter des pressions d'au moins 3 000 psi (207 bar).

Dans l'environnement particulier de la bombe calorimétrique, sous haute pression de dioxygène et en présence d'eau, l'azote est oxydé en acide nitrique, le soufre est oxydé en acide sulfurique et le chlore est converti en un mélange de dichlore et d'acide

chlorhydrique. Ces acides se combinent avec le dioxygène en excès à haute température pour former une vapeur corrosive qui endommagerait profondément des métaux ordinaires, ce qui implique que la bombe doit être constituée de matériaux résistants à ces produits. La bombe utilisée dans ce travail de thèse est en acier inoxydable stabilisé par du niobium [1] ($_{41}$Nb).

4.2.3 Le seau

Le seau est prévu pour accueillir la bombe totalement immergée dans l'eau, ainsi qu'une sonde de température et un agitateur mécanique permettant d'atteindre rapidement un équilibre thermique. Les seaux sont généralement polis afin de minimiser l'absorption et l'émission de chaleur radiante.

4.2.4 La sonde de température

Des mesures de température précises sont essentielles en calorimétrie. Quel que soit le système utilisé, il doit faire preuve d'une excellente répétabilité et d'une excellente résolution, de 0,001 °C ou supérieure comme spécifié dans les méthodes d'analyse les plus standards. Il faut noter qu'une haute précision sur des mesures uniques n'est pas indispensable puisqu'il s'agit de variations de température, pas de valeurs absolues. La sonde de température électronique qui équipe le calorimètre du laboratoire a une résolution de 0,0001 °C et une précision absolue de 0,1 °C.

4.2.5 L'enceinte et les types de calorimètres

La bombe et le seau sont contenus dans l'enceinte du calorimètre, qui fait office de bouclier thermique, contrôlant tout transfert de chaleur entre le seau et l'extérieur. L'enceinte minimise les effets de l'énergie radiante et des changements de température dans la pièce où se trouve le calorimètre, mais peut ne pas éliminer complètement toute perte de chaleur. Il est donc nécessaire de disposer d'un moyen d'établir précisément la quantité de chaleur transférée au cours d'un test ou de contrôler le transfert de sorte qu'il soit uniforme d'un test à l'autre.

Différents types d'enceintes sont utilisées dans les calorimètres avec bombe à oxygène. Le plus simple — et le moins précis — étant une enceinte non contrôlée, bénéficiant simplement d'un revêtement isolant. Pour une meilleure précision, la température de l'enceinte doit être contrôlée de près. Cela requiert une enceinte remplie d'eau équipée d'un moyen d'en ajuster la température, que ce soit par le biais d'un élément chauffant immergé ou par injection d'eau chaude et d'eau froide. Avec une enceinte contrôlée en température, le calorimètre peut être utilisé en mode adiabatique ou isopéribole. Dans un système adiabatique, la température de l'enceinte est continuellement ajustée au cours d'un test pour la maintenir à tout moment égale à

1. L'ancienne appellation « colombium » est encore utilisée.

celle du seau. Ainsi, en maintenant une différence de température nulle entre l'enceinte et le seau, il n'y a aucun transfert de chaleur entre ces deux éléments, ce qui implique que les calculs et corrections requises pour le système non contrôlé et le système isopéribole ne sont pas nécessaires. Cependant, avec l'introduction de calorimètres comportant des contrôleurs à base de microprocesseurs, le mode isopéribole est devenu une option très attractive. Dans ce type de système, la température de l'enceinte est contrôlée et maintenue constante tout au long de la mesure pendant que la température du seau augmente. Une correction doit ensuite être appliquée pour prendre en compte la perte de chaleur résultant de la différence de température changeante entre le seau et l'enceinte. Auparavant, cette méthode était réservée pour des recherches de haute précision étant donné que les mesures et calculs de température en faisaient une solution moins pratique que la méthode adiabatique. Mais avec un contrôleur comportant un microprocesseur qui surveille automatiquement la température et applique les corrections requises, cette limitation n'a plus lieu d'être. Les calorimètres équipés d'enceintes à température constante et de capacités de calculs isopériboles automatiques offrent une excellente précision et des temps d'analyse plus courts, sans nécessiter les longues opérations de chauffage et de refroidissement de l'enceinte associées au mode adiabatique.

4.3 Calibration du calorimètre [48, 53–55]

Avant de pouvoir mesurer la chaleur de combustion d'un échantillon inconnu en bombe calorimétrique, il faut d'abord déterminer l'équivalent énergétique — ou capacité calorifique — du calorimètre. Cette valeur représente la somme des capacités calorifiques des constituants du calorimètre, en particulier de la bombe, du seau et de l'eau qu'il contient. Cela correspond à l'énergie requise pour augmenter la température du calorimètre d'un degré Celsius. Étant donné que les quantités de métal utilisées dans le seau et la bombe sont difficiles à déterminer et varient au cours de l'utilisation (usure), les équivalents énergétiques sont déterminés expérimentalement à intervalles réguliers en brûlant un échantillon d'une substance étalon dont la chaleur de combustion est connue dans la littérature, dans des conditions contrôlées et reproductibles. En calorimétrie de combustion, c'est l'acide benzoïque qui est presque exclusivement utilisé comme référence ; en effet, il brûle complètement dans le dioxygène, n'est pas hygroscopique et est commercialement disponible sous une forme très pure.

La quantité de chaleur produite par le composé de référence est déterminée en multipliant sa chaleur de combustion ($\Delta U_{c,w}(\text{benz}) = -6318\,\text{cal}_{\text{IT}}/\text{g}$ soit $-26454\,\text{J/g}$ pour l'acide benzoïque) par la masse m_{benz} brûlée (en g). Il faut également appliquer des corrections (E_{fuse} et E_{acid}) qui seront détaillées dans la section suivante. L'équivalent énergétique *EE* (en J/°C) s'obtient en divisant la quantité de chaleur dégagée par l'augmentation de température — corrigée — $\Delta\theta_{\text{corr}}$ (en °C) au cours de la mesure selon l'équation 4.1.

$$EE = \frac{-\Delta U_{c,w}(\text{benz}) \times m_{\text{benz}} + E_{\text{fuse}} + E_{\text{acid}}}{\Delta\theta_{\text{corr}}} \tag{4.1}$$

Il faut garder à l'esprit que l'équivalent énergétique d'un calorimètre dépend des conditions opératoires, qui doivent être reproduites lors de la mesure d'échantillons inconnus. Il est évident qu'une différence d'un gramme d'eau dans le calorimètre modifiera la valeur du résultat d'une calorie par degré Celsius. Moins évidents mais tout aussi importants : les changements résultant de différentes bombes ou seaux de masses différentes, de différences de température ambiante, de différents thermomètres ou encore de différents expérimentateurs.

4.4 Corrections calorimétriques [48, 53–55]

L'élévation de température au cours d'un essai n'est pas seulement le fruit de la combustion de l'échantillon, mais également d'autres contributions secondaires. Ces dernières doivent être systématiquement quantifiées et soustraites afin d'obtenir l'énergie interne de combustion de l'échantillon d'intérêt. Dans la suite, il ne sera question que de la combustion d'échantillons comportant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et/ou de l'azote. En effet, pour d'autres hétéroatomes comme le soufre ou des halogènes, il est indispensable d'effectuer les mesures de chaleur de combustion dans une bombe rotative [56], et non statique comme dans ce travail.

4.4.1 Mise à feu

La combustion de l'échantillon contenu dans la bombe est déclenchée par la combustion de tout ou partie d'un fil fusible. Ce dernier est calibré et la chaleur E_{fil} (en J) qu'il dégage en brûlant peut être calculée, à partir de son énergie interne massique de combustion $\Delta U_{c,w}(\text{fil})$ (en J/g) et de la masse de fil fusible consommée (en g), selon l'équation 4.2. Il faut savoir que certains auteurs utilisent en plus une mèche de coton, de masse et de chaleur de combustion connues, comme intermédiaire entre le fil fusible et l'échantillon. Dans ce cas, il faut également soustraire l'énergie dégagée par la combustion de cette mèche de coton.

$$E_{\text{fil}} = \Delta U_{c,w}(\text{fil}) \times \Big(m(\text{fil})_{\text{initiale}} - m(\text{fil})_{\text{finale}}\Big) \tag{4.2}$$

L'énergie d'allumage E_{ign} (en J), provenant de la décharge d'un condensateur de capacité C (en F), sert à brûler le fil fusible. Elle peut être déterminée à l'aide de l'équation 4.3, en mesurant la tension initiale U_i (en V) aux bornes du condensateur chargé et la tension U_f (en V) résiduelle après la mise à feu.

$$E_{\text{ign}} = \frac{C}{2}\Big(U_i^2 - U_f^2\Big) \tag{4.3}$$

Dans sa configuration d'origine, le calorimètre utilisé ne renseigne pas sur la tension aux bornes du condensateur. Afin d'estimer une valeur moyenne de E_{ign}, l'appareil a

été ouvert et un multimètre a été connecté au condensateur de 81 mF pour quelques essais. Pour chacun d'eux, les valeurs de U_i et U_f étaient très similaires (environ 31,2 V et 22,8 V respectivement), alors que la portion de fil fusible brûlée était plus variable, sans que cela ne semble influencer la valeur de E_{ign}. Il paraît donc raisonnable d'utiliser la valeur d'énergie d'allumage moyenne correspondante (18 J) pour toutes les autres mesures de ce travail.

L'énergie d'allumage est apportée au système, c'est donc un processus endothermique, qui doit être retranché de l'énergie dégagée par la combustion du fil fusible, afin d'obtenir l'énergie de mise à feu réelle E_{fuse} (en J), selon l'équation 4.4.

$$E_{\text{fuse}} = E_{\text{fil}} + E_{\text{ign}} \qquad \text{avec } E_{\text{fil}} < 0 \text{ et } E_{\text{ign}} > 0 \tag{4.4}$$

4.4.2 Élévation de température

Dans un calorimètre isopéribole, des échanges thermiques ont lieu entre l'enceinte thermostatée, dont la température est maintenue constante, et l'eau du seau, dont la température augmente au cours de la mesure. L'énergie apportée par l'agitateur mécanique, servant à homogénéiser l'eau du seau, doit être prise en compte également. Il est donc nécessaire de déterminer l'accroissement de température corrigé ($\Delta\theta_{\text{corr}}$), qui ne correspond qu'à la chaleur dégagée par la réaction de combustion. Il existe deux méthodes pour déterminer $\Delta\theta_{\text{corr}}$: celle de Dickinson et celle de Regnault-Pfaundler [49]. Des travaux récents ont utilisé la méthode de Regnault-Pfaundler, qualifiée de moins fastidieuse à mettre en œuvre que la méthode de Dickinson [54, 55]. Cependant, le manuel du calorimètre 6200 [53] précise que l'appareil fournit directement une valeur d'élévation de température corrigée, prenant en compte les échanges de chaleur au cours des mesures. Par conséquent et pour plus de facilité, les méthodes précitées ne seront pas mises en œuvre et c'est la valeur lue sur le calorimètre qui sera utilisée, à l'instar des protocoles expérimentaux en vigueur au CRB (équipé d'un calorimètre identique).

4.4.3 Réactions secondaires

La combustion dans une bombe se produit à haute température et sous haute pression d'oxygène, rendant possible des réactions qui n'ont pas lieu en conditions atmosphériques normales. Ces réactions secondaires sont exothermiques et contribuent de manière non négligeable à l'élévation de température mesurée. Pour les composés $C_aH_bO_c$ et $C_aH_bO_cN_d$, la seule réaction secondaire à considérer met en jeu l'azote moléculaire. Ce dernier est issu, d'une part, de l'air ambiant piégé dans la bombe lors de sa fermeture, et d'autre part, de la décomposition d'échantillons azotés. Il est oxydé dans des proportions variables et ces oxydes d'azote se combinent ensuite avec l'eau contenue dans la bombe pour former une solution d'acide nitrique. La réaction 4.5 présente le bilan de la combustion en bombe.

$$\mathrm{C}_a\mathrm{H}_b\mathrm{O}_c\mathrm{N}_d\,(\mathrm{s}) \;+\; \left(\frac{4a+b-2c+5y}{4}\right)\mathrm{O}_2\,(\mathrm{g}) \longrightarrow\; a\,\mathrm{CO}_2\,(\mathrm{g}) \;+\; y\left[\mathrm{HNO}_3\left(\left(\frac{b-y}{2y}\right)\mathrm{H}_2\mathrm{O}\right)\right](\mathrm{l}) \;+\; \left(\frac{d-y}{2}\right)\mathrm{N}_2\,(\mathrm{g}) \tag{4.5}$$

Des auteurs ont reporté que la valeur de y est telle que $y/d \approx 0{,}15$ [56]. Toutefois, la valeur exacte doit être déterminée par dosage de l'acide nitrique présent dans les eaux de lavage de la bombe, à l'aide d'une solution standard d'hydroxyde de sodium (à 0,1 mol/L en général), afin de calculer l'énergie E_{acid} libérée par la réaction 4.6.

$$\left(\frac{y}{2}\right)\mathrm{N}_2\,(\mathrm{g}) \;+\; \left(\frac{5y}{4}\right)\mathrm{O}_2\,(\mathrm{g}) \;+\; \left(\frac{b}{2}\right)\mathrm{H}_2\mathrm{O}\,(\mathrm{l}) \longrightarrow\; y\left[\mathrm{HNO}_3\left(\left(\frac{b-y}{2y}\right)\mathrm{H}_2\mathrm{O}\right)\right](\mathrm{l}) \tag{4.6}$$

L'équation 4.8 permet de calculer E_{acid} (en J), à partir du volume $V(\mathrm{NaOH})$ (en L) de solution titrante versée de concentration [NaOH] (en mol/L) et de l'énergie $\Delta U(\mathrm{HNO_3\,(aq)})$ (en J/mol) nécessaire à l'obtention d'une solution aqueuse d'acide nitrique selon la réaction 4.7. En ce qui concerne cette dernière valeur, le manuel du calorimètre indique $-14{,}1\,\mathrm{kcal_{IT}/mol}$ (environ $-59\,\mathrm{kJ/mol}$) [53], identique à la valeur de $-59\,\mathrm{kJ/mol}$ [49] calculée à partir de la chaleur de combustion certifiée par le National Bureau of Standards pour un échantillon standard d'acide benzoïque. Pour cette dernière valeur, les auteurs indiquent qu'elle ne doit être utilisée que lors de la calibration avec de l'acide benzoïque. La valeur de $-60\,\mathrm{kJ/mol}$ [57] n'a pas été retenue car elle se rapporte à une réaction de formation de l'acide nitrique à 30 °C. La valeur $-57{,}7\,\mathrm{kJ/mol}$ [58], plus récente, est très proche de $-57{,}8\,\mathrm{kJ/mol}$ [49], retenue dans ce travail car applicable à des températures proches de l'ambiante et par ailleurs identique à celle utilisée au CRB ($-13{,}82\,\mathrm{cal_{th}/mol}$). Pour plus de simplicité et parce que la plupart des laboratoires de synthèse procèdent ainsi, cette valeur de $-57{,}8\,\mathrm{kJ/mol}$ sera utilisée à la fois lors de la calibration avec l'acide benzoïque et lors des mesures d'échantillons.

$$\left(\frac{1}{2}\right)\mathrm{N}_2\,(\mathrm{g}) \;+\; \left(\frac{5}{4}\right)\mathrm{O}_2\,(\mathrm{g}) \;+\; \left(\frac{1}{2}\right)\mathrm{H}_2\mathrm{O}\,(\mathrm{l}) \longrightarrow\; \mathrm{HNO}_3\,(\mathrm{aq}) \tag{4.7}$$

$$E_{\mathrm{acid}} = \Delta U\Big(\mathrm{HNO_3}\,(aq)\Big) \times V(\mathrm{NaOH}) \times [\mathrm{NaOH}] \tag{4.8}$$

4.4.4 Auxiliaire de combustion

Certains échantillons ne brûlent pas complètement dans la bombe et laissent derrière eux des quantités variables de suie ; c'est le cas des composés riches en azote, dont ceux décrits dans ce travail. Il est alors impossible de calculer l'énergie de combustion puisque la réaction correspondante et sa stœchiométrie ne sont pas connues. Afin de promouvoir une combustion complète, il est alors nécessaire d'introduire un auxiliaire

de combustion avec l'échantillon à analyser. L'élévation de température mesurée est donc due en partie à la combustion de l'additif, dont il faut soustraire la contribution E_{aux} (en J), calculée selon l'équation 4.9 à partir de l'énergie interne massique de combustion de l'auxiliaire $\Delta U_{c,w}(\text{aux})$ (en J/g) et de la masse d'auxiliaire introduite m_{aux} (en g).

$$E_{\text{aux}} = \Delta U_{c,w}(\text{aux}) \times m_{\text{aux}} \tag{4.9}$$

La solution la plus pratique est d'utiliser l'acide benzoïque ayant servi à calibrer le calorimètre comme auxiliaire, car $\Delta U_{c,w}(\text{aux})$ est alors connue précisément. Le composé d'intérêt et l'auxiliaire, tous deux sous forme pulvérulente, sont mélangés et pressés sous forme de pastille, dont la masse totale est d'environ 1 g, à l'instar des pastilles d'acide benzoïque utilisées lors de la calibration. Cependant, l'emploi de l'acide benzoïque ($\text{pK}_\text{a} = 4{,}2$) n'est pas toujours possible, car il réagit avec l'anion 5-aminotétrazolate ($\text{pK}_\text{a} = 6{,}0$ pour l'acide conjugué, c'est-à-dire le 5-amino-1H-tétrazole) et partiellement avec l'anion azoture ($\text{pK}_\text{a}(\text{HN}_3) = 4{,}6$). Un autre auxiliaire de combustion très utilisé est l'huile de paraffine, dont l'énergie de combustion $\Delta U_{c,w}(\text{oil})$ a été mesurée et vaut $-(45960{,}8 \pm 48{,}8)$ J/g. Par ailleurs, si le produit d'intérêt est soluble dans l'huile, ce qui n'est pas le cas des sels étudiés, il faut prendre en compte la chaleur de dissolution correspondante afin de corriger la chaleur de combustion mesurée. L'avantage de la mise en forme en pastille est que le composé dont la combustion est incomplète est dispersé sous forme de petits grains dans un auxiliaire qui brûle complètement. Les particules de produit brûlent alors plus facilement que lorsqu'elles sont recouvertes d'huile, car la surface de contact avec l'auxiliaire est bien plus importante. En outre, une pastille brûle de manière plus uniforme qu'un tas de poudre, qui risque en plus d'être dispersé hors du creuset lors de la phase de remplissage d'oxygène.

4.4.5 Réduction à l'état standard

Dans l'état standard, la pression est de 1 bar (anciennement 1 atm soit 1,01325 bar), les espèces gazeuses sont des gaz parfaits et les espèces condensées sont pures dans leur phase. Il n'y a pas de température standard, mais quand rien n'est précisé, elle est généralement choisie égale à 298,15 K (25 °C). Lors de la réaction de combustion d'un échantillon en bombe calorimétrique, la pression est supérieure à 1 bar et les phases ne sont pas pures. En effet, dans l'état initial, les phases liquides contiennent des gaz dissous ; c'est aussi le cas dans l'état final, qui comporte en plus de l'acide nitrique en solution et de la vapeur d'eau dans la phase gaz. Afin de pouvoir comparer les résultats provenant de différents systèmes et expérimentateurs, il est nécessaire de se rapporter à un même état de référence. Pour ce faire, l'énergie interne de combustion ΔU_c, obtenue après application des corrections précédentes, doit être rapportée à sa valeur correspondante ΔU_c^0 dans l'état standard. Les calculs permettant d'effectuer cette opération ont d'abord été publiés par Washburn pour les composés $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c$ [59] puis la méthode a été étendue aux composés $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$ par Prosen [49, 60].

Le calcul de la correction à appliquer pour se rapporter à l'état standard étant fastidieux, Washburn a proposé l'équation simplifiée 4.10, applicable aux composés $C_aH_bO_c$ [59]. Les seuls paramètres sont les indices a, b et c de la formule brute, la pression initiale P_{ini} (en atm) et l'énergie interne molaire dégagée ΔU_c (en kcal_{15}/mol) [2] après déduction des corrections précitées.

$$\%\text{correction} = \frac{0{,}3a \times P_{\text{ini}}}{\Delta U_c}\left(1 - \frac{1{,}1(b-2c)}{4a} + \frac{2}{P_{\text{ini}}}\right) \tag{4.10}$$

Pour l'acide benzoïque, cette correction est d'environ 0,08 % soit 21,5 J/g. D'après son auteur, la formule approchée 4.10 permet d'obtenir des pourcentages de correction précis à 15 %. Dans l'exemple de l'acide benzoïque précédent, la correction maximale serait alors de 0,09 % soit 24,8 J/g.

Dans le cas de composés azotés, il se forme une quantité plus importante d'acide nitrique, d'une concentration pouvant excéder 3 mol/L. Or la valeur de −57,8 kJ/mol couramment utilisée correspond à une concentration de 0,1 mol/L. D'autres effets relatifs à la formation de plus grandes quantités d'acide nitrique doivent également être pris en compte, comme la solubilité et l'enthalpie de dissolution du dioxyde de carbone dans les solutions d'acide nitrique ainsi que la probabilité qu'il se forme de l'acide nitreux (HNO_2), ce qui complique la procédure. Par conséquent, et sachant que la valeur de la correction d'état standard est généralement faible, la plupart des laboratoires de synthèse, dont le CRB, font l'approximation $\Delta U_c = \Delta U_c^0$. Au vu de la dispersion des mesures expérimentales, dont l'amplitude excède largement la valeur de la correction d'état standard, cette approximation sera également appliquée ici.

4.5 Énergie interne standard de combustion

$$\begin{aligned} C_aH_bO_cN_d\,(\text{s}) \;+\; \left(\frac{4a+b-2c}{4}\right) O_2\,(\text{g}) \\ \longrightarrow \quad a\;CO_2\,(\text{g}) \;+\; \left(\frac{b}{2}\right) H_2O\,(\text{l}) \;+\; \left(\frac{d}{2}\right) N_2\,(\text{g}) \end{aligned} \tag{4.11}$$

L'énergie interne massique standard de combustion de l'échantillon $\Delta U_{c,w}^0$(éch) (en J/g) correspondant à la réaction 4.11 se calcule à l'aide de l'équation 4.12, à partir des grandeurs décrites précédemment et de la masse d'échantillon $m_{\text{éch}}$ (en g). L'énergie interne molaire standard de combustion ΔU_c^0(éch) (en J/mol) est obtenue par la relation 4.13, en faisant intervenir la masse molaire M(éch) (en g/mol) de l'échantillon.

$$\Delta U_{c,w}^0(\text{éch}) = \frac{-EE \times \Delta\theta_{\text{corr}} - E_{\text{fuse}} - E_{\text{acid}} - E_{\text{aux}}}{m_{\text{éch}}} \tag{4.12}$$

$$\Delta U_c^0(\text{éch}) = \Delta U_{c,w}^0(\text{éch}) \times M(\text{éch}) \tag{4.13}$$

2. $1\,\text{cal}_{15} \approx 4{,}1855\,\text{J}$.

4.6 Enthalpie standard de formation

La variation d'enthalpie molaire dans les conditions standard ΔH_c^0 (en J/mol) lors de la réaction de combustion 4.11 se calcule à l'aide de l'équation 4.14, sachant que les enthalpies standard de formation du diazote et du dioxygène sont nulles par définition. Par ailleurs, les enthalpies molaires standard de formation de CO_2 (g) et de H_2O (l), issues de la littérature [61], valent respectivement $-393{,}52\,\mathrm{kJ/mol}$ et $-285{,}83\,\mathrm{kJ/mol}$.

$$\Delta H_c^0 = a \times \Delta H_f^0\Big(\mathrm{CO_2\,(g)}\Big) + \left(\frac{b}{2}\right) \times \Delta H_f^0\Big(\mathrm{H_2O\,(l)}\Big) - \Delta H_f^0\Big(\mathrm{C}_a\mathrm{H}_b\mathrm{O}_c\mathrm{N}_d\,\mathrm{(s)}\Big) \quad (4.14)$$

Pour toute réaction bien définie, la variation d'enthalpie ΔH et la variation d'énergie interne ΔU sont liées par la variation de volume et de pression entre l'état initial et l'état final, selon la relation 4.15. Sachant que les phases condensées sont très peu compressibles et en considérant que les espèces gazeuses sont des gaz parfaits, le terme PV peut s'exprimer en fonction de la variation du nombre de moles de gaz Δn, de la température T (en K) et de la constante des gaz parfaits[3] R, selon l'équation 4.16. En ce qui concerne la réaction de combustion 4.11, considérée comme idéale et isotherme, la valeur de Δn est explicitée dans l'équation 4.17.

$$\Delta H^0 = \Delta U^0 + \Delta(P \times V) \quad (4.15)$$

$$\Delta(P \times V) = R \times T \times \Delta n \quad (4.16)$$

$$\Delta n = n\Big(\mathrm{CO_2\,(g)}\Big) + n\Big(\mathrm{N_2\,(g)}\Big) - n\Big(\mathrm{O_2\,(g)}\Big) = \frac{2d - b + 2c}{4} \quad (4.17)$$

Ainsi, l'enthalpie molaire standard de formation du composé d'intérêt s'obtient à l'aide de l'équation 4.18, résultant de la combinaison des équations précédentes.

$$\Delta H_f^0\Big(\mathrm{C}_a\mathrm{H}_b\mathrm{O}_c\mathrm{N}_d\,\mathrm{(s)}\Big) = a \times \Delta H_f^0\Big(\mathrm{CO_2\,(g)}\Big) + \left(\frac{b}{2}\right) \times \Delta H_f^0\Big(\mathrm{H_2O\,(l)}\Big) - \Delta U_c^0 - R \times T \times \Delta n \quad (4.18)$$

4.7 En pratique

4.7.1 Mise en œuvre

Avant toute mesure de chaleur de combustion, l'enceinte thermostatée du calorimètre doit être stabilisée à sa température de consigne. Cette régulation peut prendre entre une demi-heure et une heure suivant la température ambiante, jusqu'à ce que la température de l'enceinte se maintienne à $30 \pm 0{,}5\,^\circ\mathrm{C}$. Afin de commencer les mesures le plus tôt possible, la pompe et le chauffage peuvent être mis en route la veille.

3. $R \approx 8{,}314\,\mathrm{J/K/mol}$ est le produit de la constante de Boltzmann k_B (environ $1{,}381 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J/K}$) par le nombre d'Avogadro N_A (environ $6{,}022 \cdot 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$).

D'autre part, les éléments constitutifs de la bombe doivent être rincés puis séchés de la même manière après chaque test. Cela sert à humidifier les joints et à laisser la bombe avec la même quantité d'eau résiduelle pour tous les essais.

Le premier test de la journée est conduit avec une pastille d'acide benzoïque, afin de vérifier si la calibration du calorimètre est toujours valable. L'énergie interne de combustion $\Delta U_{c,w}$ obtenue doit se situer à $\pm 0{,}2\,\%$ de la valeur annoncée pour l'acide benzoïque, soit $-(26454 \pm 53)\,\mathrm{J/g}$. Dans le cas contraire, il faut effectuer un deuxième essai. Si ce second résultat est également en dehors de la zone acceptable, le calorimètre doit être recalibré. Pour ce faire, il faut effectuer dix mesures consécutives avec l'acide benzoïque afin de calculer un nouvel équivalent énergétique. Les dix valeurs de $\Delta U_{c,w}$ obtenues doivent également respecter la tolérance de $0{,}2\,\%$.

Si le calorimètre ne nécessite pas de nouvelle calibration, l'échantillon à mesurer et, au besoin, l'auxiliaire de combustion, sont pesés à 0,1 mg près et placés dans le creuset, maintenu par une des électrodes. En général, il est recommandé de presser les substances pulvérulentes sous forme de pastilles, afin de promouvoir une combustion plus homogène et moins violente. Lorsque l'huile de paraffine doit être utilisée, la combustion est plus complète si les échantillons pulvérulents y sont placés en suspension plutôt que sous forme d'une pastille de composé pur recouverte d'huile. Les deux électrodes sont ensuite reliées par 10 cm de fil fusible (préalablement pesé), arrangé de telle sorte qu'il soit juste au-dessus de l'échantillon, sans toucher les parois du creuset (voir figure 4.1).

Il est d'usage d'introduire 1 g d'eau dans le fond de la bombe afin de s'assurer que tout l'acide nitrique formé soit bien en solution. Cependant, il n'en a pas été ainsi lors de la calibration ainsi que lors des premières mesures de ce travail, conduites sans ajout d'eau. Par souci d'homogénéité, toutes les autres mesures de ce travail ont été réalisées « à sec ». Ce choix est parfaitement légitime, car des essais avec 1 g d'eau ont donné des résultats identiques aux tests à sec, l'eau formée lors de la combustion des atomes d'hydrogène étant suffisante pour solubiliser l'acide nitrique. Toutefois, l'ajout d'eau permet de se rapprocher d'une concentration finale en acide nitrique proche de 0,1 mol/L, correspondant à la valeur de $\Delta U\left(\mathrm{HNO_3}\,(aq)\right)$ utilisée ($-57{,}8\,\mathrm{kJ/mol}$).

La bombe est ensuite refermée à la main, sans forcer sur le filetage, et la vanne de purge peut alors être fermée. Enfin, le connecteur du circuit d'oxygène est mis en place, le temps de remplir la bombe de 30 bar d'oxygène pur (voir figure 4.1).

Le seau sec est rempli de 2 kg d'eau permutée, à 0,1 g près. La température de cette eau doit être comprise entre 20 et 25 °C afin d'assurer une bonne reproductibilité des mesures. Le seau est ensuite placé dans le calorimètre, où il repose sur les ergots prévus à cet effet. La bombe peut alors être placée dans le seau à l'aide d'une poignée amovible, en procédant avec précaution afin de ne pas perturber l'échantillon. Dès que la bombe est immergée à mi-hauteur, les connecteurs d'allumage y sont fixés, puis la bombe est déposée sur le fond du seau (voir figure 4.2). Si aucune bulle indiquant l'existence d'une fuite n'est visible, la poignée est retirée et les éventuelles gouttes d'eau sont remises dans le seau pour ne pas en altérer la masse.

Le couvercle du calorimètre est refermé et l'expérience est démarrée via le panneau de contrôle. Le système gère alors automatiquement tous les aspects de la mesure, de



FIGURE 4.1 : De gauche à droite et de haut en bas : poignée amovible et fil fusible à côté de la bombe en préparation, gros plan sur le fusible et le creuset contenant l'échantillon et l'huile, bombe fermée et connecteur d'oxygène en place pour le remplissage.

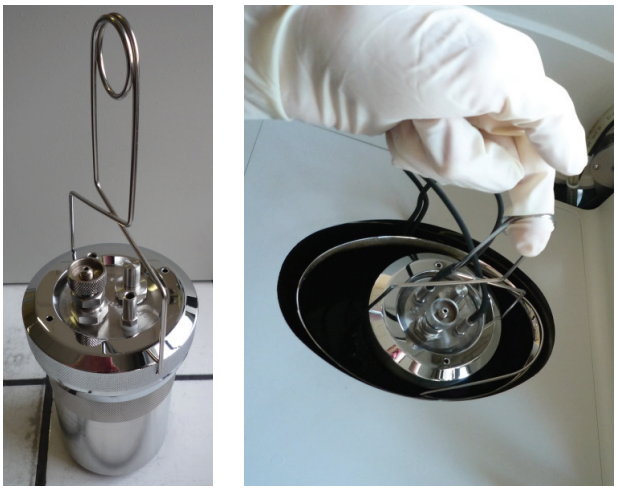


FIGURE 4.2 : Poignée amovible fixée sur la bombe (à gauche) et mise en place de la bombe dans le seau après avoir fixé les connecteurs d'allumage (à droite).

la période initiale de stabilisation à l'allumage en passant par la détection d'éventuels dysfonctionnements.

Quand le calorimètre indique la fin du test, la bombe est retirée du seau avec la pince adéquate et le seau est vidé puis essuyé. La pression contenue dans la bombe est alors libérée en ouvrant doucement la vanne de purge, de manière à ce que le retour à pression atmosphérique dure plus d'une minute, afin que la phase liquide contenue dans la bombe ne soit pas entraînée avec les gaz. La bombe peut ensuite être ouverte, et l'intérieur examiné afin de vérifier la présence de suie indiquant une combustion incomplète. Dans un tel cas, le test doit être rejeté. Sinon, l'intérieur de la bombe est rincé à l'eau permutée et les eaux de rinçage (150–200 mL) sont collectées afin de doser l'acide nitrique par une solution d'hydroxyde de sodium. Les morceaux de fil fusible encore intacts sont collectés et pesés afin de déterminer la correction correspondante. L'intérieur de la bombe est ensuite séché avec du papier essuie-tout pour le test suivant. En général, chaque test dure entre trente et quarante-cinq minutes, préparation et nettoyage compris.

4.7.2 Exemple de calcul

La méthode de calcul est illustrée ci-après sur l'exemple d'une mesure effectuée avec 101,5 mg de 5-aminotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium ($C_3H_{12}N_8$; 160,18 g/mol) et 596,4 mg d'huile de paraffine. L'élévation de température reportée par le calorimètre est de 2,9584 °C, la masse de fil fusible (chaleur de combustion : 1400 $\mathrm{cal_{IT}/g}$) ayant effectivement brûlé est de 12,2 mg et le volume de solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L nécessaire au dosage de l'acide nitrique des eaux de lavage est de 11,15 mL. Calcul des corrections calorimétriques :

$$\begin{aligned} E_{\text{fil}} &= \Delta U_{c,w}(\text{fil}) \times m(\text{fil})_{\text{brûlé}} \\ &= -1400 \times 4{,}1868 \times 12{,}2 \cdot 10^{-3} \\ &\approx -71{,}5\,\text{J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{ign}} &= \frac{C}{2}\left(U_i^2 - U_f^2\right) \\ &= \frac{0{,}081}{2} \times \left(31{,}2^2 - 22{,}8^2\right) \\ &\approx 18{,}4\,\text{J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{fuse}} &= E_{\text{fil}} + E_{\text{ign}} \\ &= -71{,}5 + 18{,}4 \\ &= -53{,}1\,\text{J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{acid}} &= \Delta U\left(\mathrm{HNO_3}\,(aq)\right) \times V(\text{NaOH}) \times [\text{NaOH}] \\ &= -57800 \times 11{,}15 \cdot 10^{-3} \times 0{,}1 \\ &\approx -64{,}4\,\text{J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{aux}} &= \Delta U_{c,w}(\text{aux}) \times m_{\text{aux}} \\ &= -45960{,}8 \times 596{,}4 \cdot 10^{-3} \\ &\approx -27411\,\text{J} \end{aligned}$$

Calcul de l'énergie interne standard de combustion :

$$\begin{aligned} \Delta U^0_{c,w} \approx \Delta U_{c,w} &= \frac{-EE \times \Delta\theta_{\text{corr}} - E_{\text{fuse}} - E_{\text{acid}} - E_{\text{aux}}}{m_{\text{éch}}} \\ &= \frac{-9998{,}5 \times 2{,}9584 - (-53{,}1) - (-64{,}4) - (-27411)}{101{,}5 \cdot 10^{-3}} \\ &\approx -20208\,\text{J/g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta U^0_c &= \Delta U^0_{c,w} \times M \\ &= -20208 \times 160{,}18 \\ &\approx -3236{,}9 \cdot 10^3\,\text{J/mol} \end{aligned}$$

Calcul de l'enthalpie standard de combustion :

$$\begin{aligned} \Delta H^0_c &= \Delta U^0_c + R \times T \times \frac{2d - b + 2c}{4} \\ &= -3236{,}9 \cdot 10^3 + 8{,}314 \times 298{,}15 \times \frac{2 \times 8 - 12 + 2 \times 0}{4} \\ &\approx -3234{,}4 \cdot 10^3\,\text{J/mol} \end{aligned}$$

Calcul de l'enthalpie standard de formation :

$$\begin{aligned} \Delta H^0_f &= a \times \Delta H^0_f\big(\text{CO}_2\,(\text{g})\big) + \left(\frac{b}{2}\right) \times \Delta H^0_f\big(\text{H}_2\text{O}\,(\text{l})\big) - \Delta H^0_c \\ &= 3 \times \left(-393{,}52 \cdot 10^3\right) + \frac{12}{2} \times \left(-285{,}83 \cdot 10^3\right) - \left(-3234{,}4 \cdot 10^3\right) \\ &\approx 338{,}9 \cdot 10^3\,\text{J/mol} \end{aligned}$$

Pour une question de présentation, le résultat de chaque étape de calcul a été arrondi à une valeur appropriée en fonction de l'ordre de grandeur considéré. En pratique, il est déconseillé de procéder ainsi ; mieux vaut utiliser un tableur pour conserver tous les chiffres et n'arrondir que le résultat final. Après avoir effectué ce calcul sur plusieurs mesures, la grandeur moyenne est exprimée avec son incertitude, prise comme le double de l'écart-type σ dans ce travail (méthode « avec biais », selon l'équation 4.19).

$$\sigma = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - \left(\sum x\right)^2}{n(n-1)}} \tag{4.19}$$

Chapitre 5

Modélisation

La synthèse de nouveaux composés, en particulier énergétiques, est un processus long, coûteux, dangereux et générateur de déchets. C'est pourquoi il est souhaitable de ne l'entreprendre que si le composé cible présente réellement des propriétés intéressantes. Cette évaluation *a priori* est devenue de plus en plus nécessaire — voire indispensable — pour des raisons économiques, et en même temps de plus en plus abordable avec le développement de la chimie théorique, des moyens informatiques et de logiciels dédiés. Il faut cependant garder à l'esprit que ce genre de prédictions repose sur l'utilisation de modèles, c'est-à-dire de descriptions simplifiées de la réalité, et d'approximations dont la valeur dépend du niveau de théorie utilisé et de son adéquation avec le problème à traiter. À cet égard, il est important de définir la précision que l'on peut attendre d'un modèle, sachant que pour des calculs d'énergies, une erreur de moins de 1 kcal/mol est suffisante pour décrire les interactions de VAN DER WAALS, qui sont les plus faibles des interactions généralement considérées en chimie.

En ce qui concerne la performance, celle d'un explosif peut être évaluée grâce à ses paramètres de détonation (vitesse et pression), et celle d'un ergol par son impulsion spécifique. L'énergie libérée au cours du processus de décomposition ou de combustion est un des paramètres clés permettant de déterminer ces propriétés, et peut être estimée si l'on connaît l'enthalpie de formation (ΔH_f) du composé. En 1998, une étude a estimé que sur les plus de dix millions de composés connus, des valeurs expérimentales n'étaient disponibles que pour moins de 0,1 % d'entre eux [1], ce qui a encouragé le développement de techniques permettant de les estimer par le calcul. Cela va de méthodes totalement empiriques (contribution de groupes) à *ab initio*, en passant par des techniques semi-empiriques ou relevant de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les méthodes empiriques et semi-empiriques, bien que peu exigeantes en ressources informatiques et permettant souvent d'obtenir de bons résultats, nécessitent un important travail de paramétrisation et ne sont généralement pas optimisées pour des composés atypiques — métastables — comme les matériaux énergétiques. En outre, si les résultats sont satisfaisants pour des composés semblables à ceux utilisés pour la paramétrisation (bonne interpolation), il le sont généralement beaucoup moins pour des composés assez différents (mauvaise extrapolation), or c'est justement cette dernière catégorie qu'il est intéressant d'explorer. D'autre part, l'utilisation de méthodes *ab initio* et DFT pour calculer ΔH_f n'a cessé de croître ces dix dernières années,

1. Cet ordre de grandeur est très certainement toujours d'actualité.

grâce aux avancées de la méthodologie, à l'amélioration des logiciels et surtout grâce à l'évolution de la technologie. Ce chapitre décrit l'utilisation de ces deux derniers types de méthodes et leur application aux composés synthétisés au laboratoire.

Ce travail s'adresse plutôt à des chimistes de synthèse qu'à des théoriciens. Par conséquent, ce chapitre a été construit comme un guide pratique à partir d'ouvrages relativement accessibles aux non-théoriciens [62–67]. Ainsi, les différents concepts et méthodes sont présentés de manière qualitative, avec le minimum de détails mathématiques nécessaires pour comprendre et utiliser les logiciels de chimie quantique afin de calculer les grandeurs d'intérêt.

5.1 Généralités

Dans ce travail, une fois la méthode de calcul choisie, la première étape consiste à rechercher la géométrie d'équilibre du système (état fondamental). Cette géométrie est un point stationnaire correspondant au minimum global sur l'hypersurface d'énergie potentielle, caractérisé par l'absence de fréquence imaginaire. Un calcul de fréquence n'a de valeur qu'au niveau d'un point stationnaire et s'il est effectué au même niveau de théorie que l'analyse conformationnelle (optimisation de géométrie). Il convient ensuite de s'assurer qu'il s'agit bien du minimum global et non d'un minimum local (aucune fréquence imaginaire également), simplement en observant de manière critique la structure optimisée (présence de gêne stérique, d'interactions intramoléculaires, etc.) ou à l'aide de méthodes plus systématiques relevant de la dynamique moléculaire (recuit simulé par exemple). Il est ensuite possible d'effectuer un calcul *single point* d'énergie à un niveau de théorie plus élevé que celui utilisé pour l'optimisation. Dans ce cas, il est d'usage d'utiliser la notation suivante : méthode2/base2 // méthode1/base1, qui signifie que le calcul *single point* a été réalisé avec la méthode2 en utilisant la base2 sur une géométrie optimisée avec la méthode1 en utilisant la base1.

5.2 Méthodes de calcul en phase gaz

5.2.1 *Ab initio*

Le terme latin *ab initio* signifie « depuis le début » et désigne les calculs qui dérivent directement de principes théoriques, sans inclure de donnée expérimentale [2]. Il s'agit de calculs de mécanique quantique approchés, puisque la solution exacte n'a jamais été déterminée pour des systèmes possédant plus d'un électron.

Approximation Hartree-Fock

Dans la méthode Hartree-Fock (HF), la fonction d'onde totale, antisymétrique, est approximée par un unique déterminant de Slater. Cela présente l'avantage de

2. Les méthodes *ab initio* utilisent tout de même quelques constantes physiques : la vitesse de la lumière, les masses et charges des électrons et des noyaux ainsi que la constante de Planck.

simplifier le problème, d'où un temps de calcul relativement réduit. Cependant, il faut savoir que les fonctions d'onde ne peuvent généralement pas être exprimées sous la forme d'un seul déterminant. Ainsi, la description de la corrélation entre électrons dans la méthode HF est incorrecte, ce qui conduit à une énergie électronique totale qui n'est pas égale à la solution exacte de l'équation de Schrödinger non relativiste dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer [3]. Par conséquent, la limite HF est toujours supérieure à l'énergie exacte ; Löwdin a appelé la différence *énergie de corrélation* (voir figure 5.1). La méthode HF est variationnelle [4] et les énergies calculées tendent vers la limite HF à mesure que les bases d'orbitales s'améliorent ; pour atteindre cette limite HF, un nombre infini de fonctions de base est requis.

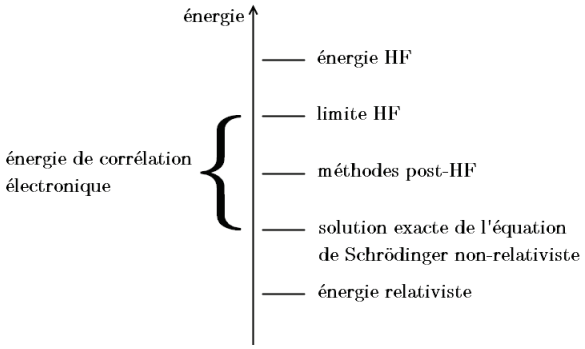


Figure 5.1 : Représentation qualitative de l'énergie de corrélation électronique par rapport à différents niveaux de théorie.

La théorie HF comprend déjà une certaine quantité de corrélation électronique, souvent appelée corrélation de Fermi, qui empêche deux électrons de spin parallèle de se retrouver en un même point de l'espace. L'écueil majeur de la théorie HF est qu'elle néglige la corrélation, dite de Coulomb, entre les électrons de spin opposé due à la répulsion coulombienne. Dans la théorie HF, l'interaction d'un électron avec tous les autres est approximée par l'interaction de cet électron avec un champ moyen généré par les autres électrons. Ce champ est statique et néglige l'influence du mouvement d'un électron sur les autres et vice-versa.

Afin d'améliorer la description du système étudié, les méthodes dites post-HF commencent par un calcul HF qu'elles corrigent ensuite en intégrant la corrélation électronique de Coulomb (voir figure 5.1). Parmi les méthodes post-HF, il existe la théorie de la perturbation de Møller-Plesset (MPn, où n est l'ordre de la correction), l'interaction de configuration (CI), le champ multi-configurationnel autocohérent (MCSCF) et la théorie du cluster couplé (CC). En ce qui concerne les res-

3. Dans cette approximation, le mouvement des électrons est découplé de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons : ils sont alors considérés comme fixes dans l'étude du mouvement des électrons.

4. Cela signifie que les énergies — approchées — calculées sont égales ou supérieures à l'énergie exacte du système considéré.

sources nécessaires, il faut savoir que le temps de calcul pour HF est proportionnel à N^4, où N est le nombre de fonctions de base, alors qu'il est de N^5 pour MP2, de N^6 pour MP3, CISD et CCSD, de N^7 pour MP4, de N^8 pour CISDT et CCSDT. Cela signifie, par exemple, qu'un calcul HF sur un système deux fois plus gros dure seize fois plus longtemps ($2^4 = 16$), et ainsi de suite.

Théorie de la perturbation de Møller-Plesset

La manière la plus répandue d'introduire un certain degré de corrélation électronique est d'utiliser la théorie de la perturbation de Møller-Plesset, à des ordres divers. En particulier, du temps où les méthodes DFT n'étaient pas encore aussi répandues, la méthode MP2 était une des manières les moins coûteuses d'améliorer les calculs HF et était donc une des premières méthodes incluant de la corrélation à être mise en œuvre. Cette méthode peut correctement modéliser une grande variété de systèmes et les géométries MP2 sont en général très précises. Il existe cependant des problèmes pour lesquels la méthode MP2 n'apporte pas de solution satisfaisante. D'une manière générale, plus la structure électronique d'un système est inhabituelle et plus le niveau de théorie nécessaire pour le modéliser correctement est élevé. Des ordres de correction supérieurs sont d'ailleurs utilisables là où MP2 échoue, mais en pratique, seul MP4 est régulièrement utilisé. En effet, MP3 ne suffit généralement pas là où les résultats MP2 sont insatisfaisants et les améliorations sont rarement proportionnelles à l'augmentation du temps de calcul. Par contre, et bien que le coût soit significativement supérieur à MP2, MP4 permet de traiter de nombreux problèmes pour lesquels MP2 est insuffisant. Pour des raisons similaires à MP3 et à cause d'un temps de calcul encore plus important (N^{10}), MP5 est également rarement utilisé.

En outre, il faut savoir que contrairement aux calculs HF, les calculs MPn ne sont pas variationnels et il n'est pas rare qu'ils fournissent des valeurs d'énergie totale plus basses que l'énergie totale exacte. Par contre, les calculs MPn présentent l'avantage d'être *size-consistent*[5]. D'autre part, il arrive que les calculs MPn convergent lentement, en particulier dans des systèmes où les effets de la corrélation sont importants, ce qui correspond à une perturbation importante elle aussi. Or dans la théorie MP, la perturbation est considérée comme faible ; quand cette dernière prend de l'importance, la méthode MP n'est plus aussi fiable.

Afin d'économiser du temps de calcul et de l'espace disque, les calculs MP sont souvent effectués en ne prenant en compte que les électrons de valence dans le calcul de la corrélation électronique ; il est alors question de calcul *frozen core*, noté MPn(FC). Inversement, pour un calcul prenant en compte tous les électrons, la notation MPn(FULL)[6] est utilisée.

5. Soit A et B deux systèmes non-interagissant. Si une théorie pour l'évaluation de l'énergie est *size-consistent*, alors l'énergie du super-système A–B est égal à la somme de l'énergie de A plus l'énergie de B. Dans les études portant sur une grande variété de systèmes, être *size-consistent* est considéré comme plus important qu'être variationnel.

6. Parfois abrévié MPn(FU) ou MPn(F).

Interaction de configuration

Une fonction d'onde en interaction de configuration est construite à partir de la fonction d'onde HF à laquelle s'ajoutent des déterminants, issus de la promotion d'électrons des orbitales occupées vers les orbitales vides. Les calculs CI sont classés par le nombre d'excitations utilisées pour construire chaque déterminant. Si un seul électron a été déplacé pour chaque déterminant, il est alors question d'un calcul CI à excitation simple (CIS). Les calculs CIS fournissent une approximation des états excités de la molécule mais ne modifient pas l'énergie du niveau fondamental. Les calculs à simple et double excitation (CISD) conduisent à une énergie du niveau fondamental corrigé pour prendre en compte la corrélation. Les calculs comportant des excitations triples (CISDT) et quadruples (CISDTQ) ne sont mis en œuvre que lorsque des résultats de très haute précision sont nécessaires. Un calcul full CI utilise toutes les excitations possibles et, s'il utilise une base d'orbitales infinie, conduira à un résultat exact. Cependant, le coût en termes de ressources informatiques et de temps de calcul est alors prohibitif ($N!$). Tous les calculs CI sont variationnels mais ne sont pas *size-consistent*, sauf le cas full CI.

Champ multi-configurationnel auto-cohérent

Les calculs MCSCF utilisent aussi plusieurs déterminants, mais les orbitales sont optimisées pour être utilisées avec la fonction d'onde à déterminants multiples. Ce type de calcul conduit souvent au résultat le plus précis pour un temps de calcul donné. En comparaison avec un calcul CI, un calcul MCSCF permet d'avoir plus d'énergie de corrélation avec moins de configurations. Par contre, un calcul CI permet d'avoir plus d'énergie de corrélation au total en raison des nombreuses configurations supplémentaires. Cependant, les méthodes MCSCF demandent une plus grande implication de l'utilisateur car il n'existe pas de méthode complètement automatisée pour choisir les configurations à inclure dans le calcul (l'espace actif). La méthode du champ auto-cohérent de l'espace actif complet (CASSCF) est un calcul MCSCF dans lequel toutes les combinaisons des orbitales de l'espace actif sont utilisées. Ce type de calcul fournit le maximum de corrélation dans la zone de valence.

Les méthodes MCSCF sont essentielles pour l'étude des processus dans lesquels des transitions entre hypersurfaces de Born-Oppenheimer se produisent, par exemple dans les réactions photochimiques.

Théorie du cluster couplé

Les calculs CC sont similaires aux calculs CI en cela que la fonction d'onde est une combinaison linéaire de multiples déterminants, mais la manière des les choisir est plus complexe pour CC que pour CI. Comme CI, il existe plusieurs ordres et leur notation est similaire : CCSD, CCSDT, etc. Dans un calcul CCSD(T), les excitations triples sont incluses de manière perturbative plutôt que de manière exacte. Quand toutes les configurations possibles sont incluses, un calcul full CC est équivalent à un calcul full CI.

À l'instar de la méthode MP, la méthode CC est *size-consistent* mais n'est pas variationnelle. La méthode CC offre cependant une meilleure approximation que la méthode MP si la corrélation est importante. D'autre part, les méthodes CCSD et CISD ont été comparées au niveau des énergies, des structures d'équilibre et des intensités infra-rouges sur un ensemble varié de molécules. Les résultats obtenus indiquent la supériorité de CCSD sur CISD, probablement due en grande partie au caractère *size-consistent* de CCSD.

Interaction de configuration quadratique

L'idée derrière les méthodes QCI est de modifier les équations CI de façon simple, de manière à être *size-consistent*, mais cela entraîne une perte de caractère variationnel. Cette modification requiert des termes supplémentaires, quadratiques dans les opérateurs de substitution généraux, conduisant à un traitement plus simple que les méthodes CC, du moins pour les substitutions d'ordre élevé. Ainsi, la méthode QCISD peut être considérée comme une approximation simplifiée de la méthode CCSD. Ces méthodes sont appréciées car elles fournissent souvent une quantité de corrélation optimale pour des calculs de haute précision sur des composés organiques tout en utilisant moins de ressources que les calculs CC.

Les méthodes *ab initio* ont l'avantage de converger vers la solution exacte à mesure que l'amplitude des approximations est réduite, c'est-à-dire à mesure que le niveau de théorie utilisé est élevé. En général, la précision relative des résultats évolue dans cet ordre : HF $\ll$ MP2 $<$ CISD $\cong$ MP4 $\cong$ CCSD $<$ CCSD(T) $<$ CCSDT $<$ Full CI. En pratique, les niveaux de théorie au-delà de MP2 ne sont généralement utilisés que pour des calculs *single point* d'énergie sur des géométries optimisées à des niveaux plus bas, afin de conserver des temps de calcul « raisonnables ».

5.2.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Selon la théorie de la fonctionnelle[7] de la densité (DFT), l'énergie d'une molécule peut être déterminée à partir de la densité électronique au lieu d'une fonction d'onde. Une application pratique de cette théorie a été développée par Kohn et Sham, qui ont formulé une méthode dont la structure est similaire à la méthode HF. Dans cette formulation, la densité électronique est exprimée sous la forme d'une combinaison linéaire de fonctions de base, similaires aux orbitales HF sur le plan mathématique. Un déterminant est ensuite formé à partir de ces fonctions, désignées sous le terme d'orbitales de Kohn-Sham. La densité électronique de ce déterminant d'orbitales est ensuite utilisée pour calculer l'énergie, grâce à une fonctionnelle. La fonctionnelle exacte n'est pas connue et par conséquent, il existe de nombreuses fonctionnelles différentes, qui peuvent présenter des avantages ou des inconvénients suivant le problème à traiter. Certaines de ces fonctionnelles sont issues de calculs de mécanique quantique

7. Une fonctionnelle est un objet mathématique qui renvoie un scalaire à partir d'une fonction ; plus prosaïquement, une fonctionnelle est une fonction de fonction.

et d'autres sont paramétrées pour reproduire des résultats expérimentaux. Ainsi, la DFT tend parfois à être considérée comme méthode *ab initio* bien qu'elle se situe plutôt dans une classe à part.

L'avantage est que l'intégration de la répulsion coulombienne n'est faite que sur la densité électronique, qui est une fonction tridimensionnelle, d'où un temps de calcul proportionnel à N^3. De plus, il est possible d'inclure partiellement de la corrélation électronique dans les calculs. Par conséquent et d'une manière générale, les calculs DFT sont plus rapides que les calculs HF (en N^4) et les résultats sont plus précis. Les meilleures fonctionnelles en DFT conduisent à des résultats dont la précision est similaire à celle d'un calcul MP2 (en N^5). Ces considérations expliquent la popularité des méthodes DFT, en particulier pour des calculs d'optimisation de géométrie. Par ailleurs, les calculs DFT sont à la fois variationnels et *size-consistent*.

Il existe différentes classes de fonctionnelles. Parmi les plus connues, les fonctionnelles LDA s'appuient uniquement sur la densité électronique, alors que les fonctionnelles GGA utilisent en plus le gradient de cette densité. Les fonctionnelles hybrides quant à elles, combinent des fonctionnelles d'autres méthodes avec des éléments HF, en général les intégrales d'échange. Les meilleures fonctionnelles à l'heure actuelle sont des fonctionnelles hybrides, la plus populaire étant certainement B3LYP, en raison de la précision des résultats obtenus pour de nombreux composés, surtout organiques.

La DFT étant plus récente que les méthodes *ab initio*, il est d'autant plus important de consulter la littérature et de faire des calculs préliminaires sur des systèmes tests avant de l'appliquer à un système inconnu. De plus et contrairement aux méthodes *ab initio*, il n'existe pas de façon systématique d'améliorer le résultat des calculs DFT ; en particulier, une meilleure base n'entraîne pas nécessairement un meilleur résultat.

5.2.3 Méthodes composites

Plusieurs types de méthodes ont été développées dans le but de modéliser précisément des grandeurs thermochimiques. Les plus connues sont les méthodes *Gaussian-n* (G*n*) et *Complete Basis Set* (CBS). Ces méthodes, dites composites, visent une précision élevée en combinant les résultats de plusieurs types de calculs différents afin d'approximer le résultat d'un unique calcul à un très haut niveau de théorie, souvent irréalisable en pratique. Les combinaisons utilisées étant définies de manière empirique, ces méthodes conduisent à d'excellents résultats pour des systèmes similaires à ceux utilisés dans leur élaboration, mais les calculs ne sont plus si fiables si les systèmes étudiés sont significativement différents.

Méthodes G*n*

Les méthodes G*n* (G1, G2, G3 et G4) sont fondées sur le fait que certaines méthodes *ab initio* présentent des erreurs systématiques dans la prédiction des énergies de l'état fondamental de composés organiques. Cette observation conduit à une équation corrective utilisant les énergies de plusieurs calculs *ab initio* différents afin d'extrapoler un résultat de très haute précision. Bien que tous les calculs mis en jeu dans cette

extrapolation soient *ab initio*, l'équation d'extrapolation en elle-même est définie de manière empirique et paramétrée pour reproduire les résultats d'un jeu de molécules aussi précisément que possible. Les résultats peuvent être extrêmement précis pour des systèmes similaires à ceux pour lesquels ces méthodes ont été paramétrées, c'est-à-dire les états fondamentaux de composés organiques. Par contre, pour d'autres systèmes comme les états de transition, ces méthodes sont souvent moins précises que d'autres méthodes *ab initio* moins « lourdes ».

La méthode G1 est rarement utilisée depuis que G2 a été introduite [8], car cette dernière est plus précise. G3 améliore encore les résultats de G2, surtout pour des composés chlorofluorocarbonés. G3B3, une variante de G3, utilise B3LYP au lieu de HF pour les étapes d'optimisation et de calcul de fréquences. La quatrième génération, G4, améliore encore la précision. Pour chacune de ces méthodes, il existe également de nombreuses variations, comme par exemple G*n*(MP2), un peu moins précise que G*n* mais plus rapide.

Méthodes CBS

Les calculs CBS utilisent une série de bases conçues pour extrapoler les énergies vers la limite de la base infinie, suite à l'observation que les erreurs les plus importantes dans les calculs thermochimiques *ab initio* proviennent de la troncature des bases. Le résultat de ces calculs sert à produire une extrapolation vers la limite de la base complète, totalement corrélée, par application de la théorie de la perturbation. Les contributions successives à l'énergie totale diminuent généralement avec l'ordre la perturbation, alors que le temps de calcul augmente rapidement. Les méthodes CBS tirent parti de ces tendances complémentaires en utilisant des bases de plus en plus petites à mesure que le niveau de théorie augmente.

La méthode CBS-4 est la moins coûteuse des méthodes CBS, mais les résultats sont en général moins précis que ceux de G1. La méthode CBS-Q quant à elle est généralement plus rapide que G2(MP2) tout en étant un peu plus précise que G2. La méthode CBS-QB3 [69], dont les résultats sont comparables à G3 pour un temps de calcul moins important, est une amélioration de CBS-Q utilisant B3LYP pour l'étape initiale d'optimisation au lieu de HF. La méthode CBS-APNO est encore plus précise mais aussi très exigeante en ressources informatiques et en temps de calcul. Les méthodes CBS-4M (évolution de CBS-4) et CBS-QB3 (dont le nom n'a pas changé) ont connu une amélioration avec l'utilisation de la méthode de localisation de population minimum [70]. Les erreurs qui entachent un calcul CBS-4M sont significativement plus importantes que celles de CBS-QB3, mais CBS-4M peut être appliqué à des systèmes plus grands en raison de sa plus grande vitesse d'exécution. Il est également intéressant de noter que les méthodes CBS, contrairement aux méthodes G*n* pour lesquelles il existe des discontinuités dans les hypersurfaces d'énergie potentielle, sont rigoureusement *size-consistent*.

8. La méthode G2 a été élaborée afin de reproduire les résultats obtenus au niveau de théorie QCISD(T,FULL)/6-311+G(3df,2p)//MP2(FC)/6-31G(d) [68].

5.2.4 Bases d'orbitales

Les orbitales représentent les régions de l'espace où la probabilité de présence des électrons est la plus élevée (95 % en général). Les bases d'orbitales assignent un ensemble de fonctions de base à chaque atome d'une molécule pour en approximer les orbitales. La solution exacte de l'équation de Schrödinger peut s'exprimer sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales de Slater (STO), elles-mêmes souvent approximées par des combinaisons linéaires d'orbitales gaussiennes (GTO), plus rapides à calculer (figure 5.2). Plus les bases d'orbitales sont grandes, moins elles imposent de restrictions sur la répartition des électrons dans l'espace et meilleure est l'approximation des orbitales réelles.

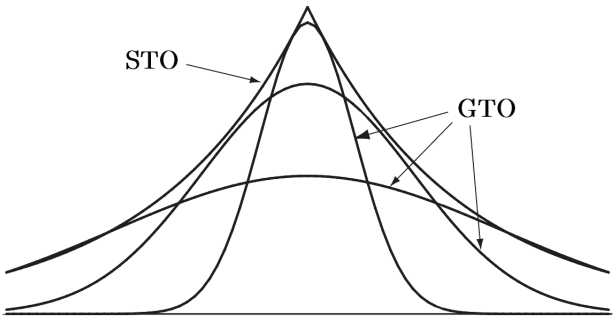


Figure 5.2 : Approximation d'une STO par trois GTO.

Les bases dites minimales comme STO-3G contiennent le minimum de fonctions de base nécessaires pour chaque atome et ne sont plus vraiment utilisées à l'heure actuelle. Les bases de Pople sont plus étendues ; elles améliorent la description des orbitales en augmentant le nombre de fonctions de base par atome. Si une orbitale atomique (OA) est représentée par une somme de deux OA, il est question de base à double ζ (zêta). Dans ces dernières, chaque OA est représentée par deux fonctions, une « interne » à grand ζ pour décrire la région proche du noyau et une « externe » à ζ plus petit pour décrire les régions plus éloignées. En général, seules les OA de la couche de valence sont décrites par une représentation à double ζ, les OA des couches internes restent décrites par une seule STO ; il est alors question de bases *split-valence*. Par exemple, la base 6-31G utilise six GTO pour décrire la STO correspondant aux couches internes (électrons de cœur) et une somme de deux STO pour décrire la couche de valence. Ces deux STO sont respectivement décrites par trois GTO (ζ le plus grand : STO la plus petite) et une GTO (ζ le plus petit : STO la plus grande). Il existe aussi des bases à triple ζ comme 6-311G par exemple.

Pour améliorer la description du nuage électronique, il est possible de donner plus de flexibilité aux orbitales en y ajoutant des fonctions de polarisation (figure 5.3) ; cette pratique est comparable à la notion d'hybridation en chimie organique. Ces fonctions sont des OA de nombre quantique l plus élevé que celui des OA de valence. Ainsi, les orbitales p sont des orbitales de polarisation pour les orbitales s, les orbitales d

sont des orbitales de polarisation pour les orbitales p et ainsi de suite. La notation 6-31G(d) (ou 6-31G*) indique l'utilisation d'orbitales de polarisation d sur tous les atomes « lourds » (c'est-à-dire différents de l'hydrogène) et 6-31G(d,p) (ou 6-31G**) indique en plus l'utilisation d'orbitales de polarisation p sur les atomes d'hydrogène. Il existe également des bases encore plus larges utilisant de multiples fonctions de polarisation par atome, comme par exemple 6-31G(3df,2p). De telles bases sont utiles pour décrire les interactions entre électrons dans les méthodes corrélées (post-HF), mais ne sont généralement pas nécessaires dans les calculs HF.

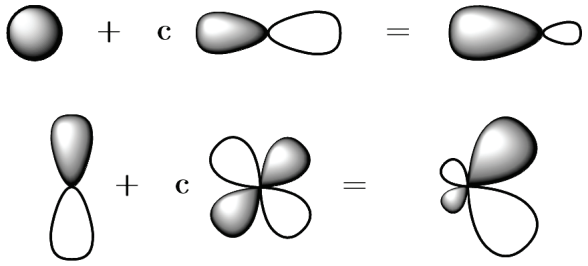


FIGURE 5.3 : Illustration de l'effet d'une fonction de polarisation p sur une orbitale s (en haut) et d'une fonction de polarisation d sur une orbitale p (en bas), où c est un cœfficient.

Dans le cas de systèmes anioniques ou comportant des hétéroatomes avec des paires libres (électrons non liants), il est nécessaire d'utiliser des fonctions diffuses afin d'augmenter la taille du nuage électronique. Les fonctions diffuses sont des OA de même nombre quantique l que les OA de valence (voir figure 5.4). La base 6-31+G est la base 6-31G avec des orbitales diffuses sur les atomes « lourds » alors que la base 6-31++G comporte en plus des orbitales diffuses sur les atomes d'hydrogène. Il est intéressant de noter que l'utilisation d'orbitales diffuses sur les atomes d'hydrogène engendre très rarement une différence de précision significative.

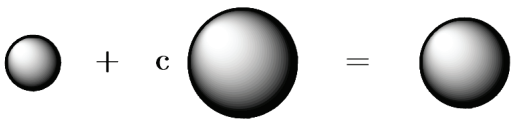


FIGURE 5.4 : Illustration de l'effet d'une fonction diffuse sur une orbitale s.

Les bases *correlation-consistent* de DUNNING sont très appréciées pour des calculs corrélés de haute précision, comme par exemple la base aug-cc-pVDZ. Dans cette notation, « aug » signifie qu'il s'agit d'une base augmentée (présence de fonctions diffuses), « cc » que c'est une base *correlation-consistent* (les fonctions ont été optimisées pour de meilleures performances avec des calculs corrélés au niveau des couches de valence), « p » que des fonctions de polarisations ont été ajoutées pour tous les

atomes et « VDZ » signifie valence à double ζ. Il existe aussi des versions à ζ plus élevé (VTZ, VQZ, V5Z et V6Z). Les bases de type cc-pCVnZ (avec n = D, T, Q ou 5) sont similaires aux précédentes mais sont optimisées pour reproduire les effets de la corrélation sur l'ensemble des électrons (cœur et valence).

Il existe de nombreuses autres bases, dont la plupart ont été élaborées pour les calculs HF, mais il existe également des bases optimisées pour la DFT. Cependant, la plupart des calculs DFT sont réalisés avec des bases GTO optimisées pour HF, sans que cela n'influe significativement sur la précision des résultats. En DFT, la plus petite base nécessaire à l'obtention de résultats corrects est généralement 6-31G(d) ou équivalente. Il est intéressant de noter que la précision n'augmente que peu avec l'utilisation de très larges bases, ce qui signifie que c'est la fonctionnelle qui limite la précision plus que la base elle-même.

Pour finir, il faut retenir que la meilleure base est celle qui est adaptée au problème à traiter, pas forcément la plus grande. Nguyên illustre ce point [66] avec l'exemple de la protonation de l'éthylène, qui conduit à un cation ouvert $CH_3{-}CH_2^+$ en base minimale et à un ion ponté avec certaines bases étendues comportant des orbitales diffuses et de polarisation sur tous les atomes, y compris sur le proton. Ce dernier est alors tellement gros qu'il peut se recouvrir avec les deux carbones à la fois. L'addition des acides sur les alcènes n'étant pas stéréospécifique, la structure ouverte est en meilleur accord avec l'expérience et la structure pontée n'est qu'un artéfact.

5.2.5 Thermochimie

Théorie

L'une des approximations les plus importantes de cette partie est que toutes les équations s'appliquent à des particules non-interagissantes, c'est-à-dire uniquement dans le cas d'un gaz parfait. Les équations utilisées pour calculer les grandeurs thermochimiques dans le logiciel de chimie quantique *Gaussian* [71, 72] sont identiques à celles décrites dans les ouvrages de thermodynamique [9]. Les grandeurs thermochimiques sont liées aux fréquences de vibration par l'intermédiaire d'une fonction de partition qui relève de la mécanique statistique [10]. Ainsi, tous les calculs de fréquences incluent l'analyse thermochimique du système, effectuée par défaut dans *Gaussian* à 298,15 K et 1 atm en utilisant l'isotope majoritaire de chaque élément. La différence entre la pression standard (1 bar) et 1 atm (1,01325 bar) étant négligeable pour ce genre de calculs, la pression par défaut n'a pas été modifiée et les résultats des calculs de ce travail sont considérés dans l'état standard.

Le minimum global sur l'hypersurface d'énergie potentielle correspond à l'énergie électronique E_{elec} du système dans son état fondamental, à 0 K. Cependant, le système ne peut jamais atteindre cette énergie car même au zéro absolu, les molécules ne sont pas complètement immobiles, mais animées de mouvements de vibration. Ainsi, il faut

9. Par exemple : *Molecular Thermodynamics* de McQuarrie et Simon [73].
10. Voir par exemple le livre *Elements of statistical thermodynamics* de Nash [74].

ajouter à E_{elec} l'énergie vibrationnelle du point zéro, notée ZPE ou ZPVE, pour avoir la véritable énergie E_0 de l'état fondamental à 0 K (voir équation 5.1).

$$E_0 = E_{\text{elec}} + \text{ZPE} \tag{5.1}$$

La ZPE harmonique (HZPE) est égale à la moitié de la somme des fréquences de vibration harmoniques ω_i, en ignorant les dérivées d'ordre supérieur (c'est-à-dire l'anharmonicité) de la fonction d'énergie potentielle. Les contributions anharmoniques à la ZPE ont généralement des valeurs négatives, ce qui implique que la valeur de la ZPE est généralement inférieure à celle de la HZPE. Cependant, les effets anharmoniques sont rarement calculés en raison du coût élevé que cela représente et la ZPE est communément estimée selon l'équation 5.2, où c est un facteur empirique.

$$\text{ZPE} \approx c \times \text{HZPE} = \frac{1}{2} \sum_i c \times \omega_i \tag{5.2}$$

Il existe plusieurs sources d'erreur dans le calcul des fréquences de vibration, et donc de la ZPE. La plus importante vient du fait que les fréquences sont calculées dans le cadre de l'approximation harmonique alors que les fréquences des systèmes réels sont anharmoniques. Pour les hautes fréquences de vibration, la différence entre le résultat de l'approximation de l'oscillateur harmonique et le potentiel de Morse (anharmonique) est d'environ 12–13 % pour HF, 2 % pour les fonctionnelles GGA et 4 % pour les fonctionnelles hybrides comme B3LYP. Cette différence est encore plus importante pour les basses fréquences de vibration, mais leur contribution à la ZPE est moindre, comme l'illustre l'équation 5.2. Les erreurs proviennent également, mais dans une moindre mesure, de la manière plus ou moins complète dont la méthode choisie traite la corrélation électronique ainsi que de l'utilisation de bases, certes plus ou moins larges, mais finies. Ces erreurs ne sont pas aléatoires mais systématiques, ce qui conduit à une surestimation relativement uniforme des fréquences de vibration harmoniques pour un niveau de théorie donné. Par conséquent, il est raisonnable d'avoir recours à un unique facteur correctif (*scaling factor*) qui dépend de la méthode et de la base utilisées. Ce facteur tend vers 1 avec l'augmentation de la base et la prise en compte de plus en plus complète de la corrélation électronique. C'est probablement pour cette raison et parce que les facteurs correctifs disponibles dans la littérature ne couvrent pas l'ensemble des méthodes et des bases possibles, que Klapötke *et al.* [75] ont choisi de ne pas corriger les ZPE calculées au niveau MP2(FC)/cc-pVDZ. Merrill *et al.* [76] par contre, calculent la ZPE au niveau MP2(FC)/aug-cc-pVDZ et appliquent le facteur correctif (0,9646) déterminé au niveau MP2(FULL)/6-31G(d) [77] et tirent ainsi parti du fait que les facteurs correctifs dépendent assez peu de la base utilisée [78, 79], sans pour autant le mentionner de manière explicite. Il faut tout de même noter que certaines méthodes, comme par exemple MP2 et QCISD, sont plus sensibles que d'autres (HF et DFT) au choix de la base [79]. Cela s'explique par le fait que seules les premières utilisent les orbitales vacantes, plus fortement affectées que les orbitales occupées quand la base est agrandie.

Bien sûr, appliquer un même facteur à toutes les vibrations (hautes et basses fréquences) est incorrect [80], mais cette approche est très répandue car elle a le mérite d'être simple à mettre en œuvre. D'autre part, pour un même niveau de théorie, il existe des facteurs correctifs différents pour les fréquences IR et pour les grandeurs thermochimiques ; cela vient du fait que ces facteurs sont déterminés de manière empiriques à partir de données expérimentales et sont optimisés pour l'une ou l'autre de ces propriétés [77, 80, 81]. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les molécules polyatomiques requièrent un facteur correctif plus petit que les molécules diatomiques [82, 83]. Bien que ce soit incorrect [80], il arrive parfois que les facteurs correctifs destinés aux fréquences IR soient utilisés pour corriger les ZPE, probablement parce que la littérature concernant les facteurs applicables aux ZPE est plus restreinte que celle concernant les fréquences IR[11].

Pour déterminer l'énergie interne U_T à la température T, il est nécessaire d'ajouter les contributions énergétiques dues aux mouvements de vibration, de rotation et de translation, comme indiqué dans l'équation 5.3. Dans le cas général d'une molécule non linéaire, E_{rot} et E_{trans} valent tous deux $\frac{3}{2}k_BT$, où k_B est la constante de Boltzmann, égale à R/N_A. Pour une molécule linéaire par contre, E_{rot} est égale à k_BT. Pour finir, l'enthalpie H_T à la température T s'obtient en ajoutant le terme k_BT à l'énergie interne, comme l'illustre l'équation 5.4.

$$U_T = E_0 + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}} \tag{5.3}$$

$$H_T = U_T + k_BT \tag{5.4}$$

En pratique

Après chaque calcul de fréquences, *Gaussian* calcule également les grandeurs thermochimiques évoquées précédemment. Ces dernières sont ensuite disponibles dans le fichier de sortie généré par le logiciel (voir tableau 5.1).

Intitulé dans *Gaussian*	Grandeur correspondante
`Zero-point correction`	ZPE
`Thermal correction to Energy`	$\text{ZPE} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}}$
`Thermal correction to Enthalpy`	$\text{ZPE} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}} + k_BT$
`Sum of electronic and zero-point Energies`	$E_0 = E_{\text{elec}} + \text{ZPE}$
`Sum of electronic and thermal Energies`	$U_T = E_0 + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}}$
`Sum of electronic and thermal Enthalpies`	$H_T = U_T + k_BT$

Tableau 5.1 : Désignation des grandeurs thermochimiques dans *Gaussian*.

Il est d'usage de laisser *Gaussian* appliquer lui-même le facteur correctif à la ZPE, à l'aide de l'option *ReadIsotopes* ou via le mot-clé `scale` dans la section *Route* lors du

11. Pour les fréquences IR et Raman, un très large choix de facteurs correctifs (ainsi que de nombreuses autres ressources) est disponible sur le site du CCCBDB [84], section XIII.C.

calcul de fréquences. Cependant, dans ce travail, il a été jugé préférable de corriger les ZPE *a posteriori*, afin de pouvoir lancer des calculs tout en recherchant les facteurs correctifs dans la littérature. De plus, si de nouveaux facteurs venaient à être publiés, il serait ainsi plus facile de modifier les précédents résultats. Ainsi, l'équation 5.5 permet de calculer l'enthalpie H_T à partir de l'énergie électronique E_{elec} provenant d'un calcul *single point*, à laquelle s'ajoutent les corrections thermochimiques générées à la suite d'un calcul de fréquences.

$$H_T \text{ corr.} = E_{\text{elec}} + \texttt{Thermal correction to Enthalpy} - \text{ZPE} \times (1 - \text{fact. corr.}) \quad (5.5)$$

Dans le cas des méthodes composites, le facteur correctif fait partie intégrante de la procédure. Ainsi, pour un calcul CBS-QB3, il suffit de relever la valeur correspondant à la ligne `CBS-QB3 Enthalpy` dans le fichier de sortie.

Les grandeurs thermochimiques calculées par *Gaussian* sont exprimées en hartree (Ha) [12]. Sa valeur étant assez importante, il faut veiller à utiliser tous les chiffres disponibles lors des conversions en joules ou en calories, et n'arrondir que la valeur finale si nécessaire.

Facteurs correctifs

En 1991, Grev *et al.* [80] conseillent de corriger les ZPE calculées au niveau HF/6-31G(d) par un facteur 0,91 au lieu de 0,8929, utilisé pour les fréquences de vibration.

Deux ans plus tard, Pople *et al.* [77] proposent le facteur affiné 0,9135 pour HF/6-31G(d), et 0,9646 pour les ZPE déterminées au niveau MP2(FULL)/6-31G(d).

En 1995, Bauschlicher *et al.* [85] se sont intéressés aux ZPE calculées avec la fonctionnelle hybride B3LYP, associée aux bases 6-31G(d) et 6-311+G(3df,2p). Les facteurs correspondants proposés, respectivement 0,98 et 0,989, illustrent bien la faible influence de la base dans le calcul des ZPE.

Un an plus tard, Wong [86] a poursuivi ce travail avec la DFT, en considérant la fonctionnelle LDA SVWN, les fonctionnelles GGA BLYP et BVWN, ainsi que les fonctionnelles hybrides B3LYP et B3P86, toutes associées à la base 6-31G(d). Les résultats obtenus (RMS) avec les fonctionnelles hybrides représentant une nette amélioration par rapport aux fonctionnelles LDA et GGA, il ne sera pas question de ces dernières ici. Pour B3LYP, le facteur correctif 0,9804 apporte un peu plus de précision par rapport à celui déterminé auparavant par Bauschlicher *et al.* [85] ; pour B3P86, le facteur à utiliser est 0,9716. Wong [86] a également constaté que les méthodes DFT conduisent à des erreurs RMS entre les valeurs expérimentales et calculées plus faibles qu'avec la méthode MP2, par ailleurs plus coûteuse en temps de calcul. C'est donc tout naturellement qu'il recommande l'utilisation de fonctionnelles hybrides pour le calcul des fréquences et des ZPE.

En 1996, Scott *et al.* [81] présentent l'étude la plus complète à cette date sur le calcul des fréquences de vibration, des ZPE et des facteurs correctifs correspondants.

12. $1\,\text{Ha} \approx 2625{,}49962\,\text{kJ/mol} \approx 627{,}509469\,\text{kcal}_{\text{th}}\text{/mol}$

Les méthodes MP2(FULL), MP2(FC) et QCISD ne conduisent pas à des résultats significativement meilleurs que ceux de HF avec les composés utilisés, pour des bases allant de 6-31G(d) à 6-311G(df,p). De plus, les cas où ces méthodes produisent des erreurs importantes sont moins nombreux avec les fonctionnelles comportant l'échange B3 de Becke, en particulier B3LYP et B3PW91. Ainsi, avec la base 6-31G(d), le facteur correctif calculé est de 0,9806 pour B3LYP, de 0,9759 pour B3P86 et de 0,9772 pour B3PW91.

En 2005, Anderson *et al.* [78] présentent pour la première fois des facteurs correctifs déterminés avec B3LYP et des bases à triple ζ. Leur travail indique que la convergence des fréquences de vibration en fonction de l'ajout de fonctions diffuses et de polarisation survient dès le niveau 6-311G(d,p). Pour les molécules comportant des atomes d'hydrogène et une charge négative significative (H_2CO, HCN et CH_3OH par exemple), une fonction diffuse sur les atomes « lourds » (autres que l'hydrogène) est nécessaire pour atteindre la convergence, soit la base 6-311+G(d,p). Pour quelques cas (H_2O et $H_2N{-}NH_2$), une deuxième fonction de polarisation est requise, portant la base à 6-311+G(2d,p). Toujours pour les fréquences de vibration, cette dernière base est celle conduisant à la plus faible erreur RMS. Toutefois, les facteurs correctifs étant essentiellement identiques entre les bases 6-311G(d,p) et supérieures, Andersson *et al.* [78] ont choisi de calculer un unique facteur au niveau B3LYP/6-311+G(d,p) — plus précis que B3LYP/6-311G(d,p) pour les molécules possédant une charge négative, également applicable aux bases plus étendues. Ce facteur correctif de 0,9877 pour les ZPE conduit à une erreur RMS de 0,36 kJ/mol avec les molécules utilisées.

La même année, Irikura *et al.* [79] s'intéressent aux incertitudes associées aux facteurs correctifs appliqués aux fréquences de vibration. Leurs travaux révèlent que la précision de ces facteurs n'excède pas deux chiffres significatifs, alors que toutes les études précédentes proposent des facteurs à quatre chiffres après la virgule.

En 2006, Tantirungrotechai *et al.* [87] ont publié des facteurs correctifs applicables à des fonctionnelles plus récentes, à savoir les GGA HTCH, G96LYP et OLYP, les hybrides B972, O3LYP et PBE0, la méta-GGA VSXC et la méta-GGA hybride B98. Sur la base des seules erreurs RMS, la meilleure méthode pour le calcul des ZPE est HCTH/6-311+G(df,p) avec le facteur correspondant 0,9981, mais de nombreuses autres combinaisons fonctionnelle/base conduisent à des RMS presque aussi faibles et méritent d'être considérées.

L'année suivante, Merrick *et al.* [88] ont calculé les facteurs correctifs applicables aux fréquences de vibration dans leur ensemble, aux basses fréquences en particulier, aux contributions à l'enthalpie et à l'entropie, ainsi qu'aux ZPE et ce, à plus de cent niveaux de théorie. En ce qui concerne les ZPE, ces auteurs recommandent la méthode B3LYP/6-31G(d) avec un facteur 0,9826 légèrement supérieur — mais pas significativement différent [79] — à 0,9806 qu'ils avaient publié auparavant [81].

En 2008, Andrade *et al.* [89] ont déterminé les facteurs correctifs pour les méthodes HF, MP2, B1LYP, B3LYP, B3P86, B3PW91 et BP86 associées aux bases DZP [90] et TZP [91]. Comme constaté auparavant par Scott *et al.* [81], les fonctionnelles incluant l'échange B3 conduisent aux erreurs RMS les plus faibles et présentent moins de cas problématiques que HF et MP2. Les facteurs correctifs pour les ZPE sont :

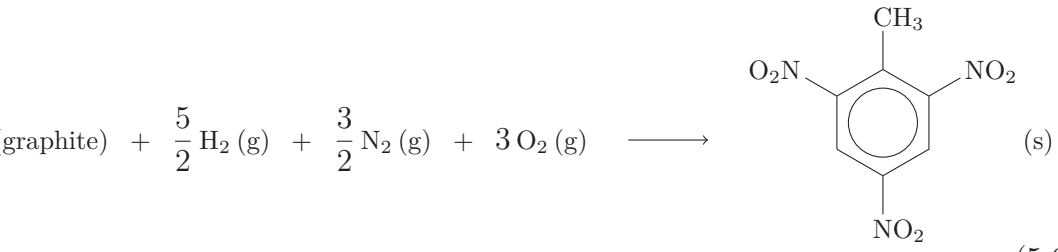
0,9979 pour B3LYP/DZP, 0,9911 pour B3P86/DZP et 0,9922 pour B3PW91/DZP.

En 2009, Irikura *et al.* [83] ont étendu leurs précédents travaux [79] aux ZPE, en comparant les méthodes HF, MP2, QCISD, CCSD(T), B3LYP et PBEPBE. À mesure que des calculs de plus en plus complexes et de plus en plus précis deviennent possibles, les ZPE sont progressivement devenues une des principales sources d'incertitude résiduelle dans les calculs d'énergies moléculaires ; ainsi, pour la plupart des composés de cette étude, l'incertitude relative standard est d'environ 3 %. Les résultats de ces auteurs montrent que les incertitudes les plus faibles sont obtenues avec les méthodes post-MP2 et DFT, associées à des bases au moins aussi étendues que 6-311G(d,p). Avec cette dernière, le facteur correctif est de $0{,}9798 \pm 0{,}0202$ pour B3LYP et de $1{,}0080 \pm 0{,}0206$ pour PBEPBE. Avec cc-pV(T+*d*)Z, ces facteurs sont respectivement de $0{,}9787 \pm 0{,}0195$ et de $1{,}0078 \pm 0{,}0195$.

5.3 Détermination de ΔH_f (g) [92]

5.3.1 Réactions de formation et d'atomisation

La manière la plus directe d'accéder à l'enthalpie de formation (ΔH_f) d'un composé est d'en appliquer la définition, c'est-à-dire la variation d'enthalpie ΔH lors de sa réaction de formation — souvent hypothétique — à partir de corps simples et purs. Ces derniers doivent être pris dans leur état le plus stable à la température considérée, sachant que la plupart du temps, les valeurs disponibles dans les tables sont données à 25 °C (soit 298,15 K) et 1 bar, soit l'état standard [13]. Par exemple, ΔH_f pour le TNT est la variation d'enthalpie ΔH_r de la réaction 5.6 :



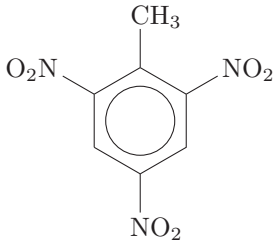
(5.6)

La première étape consiste à calculer l'énergie à 0 K pour l'atome de carbone, le dihydrogène, le diazote, le dioxygène et le TNT (dans le vide, c'est-à-dire à l'état gazeux). Il faut ensuite ajouter aux énergies moléculaires les ZPE et les corrections thermiques explicitées dans la section précédente pour convertir chaque énergie E_0 en enthalpie H_T, où T est la température de travail, considérée égale à 298,15 K dans la suite. Enfin, il faut inclure les enthalpies de sublimation du graphite et du TNT afin que chaque composé soit dans l'état indiqué dans l'équation 5.6. Les valeurs expérimentales des enthalpies de transition de phase sont généralement connues pour

13. La notation devient alors ΔH_f^0. Quand la température est de 298,15 K, elle n'est généralement pas précisée pour ne pas surcharger l'écriture ; ΔH_f^0 signifie alors $\Delta H_{f(298{,}15\,\mathrm{K})}^0$.

les éléments et les composés courants, mais rarement pour le composé d'intérêt, ce qui a limité son étude à la phase gazeuse par le passé. Toutefois, il existe maintenant des procédures au large champ d'application pour prédire les enthalpies de vaporisation et de sublimation à partir des potentiels électrostatiques calculés sur les surfaces moléculaires (voir en section 5.4).

D'une façon similaire, il est possible de déterminer l'enthalpie de formation du composé d'intérêt en considérant la variation ΔH non plus lors de sa formation, mais lors de son atomisation, c'est-à-dire sa séparation en phase gazeuse en ses différents atomes. Pour le TNT, cela correspond à la réaction 5.7 :



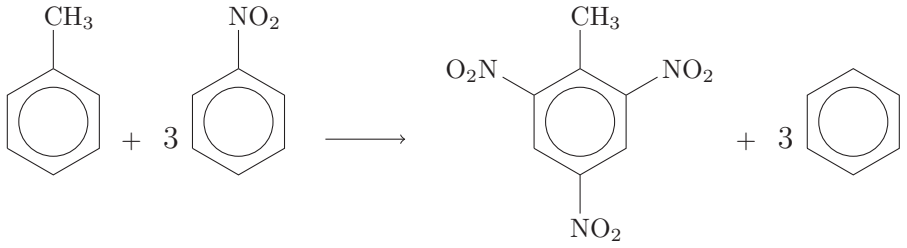
$$\text{(g)} \longrightarrow 7\,\text{C}\,\text{(g)} + 5\,\text{H}\,\text{(g)} + 3\,\text{N}\,\text{(g)} + 6\,\text{O}\,\text{(g)} \qquad (5.7)$$

Cette variation d'enthalpie ΔH doit être combinée avec les enthalpies de dissociation expérimentales de H_2 (g), N_2 (g), O_2 (g) et l'enthalpie de sublimation du graphite — disponibles dans la littérature — pour conduire à la valeur négative de l'enthalpie de formation du TNT.

Utiliser une réaction de formation ou d'atomisation pour déterminer ΔH_f est parfaitement rigoureux et bien défini, puisqu'il n'y a rien d'arbitraire dans leur choix ; en effet, il n'existe qu'une seule réaction de formation et une seule réaction d'atomisation possibles pour chaque composé. En contrepartie, obtenir des résultats précis avec de telles procédures n'est pas aussi aisé, car les réactifs et les produits sont le plus souvent très différents, tout comme leurs énergies de corrélation électroniques. Dans la réaction (5.6) par exemple, un atome d'azote neutre impliqué dans une liaison triple est transformé en atome d'azote possédant une charge formelle positive et participant à trois liaisons, dont la polarité et le caractère de double liaison sont différents. Ce genre d'observations est extensible aux autres atomes. Prendre en compte correctement ces changements de l'énergie de corrélation requiert l'utilisation de méthodes de calcul à un haut niveau de théorie, nécessitant beaucoup de ressources matérielles (vitesse de calcul, mémoire, espace disque, etc.). Ceci est illustré par les travaux de Schlegel et Skancke [93], qui ont utilisé des réactions de formation et d'atomisation pour déterminer les ΔH_f de NH_2, NH_3 et N_2H_4. Avec la méthode Hartree-Fock, qui ne tient pas compte de la corrélation, les résultats sont très mauvais : l'erreur moyenne absolue est de 70 kcal/mol. Une certaine amélioration — 35 kcal/mol — est obtenue en incluant le terme correctif de plus bas niveau (ordre 2) de la théorie de la perturbation de Møller-Plesset (MP2). Par contre, la méthode hautement corrélée G2 permet d'abaisser l'erreur moyenne absolue à seulement 1,3 kcal/mol.

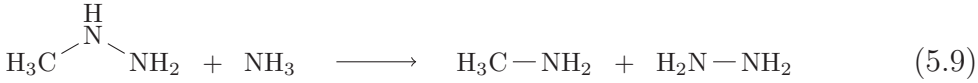
5.3.2 Réactions isodesmiques et apparentées

L'utilisation de méthodes hautement corrélées n'est pas toujours possible, en particulier quand le composé considéré est trop volumineux, même si cette barrière fictive est continuellement revue à la hausse au fil de l'évolution des moyens informatiques. Une approche indirecte pour traiter le problème de la corrélation consiste à inclure le composé d'intérêt dans une réaction — là encore, souvent hypothétique — où les réactifs et les produits sont similaires en terme d'un ou de plusieurs facteurs électroniques et structuraux, par exemple : le nombre de paires électroniques, les types de liaisons, les environnements des atomes, etc. L'objectif de cette technique est d'annuler les erreurs dans les calculs, puisqu'elles sont alors similaires pour les réactifs et les produits. L'enthalpie de formation du composé cible peut alors être déterminée si celles des autres espèces mises en jeu dans la réaction sont connues. Il existe plusieurs catégories de ce genre de réactions : isogyriques, qui conservent le nombre de paires d'électrons, isodesmiques, qui conservent en plus le nombre de liaisons de chaque type et homodesmiques, qui étendent cela au nombre d'atomes avec leurs voisins. Pour le TNT, la réaction homodesmique suivante pourrait servir à calculer sa ΔH_f :



(5.8)

Sur le principe, déterminer des enthalpies de formation par cette approche est aussi rigoureux que d'utiliser des réactions de formation ou d'atomisation, bien que le choix de la réaction soit arbitraire. Toutefois, il peut être difficile de trouver une réaction raisonnable, et dans les cas où plusieurs sont envisageables, la compensation des erreurs est généralement différente pour chacune d'elles. Au moment de faire un choix, il faut veiller à ce que les valeurs expérimentales des espèces, autres que le composé d'intérêt, soient connues avec une bonne précision car celle du résultat ne peut excéder la moins précise des valeurs expérimentales utilisées. Une manière d'éviter les choix arbitraires est d'utiliser des réactions isodesmiques « par séparation de liaison » [14], qui impliquent la séparation du composé considéré en espèces plus petites et les plus simples possibles possédant chacune un type formel de liaison — simple, double ou triple — entre deux atomes différents de l'hydrogène. Par exemple, pour la monométhylhydrazine (MMH), la réaction 5.9 est utilisable :



(5.9)

L'avantage avec cette méthode est que des valeurs fiables de ΔH_f sont généralement disponibles pour les petites molécules. Cependant, un premier problème se pose si le composé considéré possède plusieurs structures de résonance, pour lesquelles certaines

14. En anglais : *bond separation isodesmic reactions*.

liaisons ne peuvent être classée en tant que simple, double ou triple [15]. De plus, comme Petersson *et al.* [94] l'ont très justement fait remarquer, plus le composé cible sera volumineux et plus il faudra de petites molécules pour équilibrer la réaction, ce qui a pour effet de multiplier les erreurs.

5.3.3 Évolution des méthodes de calcul de ΔH_f (g)

Cette section résume l'essentiel des méthodes de calcul d'enthalpie de formation en phase gazeuse mises en œuvre au cours de la dernière décennie, par quelques uns des auteurs les plus connus dans le domaine des matériaux énergétiques.

Politzer *et al.* se sont intéressés très tôt à l'évaluation de composés énergétiques par des méthodes quantiques. Une revue de 2001 [95] résume leurs travaux antérieurs, qui par ailleurs, ne se limitent pas à l'évaluation des enthalpies de formation. En ce qui concerne ΔH_f (g), Politzer *et al.* ont utilisé plusieurs méthodes — semi-empiriques, *ab initio*, DFT — et de nombreuses approches, impliquant par exemple des réactions isodesmiques et homodesmiques, des équivalents d'atome ou de groupe, des termes correctifs de liaison, des réactions d'atomisation et des réactions de formation. Ces auteurs ont obtenu des résultats très satisfaisants pour ce dernier type de réactions avec la méthode composite CBS-QB3, mais devant les limitations qu'elle impose sur la taille du système, ils se sont tournés vers la DFT. Ils ont d'abord calculé ΔH_f (g), toujours à l'aide de réactions de formation, au niveau BP86/6-31G(d,p) puis sont passés au niveau B3P86/6-31+G(d,p). Cependant, cette procédure tend à sous-estimer la valeur de ΔH_f (g) ; ces auteurs ont alors introduit des termes correctifs atomiques, déterminés à partir de valeurs expérimentales. En 2004, Politzer *et al.* [96] ont évalué ΔH_f (g) pour le nitroacétylène, en moyennant les résultats obtenus avec les méthodes CBS-QB3 et G3(MP2) pour sa réaction de formation. En 2005, Politzer *et al.* [97] ont harmonisé leur procédure — initialement, B3P86/6-31+G(d,p) servait à calculer ΔH_f (g) et les enthalpies de changement de phase (ΔH_{vap} et ΔH_{sub}) étaient déterminées au niveau HF/STO-5G — afin de n'utiliser plus que la méthode B3PW91/6-31G(d,p), associée à des corrections atomiques.

En 1999, Rice *et al.* [98] ont proposé une méthode de calcul de ΔH_f (g) fondée sur des équivalents atomiques, déterminés au niveau B3LYP/6-31G(d) à partir de mesures expérimentales sur des composés énergétiques. Trois ans plus tard, Rice *et al.* [99] ont utilisé cette méthode pour estimer des enthalpies de détonation, en supposant que cette grandeur peut être approximée comme étant la différence entre les enthalpies de formation des produits de détonation et celle de l'explosif, divisée par la masse molaire de ce dernier. En 2006, Rice *et al.* [100, 101] ont amélioré leur procédure en calculant de nouveaux équivalents de groupes au niveau B3LYP/6-311++G(2df,2p)//B3LYP/6-31G(d). En 2009, Rice *et al.* [102] ont calculé des ΔH_f (g) à l'aide d'une version modifiée de la théorie G3(MP2)//B3LYP [103, 104], utilisant B3LYP/6-31+G(d,p) au lieu de B3LYP/6-31G(d) pour l'optimisation de géométrie.

Depuis 2006, Shreeve *et al.* ont essentiellement recours à des réactions isodes-

15. C'est pour cette raison que le TNT n'est pas utilisé comme exemple ici.

miques dont les enthalpies sont calculées au niveau MP2/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) [43, 105–147]. Plus exceptionnellement, ces auteurs ont également étudié des réactions de ce type avec les méthodes G2 ou G2MP2 [110, 124, 148, 149] et même avec des méthodes plus évoluées comme G3 et G3MP2 [148, 150] ou des variantes de CBS [148]. D'ordinaire, Shreeve *et al.* utilisent plutôt les méthodes composites, en particulier G2 ou G2MP2, pour des réactions de protonation [105, 107, 111–114, 116, 117, 135, 149] ou d'atomisation [126, 127, 129, 132, 133, 140, 141].

Depuis 2006, Klapötke *et al.* utilisent principalement des réactions de combustion, calculées occasionnellement aux niveaux B3LYP/6-31G(d,p) [151], B3LYP/SDD [152] ou B3LYP/cc-pVDZ [153–155], et essentiellement aux niveaux MP2/aug-cc-pVDZ [156–159] ou MP2/cc-pVDZ [45, 75, 155, 160–164]. À partir de 2008, cette approche a laissé peu à peu la place à des réactions d'atomisation calculées au niveau CBS-4M [165–181]. Pour certains composés ioniques, des réactions de protonation calculées au niveau MP2/cc-pVDZ [182] ou avec les méthodes G2 et G3 [183], ont permis d'utiliser les valeurs expérimentales des enthalpies de formation des composés moléculaires correspondants.

En 2004, Dixon *et al.* [184] ont utilisé des réactions d'atomisation et des niveaux de théorie très élevés pour calculer les ΔH_f (g) de N_3, N_3^-, N_5^+ et N_5^-. La plupart des géométries ont été optimisées au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVTZ ou CCSD(T)/aug-cc-pVQZ et les fréquences déterminées avec les méthodes CCSD(T) ou MP2 associées à la base aug-cc-pVDZ. D'autres corrections ont également été prises en compte, concernant les effets relativistes par exemple, afin d'extrapoler les énergies totales à la limite de la base complète.

5.4 Extension aux phases condensées

Les méthodes de calcul décrites précédemment conduisent à des valeurs d'enthalpies de formation (ΔH_f) en phase gazeuse, alors que les composés d'intérêt sont généralement solides ou liquides. Cependant, il existe des procédures permettant de calculer les enthalpies de vaporisation (ΔH_{vap}), de sublimation (ΔH_{sub}) et de réseau[16] (ΔH_L), permettant ainsi de déterminer respectivement les enthalpies de formation de liquides, de solides et de composés ioniques (sels M_pX_q) selon les équations suivantes :

$$\Delta H_f(l) = \Delta H_f(g) - \Delta H_{\text{vap}} \tag{5.10}$$

$$\Delta H_f(s) = \Delta H_f(g) - \Delta H_{\text{sub}} \tag{5.11}$$

$$\Delta H_f(M_pX_q,\, s) = p \times \Delta H_f(M^{q+},\, g) + q \times \Delta H_f(X^{p-},\, g) - \Delta H_L \tag{5.12}$$

5.4.1 Solides et liquides moléculaires

Politzer et Murray [185–187] ont montré que plusieurs propriétés physiques dépendant d'interactions non covalentes peuvent être quantitativement reliées au po-

16. *Lattice enthalpy* en anglais, d'où l'indice L de ΔH_L.

tentiel électrostatique des surfaces moléculaires. Ces surfaces sont choisies comme le contour à 0,001 électrons/bohr^3 (1 bohr $\approx$ 0,529 Å) de la densité électronique [188]. Dans le cas présent, il faut calculer la variance totale σ^2_{tot} du potentiel électrostatique sur la surface, indiquant sa variabilité ou étendue, et un paramètre ν qui est une mesure du degré d'équilibre entre les régions positives et négatives. Les enthalpies de vaporisation [185] et de sublimation [189] peuvent alors être respectivement exprimées selon les équations 5.13 et 5.14.

$$\Delta H_{\text{vap}} = \alpha_1 \sqrt{\text{surface area}} + \alpha_2 \sqrt{\nu \sigma^2_{\text{tot}}} + \alpha_3 \tag{5.13}$$

$$\Delta H_{\text{sub}} = \beta_1 (\text{surface area})^2 + \beta_2 \sqrt{\nu \sigma^2_{\text{tot}}} + \beta_3 \tag{5.14}$$

Les cœfficients α_n et β_n sont déterminés par régression sur des bases de données de valeurs expérimentales de ΔH_{vap} et ΔH_{sub}, en utilisant les potentiels électrostatiques Hartree-Fock [185, 189]. Par la suite, Rice *et al.* [98] ont re-paramétré ces équations au niveau B3LYP/6-31G(d) en utilisant des données expérimentales comprenant uniquement des composés énergétiques. Plus tard, Politzer *et al.* [97] ont étendu la paramétrisation de leur procédure aux composés soufrés et chlorés, en travaillant cette fois au niveau B3PW91/6-31G(d,p). Peu après, Rice *et al.* [100] ont affiné la méthode en proposant deux nouvelles approches pour les systèmes CHNO. Celle conduisant aux améliorations les plus significatives s'appuie sur des équivalents de groupes fonctionnels — au lieu des équivalents atomiques utilisés auparavant — ainsi que sur des potentiels électrostatiques calculés à un plus haut niveau de théorie (B3LYP/6-311++G(2df,2p)//B3LYP/6-31G(d)). La seconde approche, moins efficace, relève de méthodes QSPR, en considérant cinq descripteurs. Il faut noter que les résultats obtenus pour le 5,5'-hydrazotétrazole, unique composé richement azoté de cette étude, ne sont pas acceptables. Cela n'a rien d'étonnant car ce genre de méthode ne peut prétendre fournir des résultats précis que pour des composés similaires à ceux utilisés dans la paramétrisation.

5.4.2 Composés ioniques

À partir des travaux de Bartlett *et al.* [190], Jenkins *et al.* [191] ont proposé l'équation empirique 5.15 permettant d'estimer directement, à quelques pour-cents près, les énergies de réseau ΔU_L (en kJ/mol) de solides ioniques, jusqu'à des valeurs de 5000 kJ/mol. Au-delà, par exemple pour des minéraux ou des matériaux supraconducteurs (inorganiques), une autre formule s'applique [192]. L'intérêt de cette méthode est qu'il suffit de connaître le volume V (en nm^3) du composé, calculé à partir du volume V_{UC} la maille cristalline (*unit cell*) et du nombre d'entités Z qu'elle contient. Ces paramètres sont le plus souvent calculés à partir de mesures DRX sur monocristal, mais ils peuvent également être déterminés à partir d'une poudre. Dans cette approche, le volume effectif V de l'unité de formule est simplement considéré comme la somme additive des volumes effectifs des ions qui la composent. Le tableau 5.2 pré-

sente, pour chaque type de sel, le facteur de force ionique [17] I ainsi que les cœfficients α et β, déterminés par régression à partir de données expérimentales.

$$\Delta U_L(\mathrm{M}_p\mathrm{X}_q,\,\mathrm{s}) = 2I\left(\frac{\alpha}{\sqrt[3]{V}}+\beta\right) = \left(pq^2+qp^2\right)\left(\frac{\alpha}{\sqrt[3]{V}}+\beta\right) \quad \text{avec } V=\frac{V_{\mathrm{UC}}}{Z} \tag{5.15}$$

sel (charges)	I	α (kJ/mol · nm)	β (kJ/mol)	γ (kJ/mol · cm)	δ (kJ/mol)
MX (1:1)	1	117,3	51,9	1981,2	103,8
M_2X (1:2)	3	165,3	−29,8	8375,6	−178,8
MX_2 (2:1)	3	133,5	60,9	6764,3	365,4
MX (2:2)	4	101,6	91,5	6864,0	732,0

Tableau 5.2 : Cœfficients des formules 5.15 et 5.17 selon le type de sel [191, 193].

Quelques années plus tard, Jenkins *et al.* [193] ont proposé des modifications de l'équation 5.15 permettant d'utiliser la masse volumique ρ (en g/cm^3) au lieu du volume V. Ces deux grandeurs sont liées selon l'équation 5.16, où M_{M} (en g) est la masse d'une mole de composé, V_{m} est le volume d'une molécule (en cm^3), V_{UC} celui de la maille (en nm^3) et N_{A} le nombre d'Avogadro. La nouvelle équation 5.17 s'appuie sur des cœfficients γ et δ, qui dérivent des cœfficients α et β (voir tableau 5.2), ainsi que du facteur de force ionique I. Comme précédemment, cette formule s'applique pour des valeurs de ΔU_L inférieures à 5000 kJ/mol.

$$\rho = \frac{M_{\mathrm{M}}}{V_{\mathrm{m}}\times N_{\mathrm{A}}} \approx \frac{Z\times M_{\mathrm{M}}}{V_{\mathrm{UC}}\times 602{,}2} \tag{5.16}$$

$$\Delta U_L(\mathrm{M}_p\mathrm{X}_q,\,\mathrm{s}) = \gamma\sqrt[3]{\frac{\rho}{M_{\mathrm{M}}}}+\delta \qquad \text{avec} \quad \gamma = 2\cdot 10^{-7} I\alpha\sqrt[3]{N_{\mathrm{A}}} \quad \text{et} \quad \delta = 2I\beta \tag{5.17}$$

L'enthalpie de réseau ΔH_L (en kJ/mol) est ensuite calculée selon l'équation 5.18, où R est la constante des gaz parfaits (en kJ/mol/K ici) et T la température (en K). Les termes n_{M} et n_{X}, correspondant respectivement au cation et à l'anion, prennent la valeur 3 pour des ions monoatomiques, 5 pour des ions polyatomiques linéaires et 6 pour des ions polyatomiques non linéaires.

$$\Delta H_f(\mathrm{M}_p\mathrm{X}_q,\,\mathrm{s}) = \Delta U_L + \left(p\left(\frac{n_{\mathrm{M}}}{2}-2\right)+q\left(\frac{n_{\mathrm{X}}}{2}-2\right)\right)RT \tag{5.18}$$

Bien que ces formules aient été initialement développées pour des composés ioniques inorganiques, elles ont été rapidement adoptées pour l'étude de systèmes aussi divers

17. Pour un sel de type $\mathrm{M}_p\mathrm{X}_q$, $I = \frac{1}{2}(pq^2+qp^2)$.

que des haloorganostannates(IV) [194], des liaisons hydrogènes [195], des HEDM [196] et des composés polyazotés comme N_5^+ [197]. Par la suite, Gutowski *et al.* [198] ont re-calculé les cœfficients α (83,3 kJ/mol · nm) et β (157,3 kJ/mol) à partir de 23 sels organiques azotés de type MX (1:1). Bien que l'utilisation de ces nouveaux paramètres ait permis de réduire les erreurs sur les enthalpies de réseau calculées, les enthalpies de formation des sels d'imidazolium, de 1,2,4-triazolium et de tétrazolium étudiés présentent néanmoins des écarts substantiels avec les valeurs expérimentales. L'analyse des résultats incite Gutowski *et al.* [198] à considérer que les valeurs de nombreuses enthalpies de formation expérimentales reportées dans la littérature sont douteuses voire clairement erronées.

Plus récemment, Rice *et al.* [102] ont comparé plusieurs méthodes de prédiction des enthalpies de formation en phase solide de sels énergétiques. Les enthalpies de réseau ont toutes été déterminées selon l'équation 5.18, mais les énergies de réseaux ont été évaluées selon différentes méthodes. L'approche la plus directe est la sommation de toutes les interactions entre les atomes dans le cristal[18]. Pour ce faire, il est nécessaire de connaitre la position de tous les atomes et d'avoir une description raisonnablement précise des interactions qu'ils exercent entre eux. Pour un système ionique, la forme la plus courante d'interaction est une fonction composée d'un terme de van der Waals et d'un terme coulombique, ce dernier étant approximé par des charges ponctuelles partielles centrées sur le noyau et interagissant au travers d'un potentiel de Coulomb. Ces charges ponctuelles sont elles-même approximées à partir des charges atomiques des molécules isolées, calculées à l'aide de différents modèles (CHELPG [199], RESP [200] et Mulliken [201]) au niveau B3LYP/6-31G(d,p). La méthode QSPR — plus simple — de Jenkins *et al.* [191, 193] et la variante proposée par Gutowski *et al.* [198] ont également été comparées. Les résultats en meilleur accord avec les valeurs expérimentales ont d'ailleurs été obtenus pour des sels de type (1:1), dont les enthalpies de formation en phase gazeuse ont été calculées avec la méthode composite G3(MP2)//B3LYP [103, 104] et les enthalpies de réseau déterminées avec les cœfficients de Gutowski *et al.* [198]. Ces résultats indiquent qu'il serait souhaitable de déterminer de nouveaux cœfficients pour les autres types de sels.

Calcul des volumes

Dans le cas des espèces ioniques, il est nécessaire d'optimiser séparément anion et cation. En effet, il n'est pas trivial de déterminer les positions et les orientations de départ des ions à partir desquelles optimiser leur géométrie ; différentes dispositions initiales pouvant conduire à différentes géométries finales. La structure finale du composé ionique serait en outre significativement différente selon qu'il soit isolé (cas d'un calcul *Gaussian*) ou entouré de composés identiques comme dans un cristal. De plus, une optimisation de géométrie sur l'ensemble des ions pourrait conduire à une réaction entre eux — un transfert de proton par exemple [202, 203] — et la séparation des charges ne serait alors plus assurée. La façon la plus courante de contourner ces

18. Le terme employé est : *extended lattice summation*.

difficultés consiste à effectuer les calculs (optimisation et volume) sur les ions pris séparément et à considérer les volumes comme additifs, selon l'équation 5.19.

$$V(\mathrm{M}_p\mathrm{X}_q) \approx pV(\mathrm{M}^{q+}) + qV(\mathrm{X}^{p-}) \tag{5.19}$$

Marcus *et al.* [204] ont comparé les volumes ioniques d'anions et de cations calculés selon différentes procédures et ont mis en évidence des corrélations linéaires entre les résultats obtenus. La méthode la plus simple consiste à considérer les ions comme des sphères et à calculer le volume à partir du seul rayon ionique. Bien sûr, cette approche simpliste n'est adaptée que pour les ions de géométrie sphérique, comme les ions monoatomiques, mais surestime le volume d'ions plus complexes. Il est aussi possible de s'appuyer sur des propriétés ayant la dimension d'un volume, comme la polarisabilité ionique (obtenue à partir de la réfraction molaire) et la susceptibilité diamagnétique (mesurée par exemple à l'aide d'une balance de Gouy).

Cependant, ces deux dernières approches, ainsi que celle de la section précédente utilisant le volume de la maille cristalline, présentent un inconvénient majeur dans le cadre de ce travail. En effet, il serait souhaitable de pouvoir évaluer *a priori* la performance de composés nouveaux, afin de décider d'en effectuer la synthèse uniquement s'ils semblent prometteurs. Il est donc nécessaire de disposer de moyens de calculer — ou plutôt d'estimer — le volume de tels composés, pour lesquels il n'existe aucune donnée expérimentale.

C'est dans ce but que Jenkins *et al.* [205] ont introduit ce qu'ils appellent la règle isomégéthique, du grec $\mu\epsilon\gamma\epsilon\theta o\varsigma$ (« megethos ») signifiant « taille ». Cette règle stipule que les sels ayant la même formule brute et possédant les mêmes charges — c'est-à-dire les mêmes facteurs de force ionique I — ont des volumes d'unité de formule approximativement égaux. Ceci est illustré par l'équation 5.20 pour les sels et par l'équation 5.21 pour les ions, en considérant les volumes comme additifs.

$$V(\mathrm{NO}_x^+\mathrm{ClO}_y^-) \approx V(\mathrm{NO}_y^+\mathrm{ClO}_x^-) \approx V(\mathrm{ClO}_y^+\mathrm{NO}_x^-) \approx V(\mathrm{ClO}_x^+\mathrm{NO}_y^-) \tag{5.20}$$

$$V(\mathrm{NO}_x^+) + V(\mathrm{ClO}_y^-) \approx V(\mathrm{NO}_y^+) + V(\mathrm{ClO}_x^-) \approx V(\mathrm{ClO}_y^+) + V(\mathrm{NO}_x^-) \approx \cdots \tag{5.21}$$

Dans l'approximation isomégéthique, il existe plusieurs combinaisons possibles permettant d'estimer le volume d'un ion inconnu. En raison de cette part d'arbitraire et de la nécessité de se constituer une base de données de volumes, cette méthode n'a pas été mise en œuvre dans ce travail.

Une méthode à la fois plus simple, car implémentée dans le logiciel *Gaussian*, moins arbitraire et au champ d'application plus vaste, car indépendante de l'ion considéré, consiste à calculer le volume à l'intérieur de l'isocontour à 0,001 a.u. (électrons/bohr^3) de la densité électronique. Une étude de Qiu *et al.* [206] portant sur 45 nitramines a montré une bonne correspondance (sauf pour celles contenant du fluor) entre les densités expérimentales et celles déterminées à partir des volumes calculés au niveau B3LYP/6-31G(d,p). L'utilisation de bases plus étendues (6-311G(d,p), 6-31+G(d,p) et 6-311++G(d,p)) a pour effet d'augmenter légèrement les volumes calculés, ce qui diminue dans ce cas la corrélation avec les valeurs expérimentales. Quant aux calculs

semi-empiriques, ils surestiment tous grandement les volumes des nitramines. Ces résultats contrastent avec ceux de Jenkins *et al.* [205], qui ont constaté que les volumes de sels inorganiques, principalement des composés métalliques et halogénés, calculés au niveau B3LYP/LANL2DZpd sont systématiquement plus faibles que les valeurs expérimentales à l'état solide, et ce, de 10 à 40 %. Afin de pouvoir conclure sur l'utilisation de cette méthode pour des systèmes plus variés, Rice *et al.* [207] ont calculé les volumes de 289 composés (180 molécules CHNO, 38 molécules possédant plus de 50 % d'azote ou des cycles azotés et 71 sels énergétiques) au niveau B3LYP/6-31G(d,p), à partir des géométries optimisées au même niveau de théorie, et les ont comparés aux valeurs expérimentales correspondantes.

Les optimisations de géométrie étant effectuées au zéro absolu, la structure finale n'inclut aucun effet d'expansion thermique au niveau des liaisons intramoléculaires. Pour les 180 molécules CHNO, Rice *et al.* [207] ont calculé les volumes corrigés $V_{\mathrm{Opt,corr}T}$ à partir des volumes des structures optimisées V_{Opt}, de la température T et d'un cœfficient d'expansion thermique α déterminé par régression sur les valeurs expérimentales des ces 180 composés. L'équation 5.22 utilisée considère que le volume varie linéairement avec la température [208].

$$V_{\mathrm{Opt,corr}T} = V_{\mathrm{Opt}}(1 + \alpha T) \tag{5.22}$$

Rice *et al.* [207] ont ainsi constaté que l'effet de cette correction thermique est minimal car elle n'améliore pas significativement les volumes calculés à 0 K au niveau B3LYP/6-31G(d,p) (différence de 0,1 % entre les RMSD). La variation est cependant plus importante dans le cas des volumes expérimentaux (différence de 2,2 % entre les RMSD). À titre de comparaison, le volume expérimental (V_{UC}/Z) de l'azoture de 2,2-diméthyltriazanium est de 145 Å^3 à 110 K contre 151 Å^3 à 298 K, ce qui correspond à une variation de ΔH_L de $-1{,}5\,\mathrm{kcal_{th}/mol}$ avec les cœfficients de Jenkins *et al.* [191] et de $-1{,}1\,\mathrm{kcal_{th}/mol}$ avec ceux de Gutowski *et al.* [198]. Il est intéressant de noter que cette différence est assez faible. Et pour cause, l'énergie de réseau, calculée selon l'équation 5.15, ne dépend pas directement du volume du composé mais de sa racine cubique. De ce fait, il n'est pas nécessaire de rechercher une très haute précision sur le volume, car des erreurs dans son estimation n'entraîneront qu'une moindre variation de l'énergie de réseau calculée.

D'autre part, les résultats obtenus avec les 38 composés plus richement azotés sont tout aussi bons que ceux obtenus avec les 180 molécules CHNO. La technique de Rice *et al.* [207] semble donc raisonnablement transférable à cette classe de composés.

Rice *et al.* [207] ont constaté que, contrairement au cas des composés moléculaires, les volumes issus des structures optimisées des 71 sels énergétiques présentent des RMSD plus importantes que les volumes déterminés à partir des structures expérimentales. Plus précisément, les différences entre ces deux approches du volume sont très faibles pour les ions ne possédant pas d'atome d'hydrogène, mais significativement plus importantes dans le cas contraire. L'examen des liaisons N−H et C−H a révélé qu'elles sont systématiquement plus longues dans les structures optimisées au niveau B3LYP/6-31G(d,p) que dans les structures expérimentales. Rice *et al.* [207] ont alors

proposé l'équation empirique 5.23 permettant de corriger la surestimation des volumes calculés à ce niveau de théorie, en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène nH de l'ion considéré.

$$V_{\mathrm{Opt,corr}V} = V_{\mathrm{Opt}} - (0{,}6763 + 0{,}9418 \times n\mathrm{H}) \tag{5.23}$$

Toujours selon cette même définition du volume — l'intérieur de l'isocontour à 0,001 a.u. de la densité électronique, Dixon *et al.* [184] ont effectué ce calcul pour N_3^-, N_5^- et N_5^+ au niveau B3LYP/6-31+G(d). Par la suite, Gutowski *et al.* [209] ont utilisé la méthode B3LYP/DZVP2 pour les cations et B3LYP/aug-cc-pVDZ pour les anions de sels énergétiques et de liquides ioniques. Quelques années plus tard, Gutowski *et al.* [198] ont déterminé les enthalpies de formation de 23 sels énergétiques d'imidazolium, de 1,2,4-triazolium et de tétrazolium à l'aide de réactions isodesmiques et des volumes ioniques calculés cette fois au niveau B3LYP/TZVP [19] pour les anions comme pour les cations. Pour les ions « plats » (nitrate et azolate), les volumes expérimentaux sont systématiquement plus petits que les volumes calculés alors que pour l'anion perchlorate, le volume calculé est légèrement surestimé. Sur la base de ces observations, Gutowski *et al.* [198] ont développé l'équation empirique 5.24 afin de corriger les volumes des sels de leur étude calculés au niveau B3LYP/TZVP.

$$V_{\mathrm{TZVP,corr}} = 1{,}03 \times V_{\mathrm{TZVP}} - 0{,}03 \tag{5.24}$$

En pratique

Dans ce qui précède, tous les auteurs ont considéré la même définition du volume, à savoir celui à l'intérieur de l'isocontour à 0,001 a.u. de la densité électronique. Ce dernier est calculé au même niveau de théorie que l'optimisation de géométrie préalable, mais aucun des ces auteurs n'a procédé de la même manière. Seuls Rice *et al.* [207] ont utilisé l'API de VTK (*Visualization Toolkit*) [211] pour développer un outil qui génère l'isosurface voulue à partir de la densité électronique, obtenue grâce à l'utilitaire `cubegen` de *Gaussian*. Les autres ont utilisé la méthode disponible dans *Gaussian* via le mot-clé `Volume`, qui repose sur des intégrations de type Monte-Carlo [212] ; par conséquent, les volumes sont précis à environ deux chiffres significatifs. Qiu *et al.* [206] ont conservé les réglages par défaut, à savoir une densité de 20 points par bohr^3, conduisant à des volumes précis à 10 % selon *Gaussian*. Jenkins *et al.* [205] quant à eux, ont utilisé l'option `Tight` générant plus de points (100 au lieu de 20) pour une meilleure intégration. Gutowski *et al.* [198] sont allés encore plus loin avec l'option `IOp(6/45=2500)` permettant d'utiliser 2500 points, ce qui selon eux, leur a permis d'obtenir des volumes reproductibles à 1 %.

Étant donné que l'approche de Rice *et al.* [207] nécessite d'élaborer un outil supplémentaire, cette méthode ne sera pas mise en œuvre dans ce travail. Afin de se faire une meilleure idée de la précision de la méthode `Volume` de *Gaussian*, le volume d'une molécule d'eau a été calculé suivant les trois variantes évoquées ci-dessus. Tous

19. TZVP est une base optimisée pour la DFT [210].

les calculs ont été effectués au niveau B3LYP/6-31G(d,p), sur la molécule optimisée au même niveau de théorie. Trois fichiers d'entrée contenant les mêmes coordonnées atomiques optimisées ont été préparés ; les sections *Route* correspondantes sont :

- `# b3lyp/6-31g(d,p) scf=tight volume`
- `# b3lyp/6-31g(d,p) scf=tight volume=tight`
- `# b3lyp/6-31g(d,p) scf=tight volume iop(6/45=2500)`

Chacun de ces trois fichiers d'entrée a été exécuté cinq fois et les volumes relevés à la ligne `Molar Volume` (en bohr^3) dans les fichiers de sortie ont été regroupés dans le tableau 5.3 et convertis [20] en angströms cubes pour comparaison. En temps normal, il n'est pas nécessaire de relever autant de chiffres après la virgule pour les volumes, mais dans ce cas, cela permet de mieux mettre en évidence les différences.

Nombre de points pour l'intégration	Volumes calculés (bohr^3)	(Å^3)	Moyenne (Å^3)	Écart-type (Å^3)
20	158,795	23,531	23,972	3,188 ($\sim$ 13,3 %)
	163,757	24,266		
	129,021	19,119		
	168,72	25,002		
	188,569	27,943		
100	170,018	25,194	27,245	1,483 ($\sim$ 5,4 %)
	186,822	27,684		
	183,856	27,245		
	180,891	26,805		
	197,695	29,295		
2500	179,683	26,626	26,345	0,292 ($\sim$ 1,1 %)
	179,841	26,650		
	176,995	26,228		
	177,232	26,263		
	175,176	25,958		

TABLEAU 5.3 : Comparaison des volumes d'une molécule d'eau, calculés avec différentes variantes de la méthode disponible dans *Gaussian*.

Les méthodes MONTE-CARLO reposant sur des techniques probabilistes (utilisation de processus aléatoires), il est normal que le résultat de chaque calcul soit différent. Dans le cas présent, les variations peuvent cependant être réduites en augmentant le nombre de points utilisés pour l'intégration. Quoi qu'il en soit, le caractère variable du résultat impose d'effectuer plusieurs fois le même calcul et d'utiliser la moyenne des différents essais, ce qui alourdit la procédure de calcul du volume. Cette méthode a donc été délaissée au profit d'une autre approche, plus précise et reproductible.

20. $1\,\text{bohr}^3 = a_0^3\,\text{Å}^3$ avec $a_0 = 0{,}5291772\,\text{Å}$.

L'autre approche en question repose sur un calcul SCRF, dans lequel le soluté (c'est-à-dire le composé d'intérêt) est placé dans une cavité au sein d'un solvant, modélisé par un continuum de constante diélectrique uniforme (le champ de réaction). La cavité peut être définie de plusieurs manières, mais la plus intéressante dans le cas présent est celle qui repose sur le modèle du continuum polarisable utilisant une surface d'isodensité (IPCM) [213]. Cette méthode calcule d'abord l'énergie en phase gazeuse et la densité électronique correspondante, puis commence à évaluer l'effet du solvant selon le modèle IPCM à partir de la deuxième itération. Étant donné que seule la première itération est utile dans ce contexte, le calcul est arrêté après cette dernière en ajoutant la ligne `%kjob l117 2` dans le *Link 0* du fichier d'entrée. Pour plus de clarté, le fichier d'entrée utilisé pour calculer le volume d'une molécule d'eau avec cette méthode est reproduit ci-contre :

```
%kjob l117 2
#p b3lyp/6-31g(d,p) scf=tight scrf=ipcm

Volume calculation on optimized geometry with extended output

0 1
 O                  0.00000000    0.00000000    0.11918900
 H                  0.00000000    0.75928700   -0.47675500
 H                  0.00000000   -0.75928700   -0.47675500

78.3553  0.001
```

La section *Route* doit commencer par `#p` (au lieu de `#` en temps normal), pour forcer le programme à inscrire plus de détails dans le fichier de sortie, en particulier le volume de la cavité. Dans la dernière ligne, le premier nombre (78,3553) correspond à la constante diélectrique du solvant (l'eau dans ce cas), nécessaire pour un calcul de type IPCM ; le calcul étant arrêté avant que cette valeur soit utilisée, elle ne sera pas prise en compte, mais doit néanmoins être présente pour que le programme fonctionne. Le dernier nombre (0,001) est la valeur de l'isodensité (en électrons/bohr^3) choisie pour définir la cavité. La valeur à relever dans le fichier de sortie est désignée par `Volume of Solute Cavity` ; aucune unité n'est précisée, mais par défaut dans *Gaussian*, cela signifie qu'il s'agit d'unités atomiques, soit des bohr^3 dans ce cas. Dans l'exemple ci-dessus, la valeur relevée est de 177,8038 bohr^3 soit 26,348 Å^3 (identique pour chaque exécution du fichier d'entrée), très proche de la moyenne obtenue avec 2500 points pour cinq calculs de type Monte-Carlo avec le mot-clé `Volume`.

5.5 Application aux composés de l'étude

5.5.1 Volumes ioniques et enthalpies de réseau

Volumes expérimentaux à température ambiante (DRX)

Pour les sels de 2,2-diméthyltriazanium préparés — 5-aminotétrazolate (**ATZ**), 5,5'-azo*bis*tétrazolate (**AZTZ**), azoture (**N3**), 5-nitrotétrazolate (**NTZ**) et nitroformiate (**NF**), les valeurs de V ont été déterminées expérimentalement et les valeurs de ΔU_L (formule 5.15) ainsi que de ΔH_L ont été calculées. Les résultats obtenus avec les cœfficients α et β de Jenkins *et al.* [191] sont présentés dans le tableau 5.4 et ceux obtenus avec les cœfficients de Gutowski *et al.* [198] pour les sels de type MX (1:1) sont listés dans le tableau 5.5. Les valeurs des enthalpies de réseau calculées à la manière de Gutowski *et al.* [198] sont plus élevées d'une vingtaine de kcal_{th}/mol que celles calculées selon la méthode initiale de Jenkins *et al.* [191].

Sel	V (nm^3)	ΔU_L (kJ/mol)	ΔH_L (kJ/mol)	ΔH_L (kcal_{th}/mol)
ATZ	0,200	504,9	509,8	121,8
AZTZ	0,381	1188,7	1196,1	285,9
N3	0,151	544,0	547,7	130,9
NTZ	0,222	491,3	496,3	118,6
NF	0,242	480,2	485,2	116,0

Tableau 5.4 : Enthalpies de réseau de sels de 2,2-diméthyltriazanium calculées avec les cœfficients α et β de Jenkins *et al.* [191] ($T = 298{,}15\,\text{K}$).

Sel	V (nm^3)	ΔU_L (kJ/mol)	ΔH_L (kJ/mol)	ΔH_L (kcal_{th}/mol)
ATZ	0,200	599,3	604,3	144,4
N3	0,151	627,1	630,8	150,8
NTZ	0,222	589,7	594,7	142,1
NF	0,242	581,8	586,8	140,2

Tableau 5.5 : Enthalpies de réseau de sels de 2,2-diméthyltriazanium calculées avec les cœfficients α et β de Gutowski *et al.* [198] ($T = 298{,}15\,\text{K}$).

Volumes calculés

Autant que possible, il est préférable d'utiliser les volumes expérimentaux plutôt que les volumes calculés. Cependant, les données expérimentales ne sont pas toujours disponibles, comme dans le cas du dinitroamidure de 2,2-diméthyltriazanium par exemple ; il convient donc de déterminer quelle est la méthode de calcul des volumes

permettant d'obtenir les résultats les plus proches de l'expérience. Pour ce faire, les volumes du cation 2,2-diméthyltriazanium et des différents anions ont été calculés séparément puis additionnés (formule 5.19) afin d'obtenir les volumes des différents sels. Dans tous les cas, la méthode IPCM a été utilisée avec la fonctionnelle B3LYP. Conformément à ce qui a été relevé dans la littérature et décrit précédemment, trois bases d'orbitales ont été utilisées, à savoir 6-31G(d,p), 6-31+G(d) et TZVP, afin de déterminer les volumes correspondants ($V_{\text{6-31G(d,p)}}$, $V_{\text{6-31+G(d)}}$ et V_{TZVP}). De plus, les volumes corrigés obtenus avec les formules 5.23 ($V_{\text{6-31G(d,p),corrRice}}$) et 5.24 ($V_{\text{TZVP,corrGutowski}}$) ont également été comparés avec les valeurs expérimentales (tableau 5.6).

Pour chacune des différentes méthodes de prédiction, il convient de considérer la racine de la moyenne des carrés des écarts (RMSD). La RMSD la plus faible (7,3 Å^3) est obtenue avec la méthode B3LYP/6-31G(d,p) sans correction ultérieure. Les valeurs de $V_{\text{6-31G(d,p)}}$ calculées de cette manière sont supérieures aux valeurs expérimentales, sauf pour les sels comportant des groupements nitro, pour lesquels l'écart est d'ailleurs le plus faible. Les volumes $V_{\text{6-31G(d,p),corrRice}}$ obtenus en appliquant la formule 5.23 aux volumes $V_{\text{6-31G(d,p)}}$ sont quant à eux tous plus faibles que les volumes expérimentaux, sauf dans le cas de l'azoture, conduisant à une RMSD de 8,3 Å^3. Les volumes calculés à l'aides des autres méthodes, à savoir V_{TZVP}, $V_{\text{6-31+G(d)}}$ et $V_{\text{TZVP,corrGutowski}}$, sont tous systématiquement plus élevés que les valeurs expérimentales ; les RMSD correspondantes sont respectivement de 14,5 Å^3, 18,6 Å^3 et 21,9 Å^3.

Maintenant que la méthode la plus efficace a été mise en évidence, il convient de l'appliquer au seul composé de ce travail pour lequel aucun volume expérimental n'a pu être déterminé. Ainsi, au niveau B3LYP/6-31G(d,p), le volume du dinitroamidure de 2,2-diméthyltriazanium à température ambiante est de 203 Å^3. Il est alors possible de calculer son enthalpie de réseau à 298,15 K, égale à 508,0 kJ/mol (121,4 kcal_{th}/mol) avec les cœfficients α et β de Jenkins *et al.* [191] et à 603,0 kJ/mol (144,1 kcal_{th}/mol) avec ceux de Gutowski *et al.* [198].

5.5.2 Choix des niveaux de théorie

Devant l'étendue des combinaisons possibles entres les méthodes et les bases d'orbitales existantes, il est essentiel de choisir un modèle en adéquation avec le système à traiter et les ressources disponibles. Dans ce travail, plusieurs niveaux de théorie seront mis en œuvre et comparés avec les résultats expérimentaux, afin de déterminer lequel est le plus adapté aux composés ioniques richement azotés étudiés.

Parmi les méthodes de calcul en phase gazeuse présentées en section 5.2, il est évident que la théorie HF est inadaptée ; en effet, le traitement trop partiel de la corrélation électronique ne conduit pas à des énergies suffisamment précises [93] par rapport à d'autres méthodes usuelles. En ce qui concerne l'optimisation de géométrie et le calcul de fréquences, les méthodes DFT et MP2 sont les plus courantes car elles incluent la corrélation électronique pour un coût de calcul raisonnable. En outre, les méthodes DFT ont l'avantage d'être plus rapides que MP2 (temps de calcul proportionnel à N^3 contre N^5), mais également plus précises [5, 82], surtout avec des fonctionnelles hybrides comportant l'échange B3 de Becke, en particulier B3LYP et

Sel	Volume considéré	Valeur (Å^3)	$V_{\text{calc.}} - V_{\text{exp.}}$ (Å^3)
ATZ	$V_{\text{exp.}}$	200,1	
	$V_{\text{6-31G(d,p)}}$	205,7	5,6
	$V_{\text{6-31+G(d)}}$	216,4	16,3
	V_{TZVP}	213,2	13,1
	$V_{\text{6-31G(d,p),corrRice}}$	193,7	−6,4
	$V_{\text{TZVP,corrGutowski}}$	219,6	19,5
AZTZ	$V_{\text{exp.}}$	381,5	
	$V_{\text{6-31G(d,p)}}$	389,6	8,1
	$V_{\text{6-31+G(d)}}$	409,5	28,0
	V_{TZVP}	402,8	21,3
	$V_{\text{6-31G(d,p),corrRice}}$	379,5	−2,0
	$V_{\text{TZVP,corrGutowski}}$	414,8	33,3
N3	$V_{\text{exp.}}$	151,4	
	$V_{\text{6-31G(d,p)}}$	164,1	12,7
	$V_{\text{6-31+G(d)}}$	173,7	22,3
	V_{TZVP}	170,2	18,8
	$V_{\text{6-31G(d,p),corrRice}}$	154,0	2,6
	$V_{\text{TZVP,corrGutowski}}$	175,3	23,9
NTZ	$V_{\text{exp.}}$	221,8	
	$V_{\text{6-31G(d,p)}}$	221,1	−0,7
	$V_{\text{6-31+G(d)}}$	232,0	10,2
	V_{TZVP}	228,2	6,4
	$V_{\text{6-31G(d,p),corrRice}}$	211,0	−10,8
	$V_{\text{TZVP,corrGutowski}}$	235,0	13,2
NF	$V_{\text{exp.}}$	242,1	
	$V_{\text{6-31G(d,p)}}$	238,9	−3,2
	$V_{\text{6-31+G(d)}}$	250,9	8,8
	V_{TZVP}	247,9	5,8
	$V_{\text{6-31G(d,p),corrRice}}$	228,8	−13,3
	$V_{\text{TZVP,corrGutowski}}$	255,3	13,2

Tableau 5.6 : Volumes des sels de 2,2-diméthyltriazanium calculés avec différentes méthodes et écarts avec les volumes expérimentaux.

B3PW91 [81, 89]. Au-delà, les méthodes plus hautement corrélées comme MP4, CI, CC et QCI ne sont pas des choix judicieux pour l'analyse conformationnelle — et donc le calcul de fréquences, car elles sont trop coûteuses et le résultat n'est généralement pas significativement meilleur par rapport à une géométrie obtenue à un niveau de théorie inférieur. Ces méthodes, en particulier CCSD(T) et QCISD(T), sont donc généralement utilisées pour des calculs *single point* sur des géométries optimisées et constituent alors le résultat le plus précis, servant de référence pour estimer la validité de méthodes moins lourdes.

Outre la méthode, la base d'orbitales doit également être choisie avec attention. Ceci est particulièrement important pour l'optimisation de géométrie ; pour les calculs *single point*, plus la base est étendue et meilleur sera le résultat, du moins pour les calculs *ab initio*, mais pas nécessairement en DFT. Pour les composés polyazotés, Kwon et McKee [10] recommandent l'utilisation de bases au moins à triple-ζ, comme par exemple 6-311+G(d). Dans la section de ce travail concernant les facteurs correctifs, l'avantage des bases à triple-ζ a également été mis en exergue, en particulier par Anderson *et al.* [78]. De plus, il est indispensable d'utiliser des fonctions de polarisation, en particulier pour obtenir des fréquences de vibration correctes. Le minimum en DFT est (d), mais plus fréquemment (d,p), et même (2d,p) pour l'hydrazine [78], dont dérive le cation 2,2-diméthyltriazanium de ce travail. En général, il n'est pas nécessaire, ni même judicieux, d'imposer des orbitales de polarisation *f* sur les éléments de la deuxième période ou *d* sur les atomes d'hydrogène lors de l'optimisation, car elles peuvent conduire à des interactions qui n'ont pas lieu d'être. En raison des composés anioniques de ce travail, l'utilisation de fonctions diffuses — sur les atomes « lourds »— est indispensable. Elles ne sont pas nécessaires pour les cations, mais les ions étant calculés séparément, il faut utiliser la même méthode pour chacun d'eux afin de pouvoir légitimement combiner les résultats.

Plutôt que d'effectuer l'optimisation de géométrie avec une certaine méthode puis un calcul *single point* à un niveau de théorie plus élevé, il est possible d'avoir recours à des méthodes composites. Ces dernières ont pour objectif d'approcher le résultat d'un calcul de très haut niveau, par le biais de termes correctifs, pour un temps de calcul moindre. Par exemple, un calcul G2(B3LYP/MP2/CC) — une version modifiée de G2(MP2) — est plus précis et plus rapide qu'un calcul effectué au niveau B3LYP/6-311+G(3df,2p) [85]. Contrairement aux méthodes G-*n*, les méthodes CBS sont *size-consistent* ; de plus, à génération équivalente, les méthodes CBS sont significativement plus rapides que les méthodes G-*n*. La méthode CBS la moins coûteuse, CBS-4M, effectue l'optimisation de géométrie et le calcul de la ZPE au niveau UHF/3-21G(d) [214], inadapté aux composés étudiés. La méthode CBS-QB3 par contre, réalise ces opérations au niveau B3LYP/6-311G(2d,d,p) [69], ce qui correspond bien mieux aux remarques précédentes sur le niveau de théorie nécessaire. Cependant, aucune des méthodes composites G-*n* et CBS implémentées dans *Gaussian* n'utilise de fonctions diffuses lors de l'optimisation et du calcul de fréquences. Certains auteurs ont remédié à cet écueil, comme par exemple Brinck *et al.* [6], qui ont élaboré la méthode G2X par modification de G2.

D'après les remarques précédentes et les facteurs correctifs disponibles, les niveaux de théorie suivants ont été retenus :

- B3LYP/6-311+G(2d,p) avec le facteur 0,9877 pour les ZPE [78]
- B3LYP/6-311++G(3df,3pd)//B3LYP/6-311+G(2d,p)
- B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2d,p)
- CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(2d,p)
- CBS-QB3

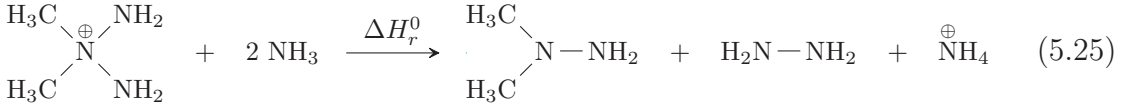
5.5.3 Calcul des enthalpies de formation

Choix des réactions et des valeurs expérimentales

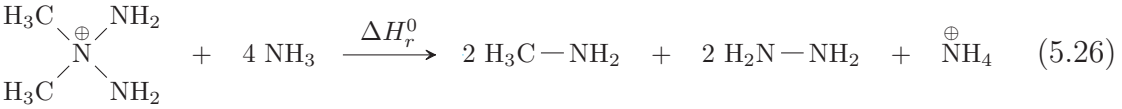
La taille raisonnable des composés à modéliser et les ressources informatiques disponibles (*cluster*) permettent l'utilisation de méthodes hautement corrélées pour cette étude. Par conséquent, il est tout à fait envisageable d'avoir recours à des réactions de formation ou d'atomisation et d'en attendre une bonne précision. Il en est de même concernant les réactions de protonation, qui constituent un accès simple aux composés anioniques d'intérêt, pour peu que les grandeurs thermodynamiques de la forme moléculaire soient connues. Cependant, les réactions isodesmiques restent intéressantes, eu égard à leur vocation de compensation des erreurs, inhérentes à chaque modèle. Comme déjà évoqué en section 5.3.2, l'utilisation de réactions isodesmiques « par séparation de liaison » permet de réduire la part d'arbitraire dans leur choix. S'il persiste plusieurs possibilités pour ces réactions, il convient de préférer celles dont les coefficients stœchiométriques sont les plus petits, ainsi que celles pour lesquelles les valeurs expérimentales d'enthalpies de formation en phase gazeuse sont les plus précises. Il est possible de le vérifier en examinant la manière dont les auteurs de ces mesures ont procédé ; en cas de doute, la source la plus récente est généralement préférable. Les principales bases de données utilisées, accessibles via Internet, sont le WebBook de Chimie NIST [51] et le Handbook of Chemistry & Physics [215], avec une préférence pour NIST car les références des publications sources sont mentionnées clairement.

Cation 2,2-diméthyltriazanium

Les réactions (5.25) et (5.26) sont toutes deux parfaitement acceptables, avec *a priori* une préférence pour (5.25) au regard des cœfficients stœchiométriques.



(5.25)



(5.26)

La méthode consiste à calculer séparément l'enthalpie de chaque composé, afin de déterminer l'enthalpie de la réaction isodesmique utilisée, selon l'équation 5.27. À titre d'exemple, le calcul de l'enthalpie de la réaction 5.25 est explicité dans l'équation 5.28.

$$\Delta H_r^0 = \sum H^0(\text{produits}) - \sum H^0(\text{réactifs}) \tag{5.27}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{r,\text{calc}} = {} & H^0_{\text{calc}}(\text{UDMH}) + H^0_{\text{calc}}(\text{N}_2\text{H}_4) + H^0_{\text{calc}}(\text{NH}_4^+) \\ & - H^0_{\text{calc}}(\text{DMTZ}^+) - 2 \times H^0_{\text{calc}}(\text{NH}_3) \end{aligned} \tag{5.28}$$

Ensuite, l'enthalpie de formation du composé d'intérêt est déterminée à partir de l'enthalpie de réaction précédemment calculée et des enthalpies de formation expérimentales en phase gazeuse des autres composés. Pour reprendre l'exemple précédent, l'enthalpie de formation du cation 2,2-diméthyltriazanium en phase gaz, d'après la réaction 5.25, se calcule à l'aide de l'équation 5.29.

$$\begin{aligned}\Delta H_f^0(\mathrm{DMTZ^+}) = \Delta H_{f,\mathrm{exp}}^0(\mathrm{UDMH}) + \Delta H_{f,\mathrm{exp}}^0(\mathrm{N_2H_4}) + \Delta H_{f,\mathrm{exp}}^0(\mathrm{NH_4^+}) \\ - \Delta H_{r,\mathrm{calc}}^0 - 2 \times \Delta H_{f,\mathrm{exp}}^0(\mathrm{NH_3})\end{aligned} \tag{5.29}$$

Les tableaux 5.7 et 5.8 présentent les enthalpies de formation en phase gazeuse du cation 2,2-diméthyltriazanium, calculées respectivement à partir des réactions 5.25 et 5.26. Le temps de calcul réel est également indiqué ; ce dernier correspond à la somme des « temps processeur » (*CPU time*) nécessaires pour chaque composé, divisés par le nombre de cœurs utilisés [21].

Méthode	ΔH_f^0 (kJ/mol)	Temps
B3LYP/6-311+G(2d,p)	790,0	8 min
B3LYP/6-311++G(3df,3pd) //B3LYP/6-311+G(2d,p)	786,8	11 min
B3LYP/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2d,p)	788,2	16 min
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2d,p)	765,5	13,7 h
CBS-QB3	770,6	11 min

Tableau 5.7 : Enthalpies de formation en phase gazeuse du cation 2,2-diméthyltriazanium, d'après la réaction isodesmique 5.25.

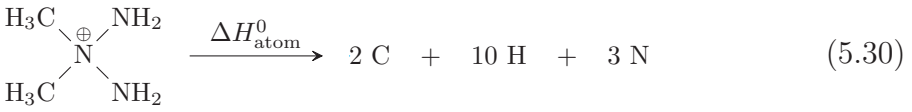
En considérant que les calculs CCSD(T) conduisent aux résultats les plus proches de la valeur exacte, il apparaît que les enthalpies de formation du cation 2,2-diméthyltriazanium calculées avec la fonctionnelle hybride B3LYP sont systématiquement surestimées. Cet écart est de 20–25 kJ/mol avec la réaction 5.25 et de 35–40 kJ/mol avec la réaction 5.26, ce qui entérine la préférence initiale pour 5.25. Par conséquent, afin de ne pas surcharger inutilement cette partie, seule cette dernière réaction sera utilisée dans la suite. Dans le cas des méthodes les plus précises, à savoir CCSD(T) et CBS-QB3, l'écart entre les valeurs obtenues avec les réactions 5.25 et 5.26, est relativement faible (de l'ordre de 5 kJ/mol). Dans tous les cas, l'ordre de grandeur reste le même, bien inférieur aux 1197 kJ/mol annoncés par Shreeve *et al.* [149], en utilisant la réaction isodesmique 5.26 et la méthode composite G2.

21. Tous les calculs se sont déroulés sur un *cluster*, avec 12 processeurs et 22 Go de mémoire vive (voir détails techniques en partie expérimentale).

Méthode	ΔH_f^0 (kJ/mol)	Temps
B3LYP/6-311+G(2d,p)	800,0	6 min
B3LYP/6-311++G(3df,3pd) //B3LYP/6-311+G(2d,p)	795,4	8 min
B3LYP/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2d,p)	797,2	12 min
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2d,p)	759,8	10,9 h
CBS-QB3	764,1	8 min

TABLEAU 5.8 : Enthalpies de formation en phase gazeuse du cation 2,2-diméthyltriazanium, d'après la réaction isodesmique 5.26.

Afin d'éviter les erreurs liées aux choix arbitraires dans l'élaboration d'une réaction isodesmique, ainsi que celles imputables aux valeurs expérimentales, les réactions d'atomisations constituent une alternative excellente et sans équivoque. En effet, il n'en existe qu'une pour chaque composé et les seules valeurs expérimentales nécessaires concernent les atomes, ces dernières étant connues avec précision. Toutefois, les réactions d'atomisation ne bénéficiant pas de l'inhérente compensation des erreurs faisant la force des réactions isodesmiques, il est nécessaire d'avoir recours à des méthodes hautement corrélées, soit CCSD(T) et CBS-QB3 dans le cas présent. Cependant, le temps nécessaire pour un calcul CCSD(T) est très supérieur à celui que requiert un calcul CBS-QB3, pour un résultat qui n'est pas significativement différent pour les besoins de cette étude. Par conséquent, seule la méthode CBS-QB3 sera dorénavant utilisée avec les réactions d'atomisation. Ainsi, l'enthalpie de formation en phase gazeuse du cation 2,2-diméthyltriazanium, d'après la réaction 5.30, se calcule selon l'équation 5.31. Le résultat, présenté dans le tableau 5.9, est très proche de ceux obtenus précédemment, en particulier avec la réaction 5.25.



(5.30)

$$\Delta H_f^0(\mathrm{DMTZ^+}) = 2 \times \Delta H_{f,\mathrm{exp}}^0(\mathrm{C}) + 10 \times \Delta H_{f,\mathrm{exp}}^0(\mathrm{H}) + 3 \times \Delta H_{f,\mathrm{exp}}^0(\mathrm{N}) - \Delta H_{\mathrm{atom,calc}}^0 \tag{5.31}$$

Méthode	ΔH_f^0 (kJ/mol)	Temps
CBS-QB3	773,5	7 min

TABLEAU 5.9 : Enthalpie de formation en phase gazeuse du cation 2,2-diméthyltriazanium, d'après la réaction d'atomisation 5.30.

Anion azoture et sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant

Dans le cas de l'anion azoture, la réaction de protonation 5.32 est plus intuitive qu'une réaction isodesmique. Cependant, son efficacité dépendra d'autant plus du niveau de théorie.

$$\overset{\ominus}{\mathrm{N}}=\overset{\oplus}{\mathrm{N}}=\overset{\ominus}{\mathrm{N}} \quad + \quad \mathrm{H}^{\oplus} \xrightarrow{\Delta H_r^0} \quad \overset{\ominus}{\mathrm{N}}=\overset{\oplus}{\mathrm{N}}=\mathrm{N}-\mathrm{H} \tag{5.32}$$

Le tableau 5.10 présente les enthalpies de formation de cet anion, ainsi que celles du sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant. Ces dernières sont calculées selon l'équation 5.12, avec les enthalpies de réseau déterminées à partir des cœfficients de JENKINS *et al.* [191] et ceux de GUTOWSKI *et al.* [198], dont les valeurs sont respectivement issues des tableaux 5.4 et 5.5.

Méthode	ΔH_f^0 (kJ/mol)			Temps
	anion	$\mathrm{sel}_{\mathrm{JENKINS}}$	$\mathrm{sel}_{\mathrm{GUTOWSKI}}$	
B3LYP/6-311+G(2d,p)	182,7	425,0	341,9	9 min
B3LYP/6-311++G(3df,3pd) //B3LYP/6-311+G(2d,p)	186,3	425,4	342,3	12 min
B3LYP/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2d,p)	186,8	427,3	344,2	17 min
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2d,p)	188,8	406,6	323,5	13,8 h
CBS-QB3	186,9	409,8	326,7	11 min

TABLEAU 5.10 : Enthalpies de formation de l'anion azoture en phase gazeuse et du sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant, d'après la réaction isodesmique 5.25 et la réaction de protonation 5.32.

L'enthalpie de formation expérimentale, déterminée précédemment à l'aide d'un calorimètre, est de $352{,}0 \pm 59{,}7\,\mathrm{kJ/mol}$. Malgré l'incertitude liée à cette mesure, il apparaît que les valeurs calculées en meilleure adéquation avec cette valeur expérimentale sont celles qui utilisent les cœfficients de GUTOWSKI *et al.* [198]. Les cœfficients de JENKINS *et al.* [191] quant à eux, conduisent à des valeurs calculées systématiquement plus élevées d'environ $83\,\mathrm{kJ/mol}$. Cette tendance se retrouve également avec la réaction d'atomisation 5.33.

$$N_3^{\ominus} \xrightarrow{\Delta H^0_{\text{atom}}} 3\ N \tag{5.33}$$

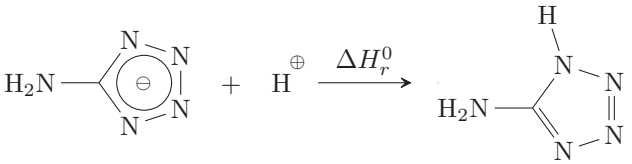
Méthode	ΔH_f^0 (kJ/mol)			Temps
	anion	$\text{sel}_{\text{Jenkins}}$	$\text{sel}_{\text{Gutowski}}$	
CBS-QB3	190,5	416,2	333,1	8 min

Tableau 5.11 : Enthalpie de formation de l'anion azoture en phase gazeuse et du sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant, d'après les réactions d'atomisation 5.30 et 5.33.

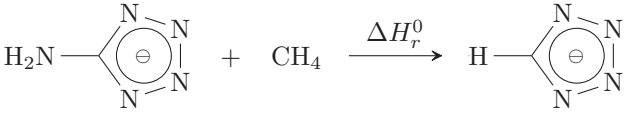
Anion 5-aminotétrazolate et sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant

Les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature permettent de déterminer l'enthalpie de formation de l'anion 5-aminotétrazolate à l'aide de la réaction de protonation 5.34 comme de la réaction isodesmique 5.35. Les valeurs calculées sont présentées respectivement dans les tableaux 5.12 et 5.13.

De nouveau, les enthalpies calculées avec la fonctionnelle hybride B3LYP sont systématiquement supérieures à celles déterminées aux niveaux CCSD(T) et CBS-QB3. Sachant que l'enthalpie de formation du 5-aminotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium, déterminée d'après des mesures en bombe calorimétrique, est de $335{,}2 \pm 34{,}7\,\text{kJ/mol}$, il apparaît cette fois encore que la meilleure adéquation obtenue par le calcul repose sur l'utilisation des cœfficients de Gutowski *et al.* [198] pour l'évaluation de l'enthalpie de réseau. À nouveau, les cœfficients de Jenkins *et al.* [191], conduisent à des valeurs de ΔH_f^0 systématiquement plus élevées, d'environ $95\,\text{kJ/mol}$ dans ce cas. Cependant, contrairement à l'azoture de 2,2-diméthyltriazanium, l'incertitude expérimentale est plus réduite et les seules valeurs comprises dans l'intervalle de confiance à 95 % (de 300,5 à 369,9 kJ/mol) sont issues des calculs CCSD(T) et CBS-QB3. De plus, les valeurs obtenues avec la réaction de protonation 5.34 sont plus proches de la moyenne expérimentale que celles issues de la réaction isodesmique 5.35, situées à la limite supérieure de l'intervalle de confiance.



(5.34)



(5.35)

De manière similaire à l'azoture de 2,2-diméthyltriazanium, l'enthalpie de formation du sel d'intérêt calculée selon une réaction d'atomisation — 5.36 ici — au niveau CBS-QB3, est supérieure d'une dizaine de kJ/mol à celle issue de la réaction de protonation

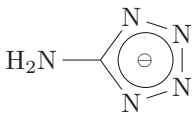
Méthode	ΔH_f^0 (kJ/mol)			Temps
	anion	$\text{sel}_{\text{JENKINS}}$	$\text{sel}_{\text{GUTOWSKI}}$	
B3LYP/6-311+G(2d,p)	181,1	461,3	366,8	14 min
B3LYP/6-311++G(3df,3pd) //B3LYP/6-311+G(2d,p)	186,0	463,0	368,5	19 min
B3LYP/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2d,p)	187,0	465,3	370,9	26 min
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2d,p)	177,9	433,6	339,1	2 jours
CBS-QB3	172,8	433,6	336,1	23 min

TABLEAU 5.12 : Enthalpies de formation de l'anion 5-aminotétrazolate en phase gazeuse et du sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant, d'après la réaction isodesmique 5.25 et la réaction de protonation 5.34.

Méthode	ΔH_f^0 (kJ/mol)			Temps
	anion	$\text{sel}_{\text{JENKINS}}$	$\text{sel}_{\text{GUTOWSKI}}$	
B3LYP/6-311+G(2d,p)	205,1	485,3	390,8	13 min
B3LYP/6-311++G(3df,3pd) //B3LYP/6-311+G(2d,p)	205,1	482,0	387,6	17 min
B3LYP/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2d,p)	205,3	483,6	389,2	23 min
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2d,p)	204,2	459,8	365,4	1,9 jour
CBS-QB3	202,7	463,4	369,0	20 min

TABLEAU 5.13 : Enthalpies de formation de l'anion 5-aminotétrazolate en phase gazeuse et du sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant, d'après les réactions isodesmiques 5.25 et 5.35.

correspondante. La valeur indiquée dans le tableau 5.14, en rapport avec les cœfficients de GUTOWSKI *et al.* [198], reste cependant dans l'intervalle de confiance susmentionné, ce qui la rend parfaitement recevable.



(5.36)

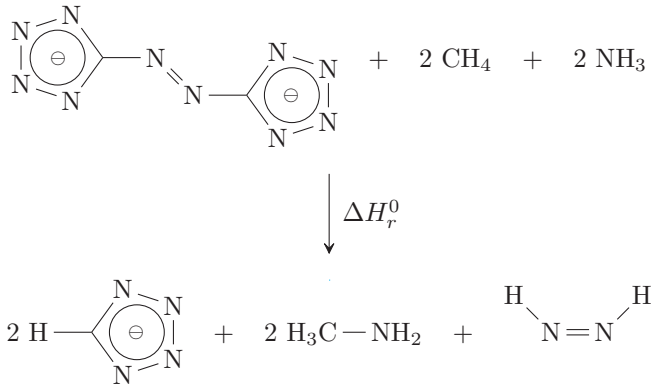
La précision supplémentaire apportée par un calcul CCSD(T) par rapport à un calcul CBS-QB3 étant relativement faible pour un coût en terme de temps de calcul très nettement supérieur, cette méthode ne sera plus mise en œuvre par la suite.

Méthode	ΔH_f^0 (kJ/mol)			Temps
	anion	$sel_{JENKINS}$	$sel_{GUTOWSKI}$	
CBS-QB3	179,1	442,7	348,2	14 min

TABLEAU 5.14 : Enthalpie de formation de l'anion 5-aminotétrazolate en phase gazeuse et du sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant, d'après les réactions d'atomisation 5.30 et 5.36.

Dianion 5,5'-azo*bis*tétrazolate et sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant

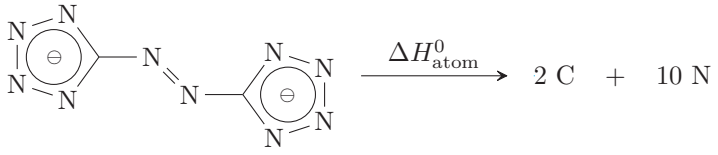
L'examen des tableaux 5.15 et 5.16, contenant respectivement les enthalpies de formation issues de la réaction isodesmique 5.37 et de la réaction d'atomisation 5.38, révèlent les même tendances générales précédemment évoquées, à ceci près que seuls JENKINS *et al.* [191] ont publié les cœfficients adaptés aux sels de type M_2X (1:2).



(5.37)

Méthode	ΔH_f^0 (kJ/mol)		Temps
	anion	$sel_{JENKINS}$	
B3LYP/6-311+G(2d,p)	834,0	1217,8	38 min
B3LYP/6-311++G(3df,3pd) //B3LYP/6-311+G(2d,p)	836,2	1213,7	45 min
B3LYP/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2d,p)	836,7	1216,9	56 min
CBS-QB3	830,5	1175,6	19,9 h

TABLEAU 5.15 : Enthalpies de formation de l'anion 5,5'-azo*bis*tétrazolate en phase gazeuse et du sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant, d'après les réactions isodesmiques 5.25 et 5.37.



(5.38)

Méthode	ΔH_f^0 (kJ/mol)		Temps
	anion	$\text{sel}_{\text{JENKINS}}$	
CBS-QB3	789,2	1140,0	19 h

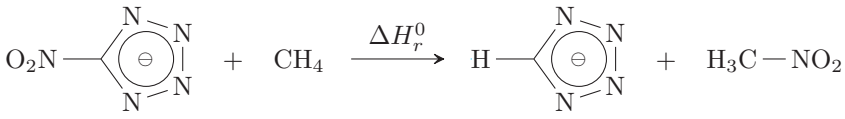
TABLEAU 5.16 : Enthalpie de formation de l'anion 5,5'-azo*bis*tétrazolate en phase gazeuse et du sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant, d'après les réactions d'atomisation 5.30 et 5.38.

L'enthalpie de formation du 5,5'-azo*bis*tétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium, déterminée d'après des mesures en bombe calorimétrique, est de $690{,}6 \pm 27{,}7\,\text{kJ/mol}$ en utilisant l'acide benzoïque comme auxiliaire de combustion et de $1102{,}7 \pm 39{,}2\,\text{kJ/mol}$ avec l'huile de paraffine. Cette dernière valeur est du même ordre de grandeur que les ΔH_f^0 calculées, indiquant qu'une réaction acido-basique indésirable a probablement lieu entre l'anion 5,5'-azo*bis*tétrazolate et l'acide benzoïque. Cette réaction parasite étant moins évidente que dans le cas du 5-aminotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium (mélange collant) et le pK_a de l'acide conjugué de l'anion 5,5'-azo*bis*tétrazolate étant inconnu, il est difficile de trancher entre les deux valeurs *a priori*, d'où l'intérêt supplémentaire de la modélisation dans ce cas.

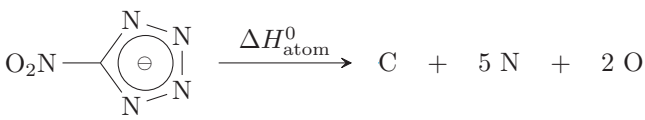
La seule valeur calculée appartenant à l'intervalle de confiance, qui plus est à la limite supérieure de ce dernier, est celle issue du calcul CBS-QB3 selon la réaction d'atomisation 5.38. Les enthalpies de formation déterminées à l'aide de la réaction isodesmique 5.37 sont toutes supérieures, voire très supérieures dans le cas de B3LYP.

Anion 5-nitrotétrazolate et sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant

La réaction isodesmique 5.39 et la réaction d'atomisation 5.40 mises en œuvre pour l'anion 5-nitrotétrazolate sont très similaires à celles utilisées précédemment pour l'anion 5-aminotétrazolate. Les enthalpies de formations correspondantes sont respectivement présentées dans les tableaux 5.17 et 5.18.



(5.39)



(5.40)

Méthode	ΔH_f^0 (kJ/mol)			Temps
	anion	$sel_{JENKINS}$	$sel_{GUTOWSKI}$	
B3LYP/6-311+G(2d,p)	138,2	431,9	333,5	19 min
B3LYP/6-311++G(3df,3pd) //B3LYP/6-311+G(2d,p)	140,6	431,1	332,8	24 min
B3LYP/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2d,p)	140,7	432,6	334,2	31 min
CBS-QB3	138,4	412,7	314,4	38 min

TABLEAU 5.17 : Enthalpies de formation de l'anion 5-nitrotétrazolate en phase gazeuse et du sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant, d'après les réactions isodesmiques 5.25 et 5.39.

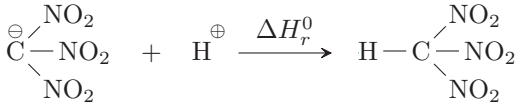
Méthode	ΔH_f^0 (kJ/mol)			Temps
	anion	$sel_{JENKINS}$	$sel_{GUTOWSKI}$	
CBS-QB3	103,8	380,9	282,6	31 min

TABLEAU 5.18 : Enthalpie de formation de l'anion 5-nitrotétrazolate en phase gazeuse et du sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant, d'après les réactions d'atomisation 5.30 et 5.40.

Suite aux constatations concernant l'acide benzoïque dans le cas du 5,5'-azo*bis*-tétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium, c'est l'huile de paraffine qui a d'abord été utilisée comme auxiliaire de combustion. Cependant, même en introduisant le plus d'huile possible par rapport à la quantité de 5-nitrotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium présente, chaque combustion a produit des quantités importantes de suie — bien supérieures aux mesures avec les autres sels de 2,2-diméthyltriazanium, rendant inexploitables les valeurs obtenues.

Par défaut, les enthalpies de combustion ont alors été mesurées en se servant de l'acide benzoïque comme auxiliaire. L'enthalpie de formation expérimentale correspondante déterminée dans ces conditions est de $182{,}2 \pm 16{,}4\,\mathrm{kJ/mol}$, bien inférieure aux valeurs calculées — en considérant celles utilisant les cœfficients de GUTOWSKI *et al.* [198]. La cause est bien évidemment la même que pour les sels précédents contenant des anions dérivés du tétrazolate, à savoir une réaction acido-basique avec l'auxiliaire. Toutefois, d'après les tendances constatées précédemment, il est possible d'affirmer que si la réaction de combustion était complète avec l'huile de paraffine ou si l'acide benzoïque ne générait pas de réaction parasite, l'enthalpie de formation du 5-nitrotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium aurait très certainement été évaluée aux alentours de 280 kJ/mol (valeur CBS-QB3 pour la réaction d'atomisation).

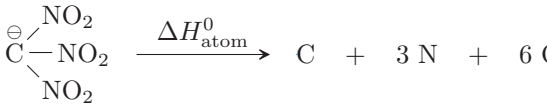
Anion nitroformiate et sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant



(5.41)

Méthode	ΔH_f^0 (kJ/mol)			Temps
	anion	$\text{sel}_{\text{Jenkins}}$	$\text{sel}_{\text{Gutowski}}$	
B3LYP/6-311+G(2d,p)	−265,7	39,1	−62,5	1,1 h
B3LYP/6-311++G(3df,3pd) //B3LYP/6-311+G(2d,p)	−259,6	42,0	−59,6	1,2 h
B3LYP/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2d,p)	−260,4	42,6	−59,0	1,4 h
CBS-QB3	−232,0	53,4	−48,2	11,5 h

Tableau 5.19 : Enthalpies de formation de l'anion nitroformiate en phase gazeuse et du sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant, d'après la réaction isodesmique 5.25 et la réaction de protonation 5.41.



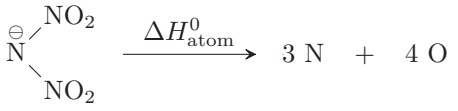
(5.42)

Méthode	ΔH_f^0 (kJ/mol)			Temps
	anion	$\text{sel}_{\text{Jenkins}}$	$\text{sel}_{\text{Gutowski}}$	
CBS-QB3	−246,0	42,3	−59,3	5 h

Tableau 5.20 : Enthalpie de formation de l'anion nitroformiate en phase gazeuse et du sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant, d'après les réactions d'atomisation 5.30 et 5.42.

Devant les difficultés rencontrées pour isoler le nitroformiate de 2,2-diméthyltriazanium sous une forme suffisamment pure, aucune mesure de calorimétrie de combustion n'a pu être effectuée sur ce composé. Cependant, d'après les remarques précédentes sur les autres sels, il est permis de considérer l'enthalpie de formation obtenue au niveau CBS-QB3 pour la réaction d'atomisation 5.42 comme une bonne estimation, soit environ −60 kJ/mol.

Anion dinitroamidure et sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant



(5.43)

Méthode	ΔH_f^0 (kJ/mol)			Temps
	anion	$\text{sel}_{\text{JENKINS}}$	$\text{sel}_{\text{GUTOWSKI}}$	
CBS-QB3	−143,3	122,1	27,2	22 min

TABLEAU 5.21 : Enthalpie de formation de l'anion dinitroamidure en phase gazeuse et du sel de 2,2-diméthyltriazanium correspondant, d'après les réactions d'atomisation 5.30 et 5.43.

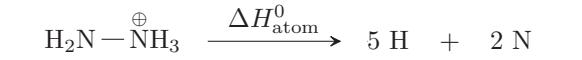
Pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le cas du nitroformiate de 2,2-diméthyltriazanium, et également par manque de valeurs expérimentales fiables d'enthalpies en phase gazeuse pour l'anion dinitroamidure ou ses dérivés, il n'est possible ici que d'estimer l'enthalpie de formation du dinitroamidure de 2,2-diméthyltriazanium à environ 30 kJ/mol.

5,5'-azo*bis*tétrazolate d'hydrazinium

À ce stade, il est intéressant d'élargir les considérations de ce travail en appliquant les méthodes précédentes à un autre sel riche en azote, comportant cette fois un cation différent. Parmi les composés étudiés disponibles dans la littérature, le 5,5'-azo*bis*tétrazolate d'hydrazinium présente l'avantage d'économiser du temps de calcul au niveau de la partie anionique. Le tableau 5.22 présente les paramètres d'intérêt dans le cadre de cette étude, tels que déterminés selon les méthodes décrites précédemment, ainsi que ceux annoncés par KLAPÖTKE *et al.* [196].

Paramètres	ce travail	KLAPÖTKE *et al.* [196]
Réaction utilisée	atomisation (5.38 et 5.44)	autre (5.45)
Méthode	CBS-QB3	MP2(FULL)/6-311+G(d,p)
Volume du sel	266,1 Å^3 (B3LYP/6-31G(d,p))	334,5 Å^3 (exp.)
ΔH_L (kJ/mol)	1371	1257
ΔH_f^0 calc. (kJ/mol)	949	1105
ΔH_f^0 exp. (kJ/mol)	∅	858 (aux. : acide benzoïque)

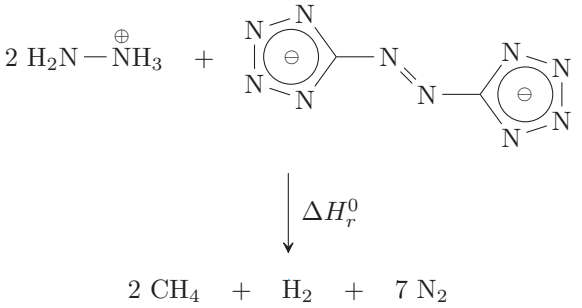
TABLEAU 5.22 : Comparaison des grandeurs calculées et expérimentales concernant le 5,5'-azo*bis*tétrazolate d'hydrazinium.



(5.44)

Méthode	ΔH_f^0 (kJ/mol)		Temps
	cation	$\text{sel}_{\text{JENKINS}}$	
CBS-QB3	765,4	949,4	19 h

TABLEAU 5.23 : Enthalpie de formation du 5,5'-azo*bis*tétrazolate d'hydrazinium, d'après les réactions d'atomisation 5.44 et 5.38.



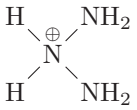
(5.45)

L'examen du tableau 5.22 révèle que le volume calculé dans ce travail au niveau B3LYP/6-31G(d,p) est très inférieur (écart de 68,4 Å^3) au volume expérimental reporté par KLAPÖTKE *et al.* [196]. Cela est d'autant plus surprenant que la méthode de calcul du volume utilisée ici est en très bon accord avec les données expérimentales concernant les sels de 2,2-diméthyltriazanium préparés (voir tableau 5.6). Bien évidemment, cette différence de volume se répercute au niveau de l'enthalpie de réseau, inférieure de 114 kJ/mol pour KLAPÖTKE *et al.* [196], et de l'enthalpie de formation calculée, supérieure cette fois, de 156 kJ/mol. Devant les résultats obtenus précédemment avec la fonctionnelle hybride B3LYP associée à des réactions isodesmiques (surestimation systématique de ΔH_f^0), il est raisonnable de penser que la méthode MP2(FULL)/6-311+G(d,p) n'est pas un niveau de théorie suffisamment élevé pour fournir des résultats convenables en association avec une réaction non-isodesmique (pas de compensation des erreurs). Par conséquent, la valeur d'enthalpie de formation calculée par KLAPÖTKE *et al.* [196] est très probablement surestimée. D'autre part, sachant que KLAPÖTKE *et al.* n'utilisent que l'acide benzoïque comme auxiliaire de combustion lors de mesures en bombe calorimétrique, leur valeur expérimentale est très certainement sous-estimée, comme dans le cas du 5,5'-azo*bis*tétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium de ce travail. Ainsi, en considérant la bonne adéquation entre les enthalpies de formation calculées pour les sels de 2,2-diméthyltriazanium— avec des réactions d'atomisation associées à la méthode composite CBS-QB3 — et les mesures expérimentales mettant en œuvre l'huile de paraffine, il est possible d'affirmer que la valeur de ΔH_f^0 calculée de cette manière est la plus proche de la valeur réelle. Cette dernière est d'ailleurs intermédiaire entre celle calculée par KLAPÖTKE *et al.* [196]

(surestimée) et celle que ces auteurs ont mesuré expérimentalement (sous-estimée), ce qui corrobore les arguments précédents.

5,5'-azo*bis*tétrazolate de triazanium

Maintenant que l'enthalpie de formation du 5,5'-azo*bis*tétrazolate d'hydrazinium a été calculée, il est intéressant de la comparer à celles du 5,5'-azo*bis*tétrazolate de triazanium — supposé stable à température ambiante pour les besoins de cette comparaison — et du 5,5'-azo*bis*tétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium.



$$\xrightarrow{\Delta H^0_{\text{atom}}} \quad 6\ \text{H} \quad + \quad 3\ \text{N} \tag{5.46}$$

Méthode	ΔH^0_f (kJ/mol)		Temps
	cation	$\text{sel}_{\text{JENKINS}}$	
CBS-QB3	861,4	1202,6	19 h

Tableau 5.24 : Enthalpie de formation du 5,5'-azo*bis*tétrazolate de triazanium, d'après les réactions d'atomisation 5.46 et 5.38.

En pratique, dans les codes thermodynamiques permettant d'évaluer les performances des composés énergétiques, l'enthalpie de formation est exprimée par unité de masse. Elle est de 3603,8 kJ/kg pour le 5,5'-azo*bis*tétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium, de 4124,4 kJ/kg pour le 5,5'-azo*bis*tétrazolate d'hydrazinium et de 4621,5 kJ/kg pour le 5,5'-azo*bis*tétrazolate de triazanium — à partir des réactions d'atomisation précédentes et des masses molaires des sels correspondants. Il apparaît que l'enthalpie de formation massique augmente en passant du cation 2,2-diméthyltriazanium au cation hydrazinium puis au cation triazanium. Cela met bien en évidence l'effet néfaste sur les performances d'une proportion plus importante de carbone et l'effet bénéfique d'une liaison N−N supplémentaire.

5.6 Calcul des impulsions spécifiques

Il existe plusieurs codes de calcul permettant d'évaluer les impulsions spécifiques (I_s) d'un propergol, et bien d'autres paramètres, dès lors que l'enthalpie de formation de chaque constituant est connue. Dans cette section, toutes les I_s ont été calculées avec le code CEA (*Chemical Equilibrium with Applications*) [216] de la NASA et ce, dans les conditions usuelles pour ce genre de simulation : dans le vide, avec 70 bar de pression dans la chambre de combustion et un rapport d'extension de tuyère (noté ε) fixé à 40 [22].

22. En pratique, $\varepsilon = 40$ est impossible en propulsion solide ($\varepsilon = 11$ dans les EAP d'Ariane 5).

En pratique, les sels de 2,2-diméthyltriazanium pourraient être utilisés en propulsion solide, hybride (sels dans une matrice polymère solide et oxydant liquide) ou liquide (sels dissouts). Pour les sels de 2,2-diméthyltriazanium préparés — 5-aminotétrazolate (**ATZ**), 5,5'-azo*bis*tétrazolate (**AZTZ**), azoture (**N3**), 5-nitrotétrazolate (**NTZ**), nitroformiate (**NF**) et dinitroamidure (**DN**) — ainsi que le 5,5'-azo*bis*tétrazolate d'hydrazinium (**HZ**) et le 5,5'-azo*bis*tétrazolate de triazanium (**DHTZ**), deux simulations ont été effectuées, sur la base des enthalpies de formation calculées et expérimentales (si disponibles), à des fins de comparaison (tableau 5.25). Dans tous les cas, l'aluminium des formulations habituelles est substitué par les sels énergétiques susmentionnés et les propriétés mécaniques du propergol correspondant sont supposées satisfaisantes. En propulsion solide, la formulation retenue comporte[23] 68 % de perchlorate d'ammonium, 18 % de sel énergétique et 14 % de PBHT. Le rapport oxydant / réducteur est de 2,125. Dans les mêmes conditions, l'I_s du système de référence utilisant l'aluminium est de 315,9 s. En propulsion hybride, le système considéré comporte 18 % de sel énergétique et du PBHT pour la partie réductrice ; le péroxyde d'hydrogène H_2O_2 (à 95 %) est utilisé comme oxydant. Le rapport oxydant / réducteur est fixé arbitrairement à 1 (il existe une infinité de solutions). Dans les mêmes conditions, l'I_s du système de référence utilisant l'aluminium est de 270,2 s.

Sel	Type de valeur	ΔH_f^0 (kJ/mol)	ΔH_f^0 (kJ/kg)	I_s (s) solide	I_s (s) hybride
ATZ	calc.	348,2	2173,8	265,3	251,5
	exp.	335,2	2092,6	264,9	251,4
AZTZ	calc.	1140,0	3603,8	271,4	253,2
	exp.	1102,7	3485,9	270,8	253,0
N3	calc.	333,1	2819,5	270,0	253,3
	exp.	352,0	1979,5	270,8	253,5
NTZ	calc.	282,6	1486,1	273,4	252,5
NF	calc.	−59,3	−262,2	283,6	254,1
DN	calc.	27,2	149,3	282,3	254,2
HZ	calc.	949,4	4124,4	278,0	253,7
DHTZ	calc.	1202,6	4621,5	281,2	254,7

Tableau 5.25 : Impulsions spécifiques calculées en propulsion solide et hybride.

Dans ce genre de calcul théoriques, où les propriétés réelles du propergol imaginé sont inconnues, les impulsions spécifiques sont considérées comme appartenant à la même zone de performance si l'écart est inférieur à cinq secondes. Entre cinq et dix secondes, il est difficile de se prononcer ; au-delà de dix secondes, les I_s sont considérées comme significativement différentes.

23. Il s'agit de pourcentages massiques.

Pour les formulations évaluées et dans les conditions précitées, les écarts entre les I_s issues des enthalpies de formation expérimentales et calculées sont inférieurs à la seconde, ce qui confirme la validité de la procédure de calcul « CBS-QB3 / atomisation ». Toutefois, les formulations contenant les sels polyazotés conduisent à des I_s significativement inférieures à celles des systèmes de référence utilisant l'aluminium. Il serait donc intéressant d'étudier d'autres formulations comportant à la fois des sels polyazotés et de l'aluminium.

5.7 Conclusions et recommandations

D'après les résultats de ce chapitre, il apparaît que la méthode la plus simple mais aussi la plus fiable pour le calcul des enthalpies de formation en phase gazeuse consiste à utiliser des réactions d'atomisation associées à la méthode composite CBS-QB3. Ce type de réaction présente également l'avantage de ne pas nécessiter la recherche de nouvelles enthalpies de formation dans la littérature, celles des atomes étant déjà bien connues. Cela est d'autant plus intéressant que les enthalpies en phase gazeuse — ou les grandeurs permettant de les calculer — ne sont pas toujours disponibles, et quand elles le sont, leur validité est sujette à caution, comme l'illustre l'exemple du cation 2,2-diméthyltriazanium modélisé par Shreeve *et al.* [149]. D'ailleurs, en considérant les résultats obtenus avec les sels de 2,2-diméthyltriazanium de ce travail, il est possible d'affirmer que la valeur annoncée par ces auteurs est très clairement surestimée (environ 400 kJ/mol).

L'extension aux enthalpies de formation en phase condensée nécessite de connaître l'enthalpie de réseau dans le cas des composés ioniques. Cette dernière peut être évaluée grâce au volume du sel, calculé au niveau B3LYP/6-31G(d,p) à défaut de valeur expérimentale[24], en appliquant les formules de Jenkins *et al.* (voir section 5.4.2). Pour les sels de type MX (1:1), les cœfficients α et β de Gutowski *et al.* [198] conduisent à des résultats significativement plus proches de l'expérience que les cœfficients originaux de Jenkins *et al.* [191]. Dans le cas des sels de type M_2X (1:2), seuls les cœfficients de Jenkins *et al.* [191] sont disponibles, mais ceux-ci ont permis d'obtenir des valeurs calculées très satisfaisantes. Dans tous les cas, les valeurs calculées sont supérieures aux valeurs expérimentales ; cette tendance est d'ailleurs très majoritaire dans la littérature.

En fonction de l'évolution des moyens de calcul et des besoins en précision dans les prochaines années, il pourra être judicieux de considérer d'autres méthodes composites plus précises (et plus « lourdes »), comme par exemple les méthodes W*n* de Martin *et al.* [217–219], en remplacement de CBS-QB3.

24. Là encore, le doute est permis concernant les valeurs de la littérature avec l'exemple du 5,5'-azo*bis*tétrazolate d'hydrazinium caractérisé par Klapötke *et al.* [196].

Chapitre 6

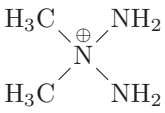
Conclusion générale

Depuis plusieurs dizaines d'années, les ergols en service dans le domaine aérospatial n'ont gère évolué. Par contre, les moteur-fusées qui les utilisent ont bénéficié de nombreuses améliorations techniques, permettant d'accroître leurs performances. Il devient cependant de plus en plus ardu d'obtenir des gains substantiels avec ces mêmes technologies en employant les ingrédients usuels. Par ailleurs, certains ergols, en particulier les dérivés de l'hydrazine, sont amenés à disparaître en raison de leur forte toxicité, conformément aux récentes directives européennes (REACH).

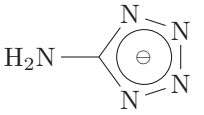
Seuls de nouveaux concepts, en rupture technologique avec les moyens actuels, permettront d'atteindre des performances significativement supérieures. C'est ce que promettent les matériaux énergétiques strictement azotés, appartenant à la classe des HEDM. Contrairement aux ergols actuels, réagissant par oxydation, les HEDM peuvent libérer de grandes quantités d'énergie par décomposition en diazote — dont l'innocuité est un avantage supplémentaire — en raison d'une large différence d'énergie entre les liaisons N−N et N=N d'une part et N≡N d'autre part. Cependant, ces espèces sont généralement instables et leur synthèse est ardue, à tel point que la grande majorité des études reportées dans la littérature ne sont que théoriques. L'alternative développée par de nombreux groupes de recherche consiste à imaginer des composés non plus strictement azotés, mais contenant également d'autres éléments, en particulier de l'hydrogène, du carbone et de l'oxygène. Beaucoup de ces espèces à forte proportion d'azote sont suffisamment stables et par conséquent, bon nombre d'entre elles ont pu être synthétisées et caractérisées, comme par exemple des dérivés du tétrazole.

Ce travail de thèse s'engage dans la même voie et inaugure ainsi la création du nouvel axe de recherche « composés énergétiques polyazotés » au LHCEP, qui bénéficie déjà d'une grande expérience dans le domaine des hydrazines. Ces dernières constituent d'ailleurs les réactifs de départ dans le cadre d'une approche « 2N + 1N » où un troisième atome d'azote y est greffé. La structure qui en résulte présente trois atomes d'azote consécutifs reliés entre eux uniquement par des liaisons sigma, devant permettre la libération d'un maximum d'énergie lors de la décomposition en diazote. Ainsi, l'attaque nucléophile de l'UDMH sur l'acide hydroxylamine-*O*-sulfonique a permis d'obtenir un sel de 2,2-diméthyltriazanium, dont l'anion sulfate a été remplacé par d'autres anions énergétiques richement azotés : 5-aminotétrazolate, 5,5'-azo*bis*-tétrazolate, azoture, 5-nitrotétrazolate, nitroformiate et dinitroamidure. Dans le cas

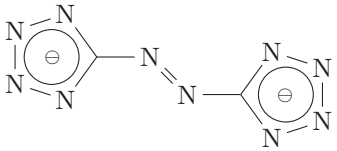
de l'anion azoture, la technique d'échange d'ions classique par précipitation du sulfate de baryum implique d'utiliser des réactifs très sensibles — azoture de baryum et acide hydrazoïque — non envisageables au laboratoire. Par conséquent, un système d'échange d'ions par électrodialyse a été installé afin de réaliser la synthèse de l'azoture de 2,2-diméthyltriazanium en toute sécurité. Il faut noter que l'utilisation d'un tel dispositif pour la préparation de sels énergétiques est inédite dans ce domaine.



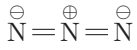
2,2-diméthyltriazanium



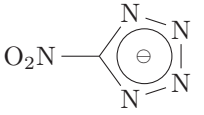
5-aminotétrazolate



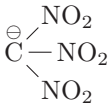
5,5'-azo*bis*tétrazolate



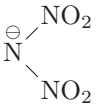
azoture



5-nitrotétrazolate



nitroformiate



dinitroamidure

En plus des caractérisations usuelles, la sensibilité aux agressions mécaniques est un paramètre dont la connaissance est essentielle dans la synthèse de composés énergétiques. À cet effet, dans le cadre de cette thèse, des dispositifs d'évaluation de la sensibilité à l'impact et à la friction ont été installés et des procédures ont été élaborées en accord avec les normes françaises (AFNOR). Parmi les sels de 2,2-diméthyltriazanium testés, le 5,5'-azo*bis*tétrazolate (1 J et 12,5 N) et le 5-nitrotétrazolate (1 J et 15 N) sont très sensibles à l'impact comme à la friction. L'azoture est moins sensible que les deux sels précédents à l'impact (12,1 J) et ne réagit pas à la friction (plus de 360 N). Le 5-aminotétrazolate est quant à lui totalement insensible à l'impact (plus de 50 J) comme à la friction. Une interprétation fondée sur l'analyse des liaisons hydrogènes dans les structures cristallines est proposée pour rendre compte de ces différences.

L'évaluation des performances d'un composé énergétique nécessite principalement d'en connaître l'enthalpie de formation. Cette dernière se détermine à partir des enthalpies de combustion mesurées en bombe calorimétrique. Un calorimètre de combustion en bombe à oxygène a donc été installé et une procédure détaillée a été mise en place. De cette manière, les enthalpies de formation expérimentales du 5-aminotétrazolate ($335{,}2 \pm 34{,}7$ kJ/mol soit $2092{,}6 \pm 216{,}6$ kJ/kg), du 5,5'-azo*bis*tétrazolate ($1102{,}7 \pm 39{,}2$ kJ/mol soit $3485{,}9 \pm 123{,}9$ kJ/kg) et de l'azoture ($352{,}0 \pm 59{,}7$ kJ/mol soit $2979{,}5 \pm 505{,}3$ kJ/kg) de 2,2-diméthyltriazanium ont pu être obtenues avec une précision suffisante pour les besoins de cette étude.

La synthèse de nouveaux composés est un processus long, coûteux, générateur de déchets et surtout dangereux s'ils sont énergétiques. C'est pourquoi il est souhaitable

de ne l'entreprendre que si le composé cible présente réellement des propriétés intéressantes. Afin d'évaluer *a priori* de futurs candidats à synthèse, une procédure fondée sur des méthodes de chimie quantique a été élaborée afin de calculer leurs enthalpies de formation. Cette dernière repose sur l'utilisation de la méthode composite CBS-QB3 pour optimiser la géométrie des différentes espèces et calculer l'enthalpie de leur état fondamental en phase gazeuse. À l'aide de réactions d'atomisation et des enthalpies de formation expérimentales des atomes gazeux, celles des espèces d'intérêt peuvent alors être calculées. Ensuite, pour passer de l'état gazeux à la phase condensée, il est nécessaire de connaître l'enthalpie de vaporisation pour un liquide, l'enthalpie de sublimation pour un solide et l'enthalpie de réseau pour un solide ionique. Ces grandeurs peuvent être obtenues grâce à des formules issues de la littérature, dont les cœfficients ont été vérifiés. Dans le cas d'un solide ionique, il est également nécessaire de connaître le volume de chaque ion à la température de référence (298 K pour l'état standard) ; ce dernier peut être calculé avec une bonne précision (par comparaison avec les mesures DRX) comme le volume à l'intérieur de l'isocontour à 0,001 électrons/bohr^3 de la densité électronique au niveau B3LYP/6-31G(d,p). Par ailleurs, ce volume permet également d'accéder à un autre paramètre important, à savoir la densité du composé d'intérêt. La très bonne adéquation entre les enthalpies de formation ainsi calculées et celles déterminées par calorimétrie de combustion atteste de la validité de la procédure retenue. Ainsi, la confiance établie pour cette dernière nous amène à considérer avec précaution les valeurs de la littérature. Pour finir, les impulsions spécifiques modélisées à partir des enthalpies de formation calculées et expérimentales diffèrent de moins d'une seconde, ce qui est très en-deçà du seuil à partir duquel les performances peuvent être considérées comme significativement différentes.

Sel de 2,2-diméthyltriazanium	ΔH_f^0 (kJ/mol)		Seuil de sensibilité	
	exp.	calc.	impact	friction
5-aminotétrazolate	$335{,}2 \pm 34{,}7$	348,2	$> 50{,}1$ J	> 360 N
azoture	$352{,}0 \pm 59{,}7$	333,1	12,1 J	> 360 N
5-nitrotétrazolate	$\emptyset$	282,6	1 J	15 N
5,5'-azo*bis*tétrazolate	$1102{,}7 \pm 39{,}2$	1140,0	1 J	12,5 N

Tableau 6.1 : Récapitulatif des valeurs expérimentales et calculées.

Globalement, le caractère novateur de ce nouvel axe de recherche a nécessité la mise en place de nouveaux dispositifs et de la méthodologie correspondante, dans des domaines aussi variés que l'électrodialyse, l'évaluation de la sensibilité aux agressions mécaniques et la modélisation par des méthodes de chimie quantique. La connaissance acquise au laboratoire apporte la démonstration de sa capacité scientifique vis-à-vis des quelques équipes internationales dans ce domaine. De ce fait, cette thèse servira de manuel de référence au sein du laboratoire afin de pérenniser ces investissements et de développer la thématique de recherche de composés énergétiques conduisant aux performances demandées pour les ergols de nouvelle génération.

Partie expérimentale

Produits chimiques et appareillages

Produits chimiques

L'eau permutée utilisée dans les manipulations et les dosages est générée au laboratoire, à partir d'eau de ville passant au travers d'un système de filtres et d'une résine échangeuse d'ions modèle C124 distribués par le service de déminéralisation AQUADEM™ de VEOLIA WATER. La résine est remplacée quand la conductivité de l'eau permutée atteint une valeur maximale de 8 µS.

Les solvants deutériés utilisés pour toutes les analyses RMN proviennent de la société EURISO-TOP® [220]. Les gaz utilisés sont fournis par LINDE GAS ; de pureté dite « laboratoire » pour les appareils d'analyse et de pureté dite « industrielle » pour la boîte à gants. L'acide benzoïque standardisé pour la calorimétrie de combustion, utilisé pour calibrer le calorimètre, est distribué sous forme de pastilles d'environ 1 g par la société PARR® (référence 3415) via EQUILABO. Sa chaleur de combustion annoncée est de 6 318 cal_{IT}/g, sachant que 1 cal_{IT} est égale à 4,1868 J. L'huile de paraffine *Spectrograde* servant d'auxiliaire de combustion est distribué par FISHER SCIENTIFIC sous la référence P/0405/08.

Le CENTRE DE RECHERCHES DU BOUCHET (HERAKLES groupe SAFRAN [221]) a gracieusement fourni le dinitroamidure d'ammonium (ADN) et le nitroformiate d'hydrazinium (HNF), sous forme de solutions à environ 0,1 mol/L. L'eau de Javel (solution d'hypochlorite de sodium contenant également du chlorure de sodium et de l'hydroxyde de sodium) concentrée — titrant plus de 2,2 mol/L en hypochlorite de sodium — est régulièrement fournie gratuitement par l'usine de JARRIE. Le 5-amino-1H-tétrazole monohydrate utilisé, pur à 99 %, est disponible chez ALFA AESAR. Tous les autres produits chimiques proviennent des fournisseurs SIGMA-ALDRICH®, ACROS ORGANICS, FISHER SCIENTIFIC et CARL ROTH® ; ils ont été utilisés sans purification préalable, sauf indication particulière.

Instruments de laboratoire

Balances

Toutes les pesées dans le cadre des opérations de synthèse ont été effectuées sur une balance d'analyse METTLER AE166 DeltaRange. La précision d'affichage de cette dernière est de 0,1 mg sur la plage 0–60 g et de 1 mg au-delà, jusqu'à 160 g. La reproductibilité annoncée (écart-type) sur ces plages de mesure est respectivement de ±0,1 mg et ±0,5 mg. La linéarité est respectivement de ±0,2 mg et ±1 mg.

Les pesées d'échantillons destinés aux mesures de calorimétrie (DSC et bombe à oxygène), ont été effectuées sur une balance de précision Sartorius série Genius modèle ME215P. La précision d'affichage de cette dernière est de 0,01 mg jusqu'à 60 g, de 0,02 mg jusqu'à 110 g et de 0,05 mg jusqu'à 210 g. La répétabilité annoncée est de ±0,015 mg jusqu'à 60 g et ±0,04 mg au-delà jusqu'à 210 g. L'écart de linéarité est de ±0,15 mg pour toutes les plages de mesure.

Titrateur automatique

Tous les dosages volumétriques effectués reposent sur l'utilisation d'une station de titrage automatique, composée d'une unité centrale Metrohm Titrino Plus 848, d'une burette en verre calibrée et interchangeable Metrohm 806 et d'un agitateur magnétique Metrohm 801. Une électrode de pH combinée en verre Metrohm AG 9101 Herisau 8.109.1576 (couple de référence : Ag/AgCl) est utilisée pour les dosages acido-basiques et une électrode combinée de platine Metrohm 6.0451.100 pour les dosages d'oxydoréduction.

Les dosages conductimétriques n'étant pas prévus sur ce modèle de titrateur automatique, il a fallu connecter un autre système en lieu et place de l'électrode classique, à l'aide d'un câble spécifique (2XB-1XF, référence 62116000). Ce système est composé d'un conductimètre Consort C861 muni d'une sonde de conductivité générique (constante de cellule : $K = 1{,}06\,\mathrm{cm}^{-1}$) intégrant une sonde Pt1000 pour compensation de température. Cependant, le Titrino Plus 848 n'étant capable de calculer le volume équivalent que pour des courbes présentant un « saut potentiométrique », il a fallu traiter les données avec un logiciel tiers permettant de déterminer le point de rencontre des deux régressions linéaires de la courbe de dosage.

Résonance Magnétique Nucléaire

Toutes les analyses en RMN liquide ont été effectuées dans des tubes de 5 mm, au Centre Commun de RMN [222] situé sur le campus de l'Université Claude Bernard Lyon 1. Pour les noyaux ^{1}H et ^{13}C, les spectromètre Bruker ALS300 (300 MHz), DRX300 (300 MHz) et DRX400 (400 MHz) ont été utilisés indifféremment. Les analyses ^{15}N quant à elles, se sont principalement déroulées sur un spectromètre AV500 Avance III (500 MHz) du même constructeur. Les déplacements chimiques ont été référencés par rapport au TMS pour les spectres ^{1}H et ^{13}C, et par rapport à l'ammoniac liquide pour les spectres ^{15}N.

Spectroscopie optique

Infra-rouge

Les spectres infrarouges ont été réalisés au laboratoire sur un spectromètre IR-TF Spectrum 100 conçu et distribué par PerkinElmer®. L'enceinte étanche de cet appareil, conservée sous azote, est équipée de fenêtres KBr protégées par une fine couche

de polymère (parylène) permettant au faisceau de traverser le compartiment échantillon, situé à l'extérieur du système, avant d'atteindre le détecteur DTGS stabilisé en température. Chaque spectre est le résultat de huit scans de 4 000 à 450 cm^{-1} à la vitesse de 0,20 cm/s. La résolution par défaut de 4 cm^{-1} généralement utilisée pour les solides a été conservée. La correction atmosphérique permettant de corriger en temps réel les bandes de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone a été activée sur le logiciel Spectrum lors de l'acquisition des *backgrounds* et des spectres échantillons. Toutes les mesures ont été réalisées sur un système de réflexion totale atténuée (ATR) de marque Specac — distribué par Eurolabo — composé d'une platine ATR Diamant MkII reposant sur une unité optique Golden Gate équipée de lentilles KRS-5 (bromure de thallium). Le couple de serrage de la platine est calibré à 50 N à l'aide d'une clé dynamométrique. La « correction ATR », permettant de se rapporter à un spectre en transmission, n'a pas été utilisée.

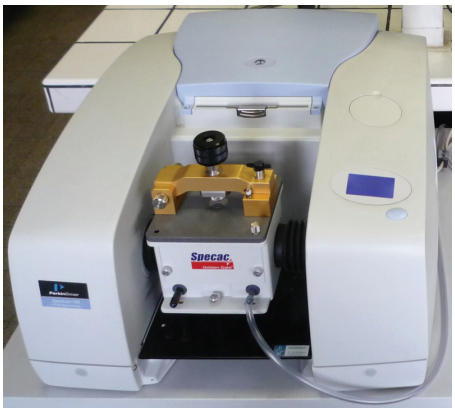


Figure 6.1 : Spectrum 100 équipé de l'ATR Golden Gate.

Ultraviolet-visible

Les spectres dans l'ultra-violet et le visible ont été effectués sur un spectromètre Agilent Cary 100 à double faisceau, un pour la référence et l'autre pour l'échantillon, piloté par le logiciel Cary WinUV. Les mesures ont été réalisées avec des cellules en quartz Suprasil® de marque Hellma®, modèle 100-QS, de 10 mm de trajet optique.

Analyse par diffraction des rayons X

Toutes les analyses DRX ont été effectuées au Centre de diffractométrie [223] situé sur le campus de l'Université Claude Bernard Lyon 1. Pour chaque composé, un cristal est sélectionné et monté sur un diffractomètre Gemini à géométrie kappa, fourni par Agilent Technologies UK Ltd, équipé d'un détecteur CCD Atlas et utilisant la radiation du molybdène ($\lambda = 0{,}71073$ Å) ou celle du cuivre ($\lambda = 1{,}5418$ Å). Le logiciel *CrysAlisPro* [224] sert à collecter les intensités, à indexer

les réflexions, à affiner les paramètres de maille, à appliquer la correction de Lorentz-polarisation, à intégrer les pics et à déterminer le fond continu (*background*). Une correction d'absorption analytique est appliquée en utilisant le faciès du cristal [225] et les coordonnées *hkl* résultantes sont utilisées pour résoudre et affiner la structure. Les structures sont déterminées par des méthodes directes avec *SIR*97 [226] et l'affinement sur les F^2 par la méthode des moindres carrés est réalisé avec le logiciel *CRYSTALS* [227]. Tous les atomes autres que l'hydrogène sont affinés de manière anisotropique. Les atomes sont tous localisés dans une carte de Fourier-différence, mais ceux liés aux atomes de carbone sont repositionnés géométriquement. Afin de régulariser leur géométrie, les atomes d'hydrogène sont initialement affinés avec des contraintes souples au niveau des longueurs de liaison et des angles (C−H dans l'intervalle 0,93–0,98 Å, N−H dans l'intervalle 0,86–0,89 Å et 0,82 Å pour O−H) et du paramètre de déplacement atomique isotrope de l'hydrogène U_{iso}(H) (entre 1,2 et 1,5 fois le déplacement atomique équivalent U_{eq} de l'atome auquel il est relié), après quoi les positions sont affinées avec des contraintes de type *riding*. Le logiciel *Diamond* [228] a été utilisé pour produire les représentations tridimensionnelles de ce travail, dans lesquelles les atomes autres que l'hydrogène sont représentés par des ellipsoïdes à 50 % de probabilité.

Analyse élémentaire

Les micro-analyses élémentaires organiques ont été effectuées par le Service Central d'Analyses du CNRS (USR 59) [229] basé à Solaize dans le Rhône. Ce type d'analyse permet de déterminer une ou plusieurs teneurs élémentaires à partir de prélèvements de l'ordre du milligramme, ce qui implique une parfaite homogénéité des échantillons afin que le résultat soit représentatif. Les micro-analyseurs organiques employés pour le dosage des éléments C, H, N et O, utilisant des températures de minéralisation de 1000–1100 °C, sont conçus et réalisés par le Service Central d'Analyses lui-même. Les domaines de détermination des teneurs massiques sont 0,10–100 % pour le carbone, 0,3–16 % pour l'hydrogène, 0,1–70 % pour l'azote et 0,3–60 % pour l'oxygène.

La détermination du carbone, de l'hydrogène et de l'azote nécessite la combustion totale du prélèvement analytique à 1050 °C sous courant d'oxygène ou d'un mélange hélium/oxygène sous pression. Le carbone et l'hydrogène sont respectivement transformés en dioxyde de carbone et en eau, mesurés sur un détecteur à conductivité thermique après séparation sur une colonne chromatographique ou quantifiés directement par des détecteurs spécifiques infra-rouges. L'azote des échantillons est transformé en divers oxydes d'azote, réduits ensuite en azote moléculaire (N_2). Après séparation du dioxyde de carbone et de l'eau issus de la combustion — par chromatographie ou par piégeage sur de l'Ascarite®[1] et du perchlorate de magnésium, l'azote moléculaire est quantifié par un détecteur à conductivité thermique. Pour l'oxygène, la pyrolyse totale de l'échantillon est effectuée à 1080 °C sous courant d'azote. L'oxygène des produits

1. Silice enduite d'hydroxyde de sodium.

de pyrolyse obtenu est ensuite transformé en monoxyde de carbone par passage sur du charbon actif à 1120 °C et quantifié par un détecteur infrarouge spécifique.

L'estimation des incertitudes se fait par le passage de substances de référence, mesurées comme des points inconnus. Les écarts entre les valeurs théoriques et ces valeurs de contrôle mesurées ont été quantifiées. En fonction de ces résultats obtenus sur l'ensemble des gammes de mesure et des analyseurs, des écarts maximum tolérés ont été définis et correspondent à l'estimation de la mesure pour chaque élément en fonction des teneurs déterminées. En ce qui concerne les composés préparés, pour 1 à 30 % de carbone et 3 à 15 % d'hydrogène, l'incertitude de mesure absolue est de 0,30 %. Pour 25 à 40 % d'azote, l'incertitude est de 0,40 % et passe à 0,50 % pour une teneur en azote supérieure. Pour l'oxygène, l'incertitude absolue est de 0,30 % jusqu'à une teneur de 20 %, de 0,40 % jusqu'à 40 % et de 0,50 % pour des valeurs supérieures. Par conséquent, la somme des pourcentages massiques mesurés $\sum_i \%w(\mathrm{X_i})_{\mathrm{mes}}$ des différents éléments X est généralement différente de 100 %. Le pourcentage massique corrigé $\%w(\mathrm{X})$ de chaque élément doit donc être calculé selon l'équation 6.1.

$$\%w(\mathrm{X}) = \frac{\%w(\mathrm{X})_{\mathrm{mes}} \times 100}{\sum_i \left(\%w(\mathrm{X_i})_{\mathrm{mes}}\right)} \tag{6.1}$$

Calorimétrie différentielle à balayage

Les mesures de phénomènes thermiques (points de fusion, de vaporisation, de décomposition, etc.) et d'enthalpies par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées avec un calorimètre Setaram DSC 131 sous balayage d'azote, à un débit d'environ 25 mL/min. Les échantillons ont été conditionnés dans des creusets en aluminium de 120 µL (⌀ × L : 6,7 × 5,5 mm), fermés par sertissage au moyen d'une presse, avec des couvercles également en aluminium et percés d'un petit orifice calibré, afin d'éviter toute surpression pouvant entraîner l'explosion du creuset. Ces deux éléments sont référencés respectivement S08/12768 et S08/12727-HAC16911F chez le même constructeur. Deux ensembles couvercle et creuset, un pour l'échantillon et l'autre pour la référence, sont déposés sur le capteur du calorimètre. Dans un premier temps, les deux sont vides afin d'enregistrer le « blanc », qui permettra de corriger la ligne de base du second thermogramme, obtenu avec l'échantillon dans le creuset correspondant, le creuset de référence demeurant vide.

Afin d'éviter d'endommager le capteur du DSC, plusieurs mesures de précaution ont été prises eu égard à la nature énergétique des composés analysés. Tout d'abord, la masse d'échantillon introduite doit être de l'ordre de 1 mg. Ensuite, un creuset serti contenant l'échantillon est placé dans un four ThermoLyne F62700 équipé d'un programmateur de marque Eurotherm permettant de reproduire les mêmes rampes et paliers de température que lors de l'analyse DSC voulue. Si le creuset ne subit aucune dégradation, l'analyse peut alors être conduite dans le calorimètre, en utilisant une masse d'échantillon égale ou inférieure. Après l'analyse, les creusets sont systématiquement ouverts afin de vérifier la présence et l'aspect d'éventuels résidus, permettant ainsi une meilleure interprétation du thermogramme.

Calorimétrie de combustion en bombe statique

Les mesures de chaleur de combustion ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre isopéribole Parr® 6200 dont la précision annoncée est de l'ordre de 0,1 %. Les échantillons sont brûlés sous 30 bar de dioxygène pur dans une bombe de la même marque, modèle 1108. Cette dernière a un volume de 342 mL et peut supporter jusqu'à 40 bar de pression ainsi que le dégagement de 8000 cal_{IT} par essai. Par contre, le modèle 1108 n'est pas prévu pour supporter la combustion d'échantillons contenant plus de quelques pour-cents d'halogènes ; déroger à cette recommandation endommagerait prématurément la bombe, ce qui pourrait poser des problèmes de sécurité, en plus de fausser les résultats. En effet, la surface intérieure endommagée pourrait promouvoir des réactions parasites difficiles à identifier et à quantifier, ce qui empêcherait de remonter à la chaleur de combustion, puisque la réaction de combustion réelle serait inconnue. La mise à feu de l'échantillon est assurée par la combustion d'une longueur variable de 10 cm d'un fil fusible en alliage de nickel (Parr® 45C10), dégageant 1400 cal_{IT}/g soit 2,3 cal_{IT}/cm.

La bombe est placée dans un seau contenant 2 kg d'eau permutée, pesée au moyen d'une balance Sartorius série Basic Plus modèle 4100. La précision d'affichage de cette dernière est de 0,1 g jusqu'à 4100 g. La reproductibilité annoncée (écart-type) est de ±0,1 g et la linéarité est de ±0,2 g.

Une presse à pastiller Parr®, référence 2811, a permis de préparer des pastilles d'un diamètre de 12,7 mm et de hauteur variable en fonction de la quantité de produit.

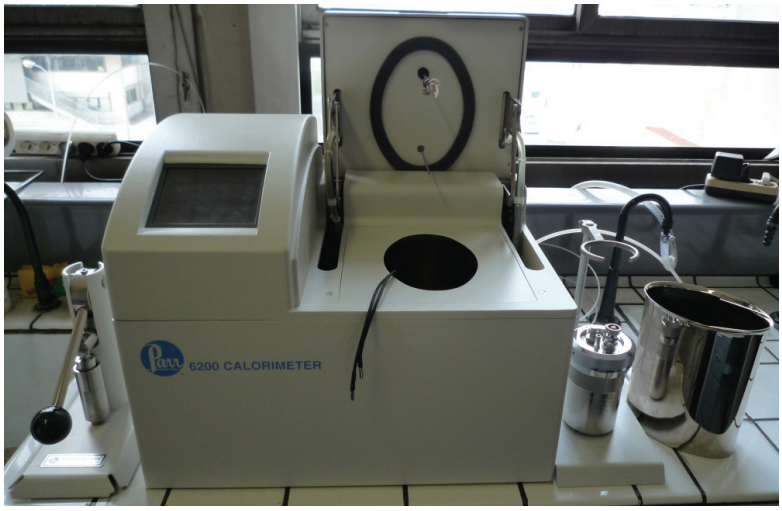


Figure 6.2 : De gauche à droite : presse à pastiller, calorimètre ouvert, bombe sur son support de démontage et seau.

Boîte à gants

La conservation et la manipulation de substances sensibles à l'humidité et/ou à l'oxygène ont requis l'utilisation d'une boîte à gants Jacomex P[box]-T2 sous atmosphère inerte d'azote. Un système de purification intégré permet de conserver en permanence la quantité d'oxygène à moins de 1 ppm et la quantité d'eau aux alentours de 2 à 3 ppm. Ce système se compose de tamis moléculaire pouvant piéger jusqu'à 960 g d'eau et d'un catalyseur au cuivre pouvant retenir jusqu'à 20 L de dioxygène en s'oxydant. Lorsque ces deux systèmes d'épuration commencent à saturer, il convient de les régénérer par circulation d'un mélange gazeux composé de 95 % de gaz neutre — l'azote dans ce cas — et de 5 % de dihydrogène, tout en chauffant l'enceinte qui les contient à 250 °C. Au cours d'un cycle de régénération, l'eau se vaporise et le gaz sec l'entraîne hors du tamis moléculaire alors que l'action combinée de la température et du dihydrogène réduit le catalyseur au cuivre, libérant de l'eau.

Système d'électrodialyse

Le système d'électrodialyse utilisé provient de la société PC*Cell* GmbH [230]. Il est composé d'un *stack* de membranes, d'un générateur de courant continu, d'un support pour ces deux éléments intégrant quatre circuits électrolytiques, d'un cinquième circuit externe pour l'électrolyte et de tous les connecteurs nécessaires.

Le *stack* de membranes, référence ED 64004-010-ED1, a été livrée complètement assemblé dans une configuration à quatre compartiments, comportant dix paires de cellules soit onze membranes échangeuses de cations PC MV-ED 64004 et dix membranes échangeuses d'anions PC 200D-ED 64004. Chaque membrane expose une aire active de 64 cm^2. L'anode est faite de titane enduit d'un mélange d'oxydes métalliques (MMO [231]) de platine et d'iridium. Par défaut, la cathode est en acier inoxydable, mais le choix a été fait d'utiliser le même type de matériaux que pour l'anode (option EDR opt 64) pour une utilisation future éventuelle en mode EDR (*electrodialysis reversal*), dans lequel la polarité du courant est inversée de manière périodique.

Le générateur de courant continu, référence DC 0-20, peut fonctionner à courant constant ou en mode tension constante ; il peut délivrer jusqu'à 22 A et 36 V. Cependant, la précision d'affichage de l'intensité étant insatisfaisante pour de faibles valeurs, un multimètre Fluke® modèle 189 a été connecté en série au circuit. Sur le calibre « A/mA » pour un courant continu compris entre 50 et 400 mA, la résolution et la précision annoncées sont respectivement de 0,01 mA et de 0,15 %.

Une structure d'aluminium et de polypropylène, référence BED1-4, accueille le *stack* et le générateur de courant. Elle intègre quatre circuits, chacun étant composé d'un réservoir de 2 L en verre pouvant être thermostaté si nécessaire (BED1-620-110) et d'une pompe centrifuge à couplage magnétique (BED0-1) dont le flux nominal est de 1500 L/h avec une pression maximale de 0,45 bar. Pour l'électrolyte, un cinquième circuit externe est nécessaire, similaire à ceux équipant la référence BED1-4, excepté le réservoir en polypropylène (BED2-620-100), de 2 L également. Tous les circuits comportent un ensemble (BED1-620-512) permettant de contrôler le débit, via une

valve à membrane et un débitmètre gradué de 10 à 100 L/h, ainsi que la pression, via un manomètre gradué de 0 à 0,9 bar. Tous ces éléments sont reliés au *stack* par l'intermédiaire de tuyaux en PVC souple de 8 mm de diamètre intérieur et de 1 mm d'épaisseur de paroi, référencé BED1-620-211.

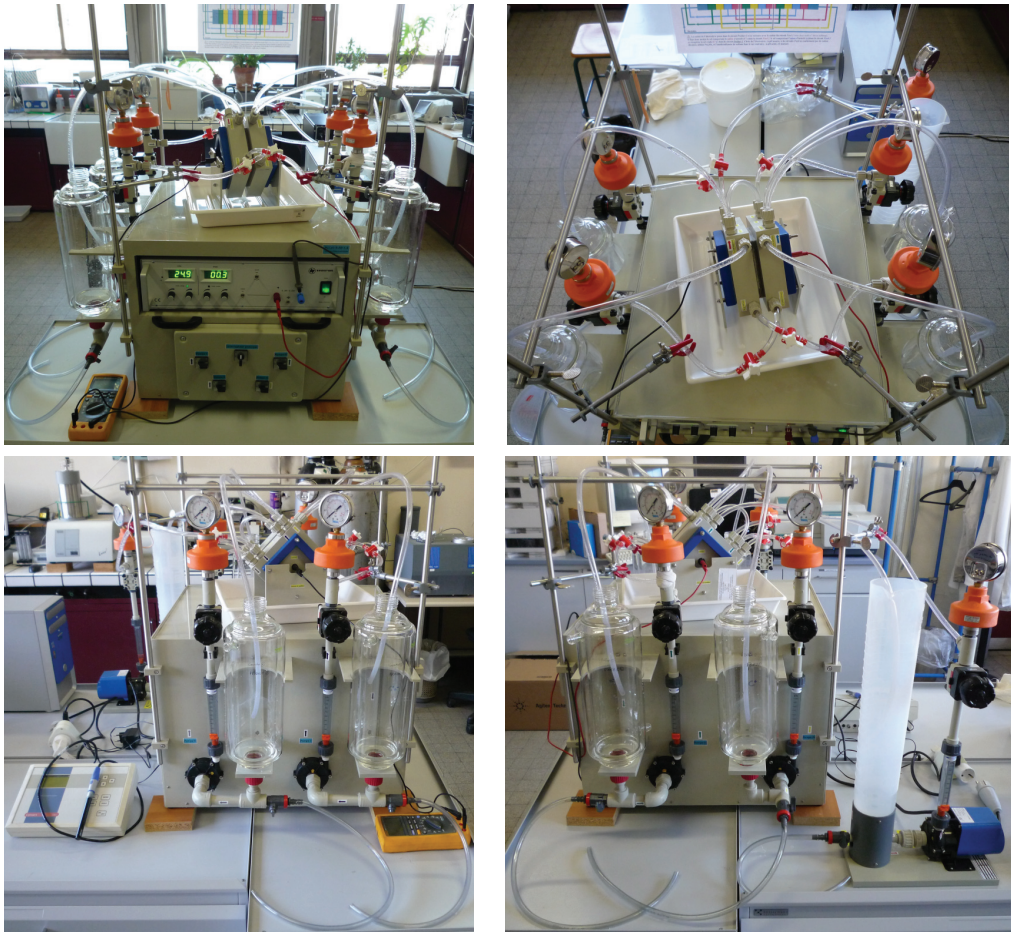


FIGURE 6.3 : Système d'électrodialyse.

Équipements de protection

Pour des raisons de sécurité, plusieurs moyens de protection ont été utilisés lors de manipulations à risques, comme la filtration sur büchner de composés énergétiques, la récupération des solides après séchage ou leur broyage au mortier. Ainsi, la sempiternelle blouse de coton a été complétée par des gants en Kevlar® de marque ANSELL® modèle PowerFlex® Plus 80-600 enduits de latex naturel au niveau des paumes et des manchettes ANSELL® 70-114 également en Kevlar®. Un ensemble comprenant un casque anti-bruit PELTOR® OPTIME I équipé d'une visière en polycarbonate V40F de 1 mm a été adjoint aux lunettes de protection usuelles. Les manipulations ont eu

lieu derrière un écran de protection en acrylique lesté distribué par Sigma-Aldrich® ou des panneaux en polycarbonate de plus d'un centimètre d'épaisseur. Dans certains cas, un blouson en cuir résistant et couvrant jusqu'aux genoux, obtenu auprès de la société OZM Research [36], a remplacé la blouse de coton. Les spatules métalliques usuelles ont été écartées au profit de spatules en polypropylène ou en Téflon®, car ces dernières sont plus souples et transfèrent un stress mécanique moindre à l'échantillon. De plus, le Téflon® est plus inerte que le métal et ses propriétés isolantes préviennent l'apparition de décharges électrostatiques pouvant entraîner des explosions involontaires. Pour finir, des ustensiles de préhension comme de grandes pinces ont parfois été jugés nécessaires afin d'éloigner les substances à risque des mains de l'opérateur. En effet, la pression engendrée par une explosion diminue avec $1/R$ (R étant la distance par rapport à la charge) à des distances éloignées du centre de l'explosion alors qu'à proximité, la pression diminue entre $1/R$ et $1/R^2$. Par conséquent, tout éloignement supplémentaire [2], si petit soit-il, entraîne une baisse significative de pression [233].



Figure 6.4 : Vue d'ensemble des moyens de protection (à gauche) et gros plan sur les ustensiles de préhension (à droite).

2. Distance minimale de sécurité : 10 cm par gramme d'équivalent TNT [232].

Appareils de mesure de la sensibilité

Le dispositif BAM distribué par OZM Research [36] sous l'appellation BFH 10 a été utilisé pour mesurer la sensibilité des matériaux énergétiques à l'impact. Cet instrument est composé d'un support massif, d'une enclume et de deux rails de guidage en acier, ainsi que d'un système pneumatique déclenchable à distance permettant de libérer la masse de travail, d'une enceinte de protection en bois avec une fenêtre en polycarbonate, d'une règle graduée et d'un dispositif permettant d'éviter que la masse ne rebondisse (crémaillère et loquet). L'énergie d'impact est générée par la chute d'une masse connue depuis une hauteur variable ; les masses fournies (0,5 kg, 1 kg, 2 kg, 5 kg et 10 kg), associées à une hauteur de chute pouvant aller jusqu'à 1 m, permettent de générer des énergies d'impact de 0,05 à 100 J. L'échantillon est placé entre deux cylindres d'acier (BFH-SR-200, ∅ × L : 10 × 10 mm) appelés « galets », maintenus par une bague également en acier (BFH-SC-100, ∅ × L : 16 × 13 mm).

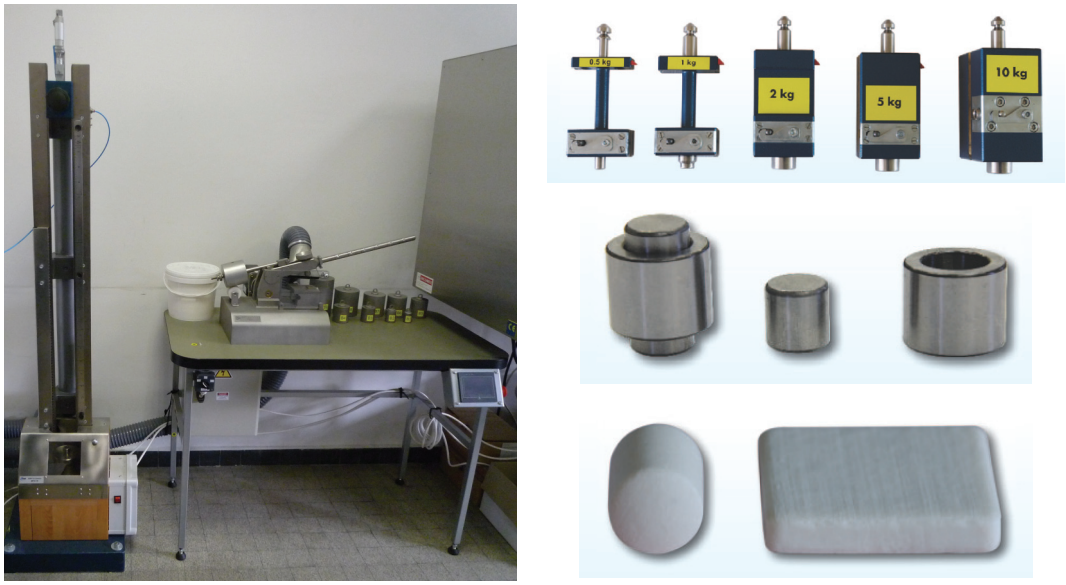


Figure 6.5 : De gauche à droite et de haut en bas : BFH 10 et FSKM installés au LHCEP, masses pour BFH 10, bague et galets, crayon et plaquette.

L'autre dispositif BAM utilisé, permettant de déterminer la sensibilité des matériaux énergétiques au frottement et provenant également de la société OZM Research [36], est référencé FSKM. Cet instrument est composé d'une table au revêtement antistatique supportant l'appareil à friction, constitué d'un moteur pas-à-pas, d'un bras de charge et d'un écran tactile permettant de contrôler l'ensemble. La force de friction est générée par le mouvement de va-et-vient sur 10 mm d'un plateau sur lequel est fixé une plaquette de porcelaine striée (BFST-Pt-100, 25 × 25 × 5 mm) recevant l'échantillon, sur lequel vient s'appuyer un crayon de porcelaine (BFST-Pn-400, ∅ × L : 10 × 15 mm) fixé au bras de charge. Suivant la position de masses connues (0,28 à 10,08 kg), fixées sur ce dernier grâce à un crochet de masse définie, il est possible

d'exercer des forces de 5 à 360 N.

Pour ces deux dispositifs, les gaz de décomposition de l'échantillon sont évacués par un système d'aspiration anti-explosion (BFST-EPS) fourni par la même société. L'aspiration est déclenchée de manière ponctuelle, étant donné que la présence d'odeur et/ou de fumée sont des critères à considérer.

Cette appréciation met en exergue les limites de ces tests, dont les résultats sont totalement dépendants des perceptions sensorielles de l'opérateur. Ainsi, par soucis de reproductibilité, certains laboratoires utilisent des microphones pour mesurer le son de l'explosion au cours des tests d'impact [234–237].

Modélisation quantique

Les calculs de chimie quantique ont été effectués à l'aide du logiciel *Gaussian* 09, développé par la société éponyme Gaussian Inc. [71]. Le logiciel *GaussView* 5 a permis de faciliter la création des fichiers d'entrée et la visualisation des résultats contenus dans les fichiers de sortie.

La version multiprocesseurs, dite G09W, a été installée au laboratoire sur un PC dédié fonctionnant sous Windows® XP (32 bits). Ce dernier est équipé d'un processeur Intel® Core i7 920 à quatre cœurs cadencés à 2,66 GHz et possédant 8 Mo de mémoire cache, de 3 Go de mémoire RAM (DDR3, 1333 MHz) dont seulement la moitié peut être allouée à G09W, d'un disque dur SATA de 150 Go (10000 r/min) pour le système et d'un autre de 1 To (7200 r/min) dévolu au *scratch*. Un onduleur MGE Pulsar MX 5000 RT assure la protection de l'ensemble contre les surtensions et les coupures de courant.

Un accord a été passé avec l'équipe CHEMOD de l'Institut des Sciences Analytiques (UMR 5280) pour l'utilisation de leur cluster, sur lequel ont été effectués les calculs les plus exigeants en termes de ressources matérielles. Ce cluster est composé d'un nœud maître Dell PowerEdge R710 et de huit nœuds de calcul Dell PowerEdge R410. Chaque nœud intègre deux processeurs hexacores, soit douze *cores*, Intel® Xeon® X5650 cadencés à 2,66 GHz et possédant 12 Mo de mémoire cache. Le nœud maître comporte deux disques durs SAS de 146 Go et quatre disques durs SATA de 2 To alors que les nœuds de calcul contiennent chacun un disque dur SATA de 1 To. Le nœud maître ainsi que sept nœuds de calcul sont dotés de 24 Go de mémoire RAM (DDR3, 1333 MHz) alors que le huitième nœud en est doté de 64 Go. L'ensemble fonctionne sous Linux Red Hat Enterprise (64 bits), avec la même version du logiciel Gaussian, sans limitation au niveau du nombre de *cores* (contre quatre au maximum pour G09W). Cependant, l'environnement Linda n'étant pas installé, un *job* ne peut pas être parallélisé sur plusieurs nœuds et ne peut se voir attribuer que douze *cores* au maximum. Chaque *job* n'utilisant qu'un nœud, la mémoire allouée par défaut est de 22 Go — 62 Go pour le huitième nœud — afin de laisser suffisamment de ressources au système d'exploitation.



FIGURE 6.6 : Cluster de l'équipe CHEMOD (ouvert).

Protocoles et caractérisations

Détermination de l'*EE* du calorimètre utilisé

Le tableau ci-contre présente, pour chacune des dix mesures, la masse m_{benz} d'acide benzoïque, l'élévation de température corrigée $\Delta\theta_{\text{corr}}$ indiquée par le calorimètre, l'énergie E_{fuse} dégagée par la combustion du fil fusible, le volume V_{NaOH} de solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L nécessaire pour doser l'acide nitrique dans les eaux de rinçage de la bombe, l'énergie E_{acid} dégagée par la formation de l'acide nitrique et l'équivalent énergétique *EE* correspondant. Toutes ces mesures permettent de calculer la moyenne $\overline{EE}$, ainsi que l'écart-type σ correspondant.

$$EE = \frac{-\Delta U_{c,w}(\text{benz}) \times m_{\text{benz}} + E_{\text{fuse}} + E_{\text{acid}}}{\Delta\theta_{\text{corr}}}$$

Essai	1	2	3	4	5
m_{benz} (g)	1,0089	1,0013	1,0290	1,0127	1,0054
$\Delta\theta_{\text{corr}}$ (°C)	2,6644	2,6444	2,7156	2,6776	2,6472
E_{fuse} (J)	−32,2	−17,6	−32,2	−53,2	−28,1
V_{NaOH} (mL)	7,2	6,6	6,7	6,8	6,6
E_{acid} (J)	−41,6	−38,1	−38,7	−39,3	−38,1
EE (J/°C)	9989,3	9995,7	9997,9	9970,7	10022,2
Essai	6	7	8	9	10
m_{benz} (g)	1,0224	1,0235	1,0389	1,0037	1,0225
$\Delta\theta_{\text{corr}}$ (°C)	2,6992	2,7025	2,7380	2,6426	2,6922
E_{fuse} (J)	−49,0	−61,5	−57,4	−36,4	−34,3
V_{NaOH} (mL)	6,5	6,8	7,1	6,7	7,2
E_{acid} (J)	−37,6	−39,3	−41,0	−38,7	−41,6
EE (J/°C)	9988,1	9981,4	10001,7	10019,2	10019,0
$\overline{EE}$ (J/°C)	9998,5				
σ (J/°C)	17,3 (0,17 % de la moyenne)				

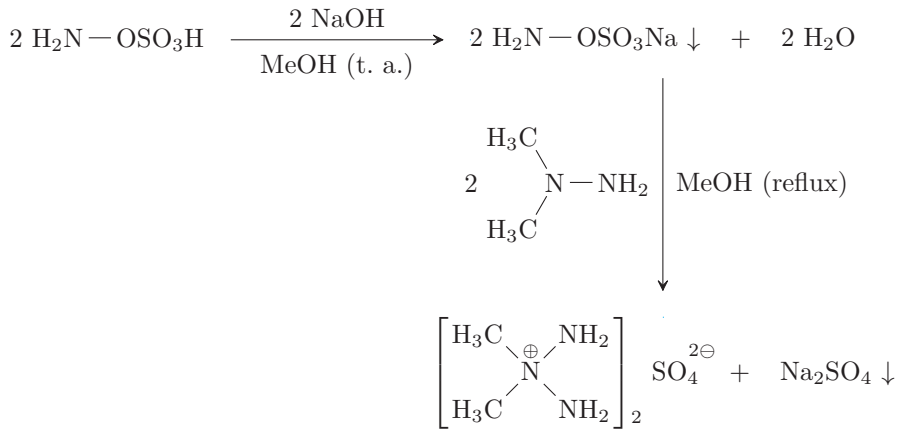
Détermination de la chaleur de combustion de l'auxiliaire

Le tableau ci-contre présente, pour chacune des dix mesures, la masse m_{oil} d'huile de paraffine, l'élévation de température corrigée $\Delta\theta_{\text{corr}}$ indiquée par le calorimètre, l'énergie E_{fuse} dégagée par la combustion du fil fusible, le volume V_{NaOH} de solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L nécessaire pour doser l'acide nitrique dans les eaux de rinçage de la bombe, l'énergie E_{acid} dégagée par la formation de l'acide nitrique et la chaleur de combustion massique $\Delta U_{c,w}(\text{oil})$ correspondante. Toutes ces mesures permettent de calculer la moyenne $\overline{\Delta U_{c,w}(\text{oil})}$, ainsi que l'écart-type σ correspondant.

$$\Delta U^0_{c,w}(\text{oil}) = \frac{-EE \times \Delta\theta_{\text{corr}} - E_{\text{fuse}} - E_{\text{acid}}}{m_{\text{oil}}}$$

Essai	1	2	3	4
m_{oil} (g)	0,6296	0,6456	0,6802	0,6319
$\Delta\theta_{\text{corr}}$ (°C)	2,9005	2,9775	3,1349	2,9115
E_{fuse} (J)	−36,4	−40,6	−13,4	−32,2
V_{NaOH} (mL)	7,8	8,0	8,5	7,7
E_{acid} (J)	−45,1	−46,2	−49,1	−44,5
$\Delta U_{c,w}(\text{oil})$ (J/g)	−45932,6	−45978,4	−45989,1	−45947,0
Essai	5	6	7	8
m_{oil} (g)	0,6377	0,6500	0,6706	0,6465
$\Delta\theta_{\text{corr}}$ (°C)	2,9384	2,9939	3,0926	2,9833
E_{fuse} (J)	−36,4	−32,2	−36,4	−55,3
V_{NaOH} (mL)	8,0	7,9	8,4	8,0
E_{acid} (J)	−46,2	−45,7	−48,6	−46,2
$\Delta U_{c,w}(\text{oil})$ (J/g)	−45941,5	−45933,2	−45983,3	−45981,5
$\overline{\Delta U_{c,w}(\text{oil})}$ (J/g)	−45960,8			
σ (J/g)	24,4 (0,05 % de la moyenne)			

Sulfate de 2,2-diméthyltriazanium



Mode opératoire

Le sulfate de 2,2-diméthyltriazanium est préparé selon une méthode décrite dans la littérature [238, 239], avec cependant quelques améliorations.

Dans un ballon de 500 mL, 2,792 g (68,62 mmol) d'hydroxyde de sodium à 99 % sont solubilisés dans 100 mL de méthanol. Après complète dissolution, une solution de 8 g (68,62 mmol) d'acide hydroxylamine-*O*-sulfonique (HOSA) à 97 % dans 100 mL de méthanol est ajoutée, puis la verrerie est rincée avec 50 mL de méthanol supplémentaires. Il se forme immédiatement un précipité blanc d'hydroxylamine-*O*-sulfonate de sodium, qui n'est pas très stable en solution. 5,33 mL (68,62 mmol) de N,N-diméthylhydrazine (UDMH) à 98 % ($d = 0{,}790$) sont rapidement ajoutés, puis un réfrigérant à eau est mis en place avant de porter le milieu réactionnel à reflux (environ 65 °C) en 10 min. Le reflux est maintenu pendant 20 min puis le chauffage est réduit à 60 °C pour 10 min supplémentaires. En raison de la faible solubilité du sulfate de 2,2-diméthyltriazanium, la température du milieu réactionnel doit être supérieure à 50 °C avant filtration et idéalement de 55–60 °C. Le milieu réactionnel est filtré sous vide dans un ballon de 1 L puis le filtre est rincé avec un peu de méthanol à 60 °C. Le filtrat est concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif puis le résidu encore humide est repris dans 100 mL d'éthanol absolu et évaporé de nouveau afin d'éliminer les dernières traces d'eau avec l'azéotrope. L'opération est répétée une deuxième fois, puis le résidu sec est repris dans 300 mL de méthanol absolu et porté à 55–60 °C. Des ajouts successifs de méthanol absolu, en général trois fois 50 mL, conduisent à une solution légèrement jaunâtre (indiquant que le cation 2,2-diméthyltriazanium commence à se dégrader), filtrée à chaud sur filtre plissé dans un bécher de 1 L, afin d'éliminer les quelques particules insolubles. L'ajout de 150–200 mL d'éther diéthylique permet de faire précipiter la totalité du sulfate de 2,2-diméthyltriazanium voulu, récupéré ensuite par filtration sous vide. Les 5,570 g (65 % de rendement) de précipité blanc mat sont rincés avec de l'éther diéthylique avant d'être mis à sécher sous vide de pompe à palettes.

Pour obtenir des cristaux, il suffit de placer le filtrat en « chambre à éther [3] » pendant une nuit, au lieu de faire précipiter le produit par ajout d'éther diéthylique.

Analyses

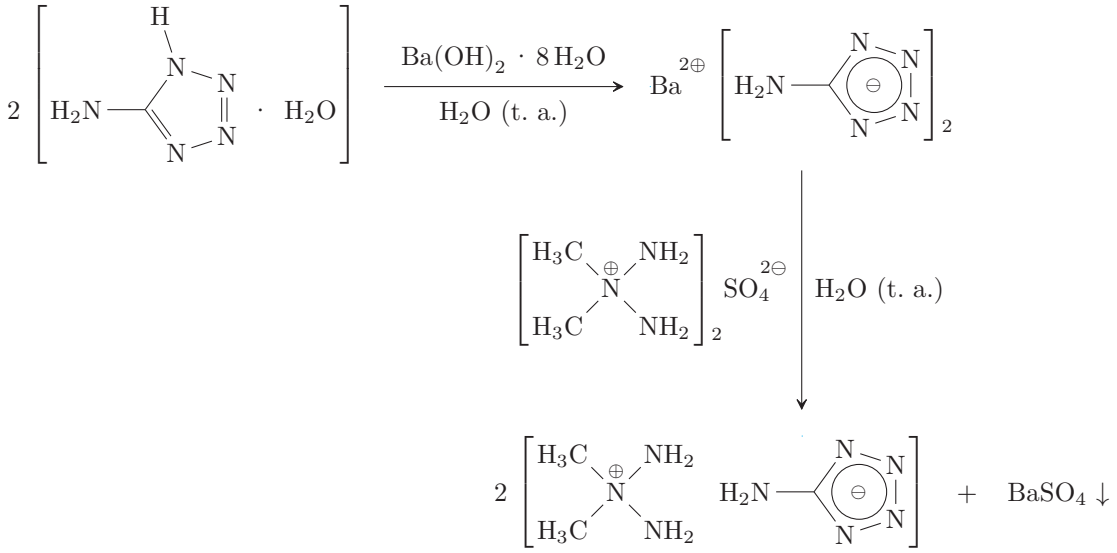
RMN-^{1}H (300,13 MHz, DMSO-d6, δppm) :
6,32 (s, 4H, NH_2) ; 3,41 (s, 6H, CH_3).

RMN-^{13}C (100,62 MHz, découplage ^{1}H, DMSO-d6, δppm) :
60,5 (CH_3).

RMN-^{15}N (40,55 MHz, découplage ^{1}H, DMSO-d6, δppm) :
130 (NH_2) ; 102 ($N^{\oplus}$).

IR-TF (cm^{-1}) :
3 246 (w), 3 205 (m), 3 121 (m), 3 089 (m), 3 039 (m), 2 888 (w), 1 656 (w), 1 635 (w), 1 475 (m), 1 465 (m), 1 434 (w), 1 249 (w), 1 171 (m), 1 127 (m), 1 054 (s), 968 (m), 940 (m), 898 (m), 752 (w), 610 (s), 551 (m), 532 (m), 493 (m), 480 (s).

5-aminotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium



Mode opératoire

Une solution aqueuse d'hydroxyde de baryum titrant environ 0,1 mol/L est préparée en ajoutant une quinzaine de grammes d'hydroxyde de baryum octahydrate (99,99 %)

3. Enceinte close contenant de l'éther diéthylique qui diffuse lentement dans une solution concentrée du produit à recristalliser.

à 400 mL d'eau, puis filtrée sur filtre plissé afin d'éliminer les éléments insolubles [4]. Cette solution est ensuite dosée par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique standard titrant 0,1 mol/L.

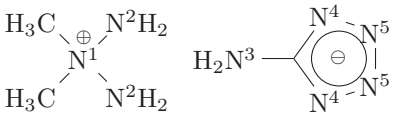
Dans un bécher de 250 mL, 3,213 g (30,86 mmol) de 5-amino-1H-tétrazole monohydrate (99 %) sont mis en suspension dans 20 mL d'eau. 150 mL (15,43 mmol) de la solution d'hydroxyde de baryum préparée auparavant sont ajoutés à la suspension et le tout est laissé sous agitation pendant 20–30 min, jusqu'à complète dissolution. 3,831 g (15,43 mmol) de sulfate de 2,2-diméthyltriazanium en solution dans environ 10 mL d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel, dans lequel un précipité blanc de sulfate de baryum se forme immédiatement. L'agitation est maintenue une dizaine de minutes puis le milieu réactionnel est laissé décanter avant d'être filtré sous vide directement dans un ballon, à travers une fine couche de Célite© 545, préalablement rincée abondamment à l'eau, puis rincée avec 50 mL d'eau supplémentaires. Le filtrat est concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif puis le résidu encore humide est repris dans 50 mL d'éthanol absolu et évaporé de nouveau. L'opération est répétée une deuxième fois, puis le résidu sec est repris dans 20 mL de méthanol absolu et porté à 45 °C pour tout dissoudre. Cette solution est filtrée à chaud sur filtre plissé directement dans un bécher, placé ensuite en « chambre à éther » pour la nuit. 3,166 g de cristaux incolores sont récupérés par filtration sur filtre plissé, puis rincés à l'éthanol absolu et à l'éther diéthylique avant d'être mis à sécher sous vide de pompe à palettes. Le filtrat est évaporé, puis le résidu brut est séché par de l'éthanol absolu comme précédemment, avant d'être repris dans 3 mL de méthanol portés ensuite à 40 °C pour tout dissoudre. Après filtration sur filtre plissé et une nuit en « chambre à éther », 448 mg de cristaux sont récupérés de la même manière que précédemment, conduisant à un total de 3,614 g (73 % de rendement) de 5-aminotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium.

Analyses

RMN-^{1}H (300,13 MHz, DMSO-d6, δppm) :
6,77 (s, 4H, $N^{\oplus}-NH_2$) ; 4,49 (bs, 2H, $Ar-NH_2$) ; 3,47 (s, 6H, CH_3).

RMN-^{13}C (75,48 MHz, découplage ^{1}H, DMSO-d6, δppm) :
164,3 ($C^{IV}-NH_2$) ; 59,7 (CH_3).

RMN-^{15}N (50,68 MHz, découplage ^{1}H, DMSO-d6, δppm) :
382 (N^5) ; 287 (N^4) ; 135 (N^2H_2) ; 106 ($N^{\oplus}$) ; 36 (N^3H_2).



4. Carbonate de baryum ; nettoyer la verrerie avec une solution d'acide chlorhydrique diluée.

IR-TF (cm^{-1}) :
3 385 (m), 3 297 (m), 3 267 (m), 3 190 (m), 3 151 (m), 3 116 (m), 3 048 (w), 1 636 (m), 1 624 (m), 1 521 (s), 1 487 (w), 1 471 (w), 1 444 (m), 1 428 (w), 1 322 (w), 1 291 (w), 1 211 (w), 1 137 (m), 1 093 (s), 1 001 (w), 963 (m), 930 (w), 849 (s), 774 (w), 749 (w), 516 (s), 477 (s).

DSC (creuset Al avec couvercle percé, atmosphère N_2, 0,93 mg, 5 °C/min, T_{onset}) :
126 °C (−256 J/g, exothermique).

Analyse élémentaire, prélèvement sous gaz inerte (%théorique/%expérimental) :
C 22,49/22,36 ; H 7,55/7,59 ; N 69,95/69,59 ; O 0/0,46.

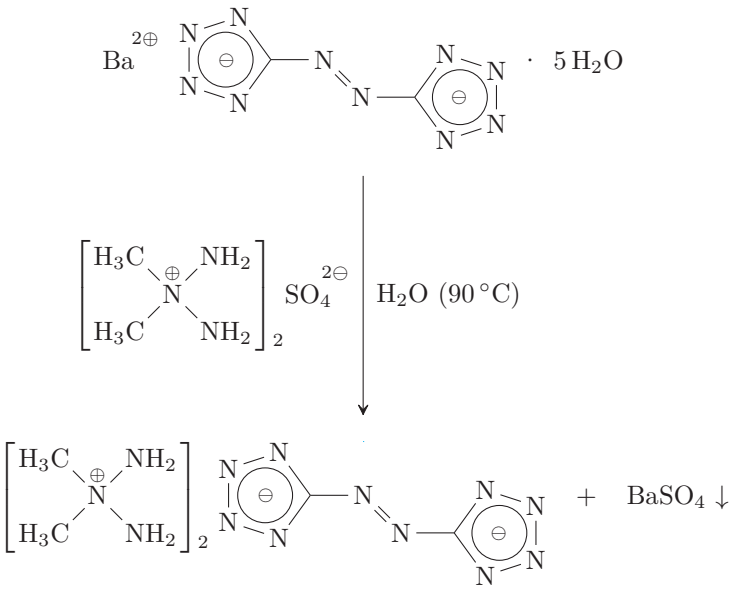
Sensibilité à l'impact :
Insensible : 0 essai positif sur 6 à 50,1 J.

Sensibilité à la friction :
Insensible : 0 essai positif sur 6 à 360 N.

Calorimétrie de combustion

Essai	1	2	3	4	5
$m_{éch}$ (g)	0,1015	0,1005	0,1020	0,1021	0,1031
m_{oil} (g)	0,5964	0,6038	0,6189	0,6024	0,6114
$\Delta\theta_{corr}$ (°C)	2,9584	2,9869	3,0625	2,9859	3,0326
E_{fuse} (J)	−53,2	−28,1	−51,1	−57,4	−61,5
V_{NaOH} (mL)	11,15	11,0	11,1	10,8	10,7
E_{acid} (J)	−64,4	−63,6	−64,2	−62,4	−61,8
E_{aux} (J)	−27411,0	−27751,1	−28445,1	−27686,8	−28100,4
$\Delta U_{c,w}$(éch) (J/g)	−20206,1	−20117,0	−20196,3	−20058,3	−20345,5
$\overline{\Delta U_{c,w}(éch)}$ (J/g)			−20184,6		
σ (J/g)			108,4 (0,54 % de la moyenne)		
$\overline{\Delta H_f^0(éch)}$ (kJ/mol)			335,2		
σ (kJ/mol)			17,4 (5,18 % de la moyenne)		

5,5'-azo*bis*tétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium



Mode opératoire

Le 5,5'-azo*bis*tétrazolate de baryum est préparé à partir du sel de sodium correspondant, selon des méthodes décrites dans la littérature [240, 241].

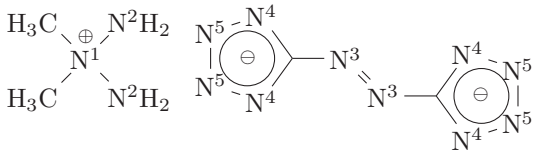
4,950 g (12,64 mmol) de 5,5'-azo*bis*tétrazolate de baryum pentahydraté sont mis en suspension dans 350 mL d'eau ; le tout est porté à 90 °C jusqu'à complète dissolution, ce qui nécessite au moins 1 h. Une solution de 3,140 g (12,64 mmol) de sulfate de 2,2-diméthyltriazanium dans 10 mL d'eau est ajoutée au milieu réactionnel, induisant la formation immédiate d'un précipité. Le bain d'huile encore chaud est retiré et l'agitation est maintenue 10 min supplémentaires avant d'être stoppée pour permettre la décantation du précipité de sulfate de baryum (blanc). Le milieu réactionnel est filtré sur une fine couche de Célite© 545, préalablement rincée abondamment à l'eau chaude (90 °C). Le filtrat est concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif puis le résidu sec est repris dans 100 mL d'éthanol absolu et évaporé de nouveau. Le 5,5'-azo*bis*-tétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium brut ainsi obtenu est repris dans 140 mL de méthanol, portés à 65 °C jusqu'à complète dissolution. Le tout est filtré à chaud sur filtre plissé puis le filtrat est d'abord refroidi à l'aide d'un bain d'eau à température ambiante avant d'être placé dans un bain de glace pour quelques heures. 2,734 g de cristaux (petites aiguilles jaunes) sont récupérés par filtration à froid sur filtre plissé, puis rincés à l'éthanol absolu et à l'éther diéthylique. Le filtrat est placé dans un cristallisoir et laissé réduire par évaporation partielle à l'air libre, afin de récupérer 700 mg de cristaux supplémentaires, pour un total de 3,434 g (86 % de rendement) de 5,5'-azo*bis*tétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium.

Analyses

RMN-^{1}H (300,13 MHz, DMSO-d6, δppm) :
6,45 (s, 4H, NH_2) ; 3,46 (s, 6H, CH_3).
Pour la RMN du proton, le tube a dû être préparé sous atmosphère inerte (en boîte à gants dans le cas présent) car le 5,5'-azo*bis*tétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium forme des complexes avec l'eau une fois en solution dans le DMSO.

RMN-^{13}C (75,48 MHz, découplage ^{1}H, DMSO-d6, δppm) :
173,2 (C^{IV}) ; 60,0 (CH_3).

RMN-^{15}N (50,68 MHz, découplage ^{1}H, DMSO-d6, δppm) :
489 (N^3) ; 396 (N^5) ; 316 (N^4) ; 134 (N^2H_2) ; 105 ($N^{\oplus}$).



IR-TF (cm^{-1}) :
3 214 (m), 3 106 (s), 3 048 (m), 3 026 (m), 2 424 (w), 2 228 (w), 2 087 (w), 1 637 (w), 1 621 (m), 1 467 (m), 1 439 (w), 1 386 (s), 1 294 (m), 1 190 (w), 1 154 (m), 1 109 (w), 1 092 (m), 1 071 (w), 1 046 (w), 1 033 (w), 953 (w), 913 (m), 775 (m), 751 (m), 734 (m), 726 (s), 586 (m), 559 (m), 498 (m), 483 (s), 471 (s).

DSC (creuset Al avec couvercle percé, atmosphère N_2, 0,72 mg, 5 °C/min, T_{onset}) :
151 °C (−814 J/g, exothermique).

Analyse élémentaire, prélèvement sous gaz inerte (%théorique/%expérimental) :
C 22,78/22,98 ; H 6,37/6,65 ; N 70,85/70,08 ; O 0/0,29.

Sensibilité à l'impact :
Très sensible : 9 essais positifs sur 10 à 1 J (bruit d'explosion).

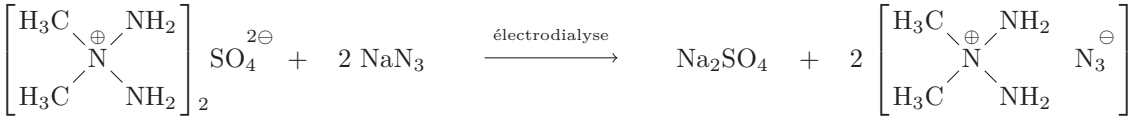
Sensibilité à la friction :
Très sensible : ISF = 12,5 N (22 essais, explosions pour ceux positifs).

Calorimétrie de combustion

Essai	1	2	3	4	5
$m_{\text{éch}}$ (g)	0,1094	0,1078	0,1092	0,1089	0,1028
m_{oil} (g)	0,5633	0,5536	0,5635	0,5679	0,5968
$\Delta\theta_{\text{corr}}$ (°C)	2,8192	2,7722	2,8193	2,8408	2,9608
E_{fuse} (J)	−32,2	−55,3	−32,2	−53,2	−49,0
V_{NaOH} (mL)	11,85	12,15	11,70	12,35	12,40
E_{acid} (J)	−68,5	−70,2	−67,6	−71,4	−71,7
E_{aux} (J)	−25889,7	−25443,9	−25898,9	−26101,1	−27429,4
$\Delta U_{c,w}$(éch) (J/g)	−20085,2	−19929,9	−20054,9	−20000,4	−19975,6
$\overline{\Delta U_{c,w}(\text{éch})}$ (J/g)			−20009,2		
σ (J/g)			61,9 (0,31 % de la moyenne)		
$\overline{\Delta H_f^0(\text{éch})}$ (kJ/mol)			1102,7		
σ (kJ/mol)			19,6 (1,78 % de la moyenne)		

Essai	1	2	3
$m_{\text{éch}}$ (g)	0,1007	0,1005	0,1029
m_{benz} (g)	0,8973	0,8945	0,8945
$\Delta\theta_{\text{corr}}$ (°C)	2,5735	2,5650	2,5694
E_{fuse} (J)	−57,4	−32,2	−49,0
V_{NaOH} (mL)	10,2	10,5	9,9
E_{acid} (J)	−59,0	−60,7	−57,2
E_{aux} (J)	−23737,2	−23663,1	−23663,1
$\Delta U_{c,w}$(éch) (J/g)	−18645,9	−18807,1	−18667,0
$\overline{\Delta U_{c,w}(\text{éch})}$ (J/g)		−18706,7	
σ (J/g)		87,6 (0,47 % de la moyenne)	
$\overline{\Delta H_f^0(\text{éch})}$ (kJ/mol)		690,6	
σ (kJ/mol)		27,7 (4,01 % de la moyenne)	

Azoture de 2,2-diméthyltriazanium



Feed 1 *Feed 2* *Product 1* *Product 2*

Mode opératoire

Les membranes sont d'abord conditionnées deux fois avec des quantités de réactifs plus faibles que lors de la troisième et dernière réaction d'échange. Entre chaque essai, les circuits *Feed* et *Product* sont vidés et rincés à l'eau permutée. Dans tous les cas, chaque circuit *Product* contient initialement 250 mL d'eau permutée et chaque circuit *Feed* contient un même volume de réactif en solution. Les solutions sont préparées juste avant leur utilisation, en particulier pour le sulfate de 2,2-diméthyltriazanium. Pour ces trois réactions d'échange, l'électrolyte est une solution de 7,1 g (50 mmol) de sulfate de sodium dans 250 mL d'eau permutée. Le débit de chaque circuit *Feed* et *Product* est réglé au maximum possible avec le *stack* utilisé, soit 15–20 L/h ; le débit de l'électrolyte est quant à lui réglé à 30 L/h.

À chaque conditionnement, 1,242 g (5 mmol) de sulfate de 2,2-diméthyltriazanium sont introduits dans le circuit *Feed 1* et 650 mg (10 mmol) d'azoture de sodium sont introduits dans le circuit *Feed 2*. L'intensité imposée aux bornes du *stack* est de 0,1 A.

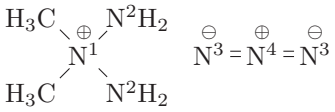
Pour la réaction d'échange finale, 4,966 g (20 mmol) de sulfate de 2,2-diméthyltriazanium sont introduits dans le circuit *Feed 1* et 2,600 g (40 mmol) d'azoture de sodium sont introduits dans le circuit *Feed 2*. L'intensité imposée aux bornes du *stack* est réglée à 0,15 A. Après environ une heure et demie d'électrodialyse, le contenu du circuit *Product 2* est concentré sous pression réduite à l'évaporateur rotatif puis le résidu est repris dans 100 mL d'éthanol absolu et évaporé de nouveau. L'azoture de 2,2-diméthyltriazanium brut ainsi obtenu est repris dans 25 mL de méthanol absolu, portés à 50 °C jusqu'à complète dissolution. Cette solution est filtrée à chaud sur filtre plissé directement dans un bécher, placé ensuite en « chambre à éther » pour la nuit. 1,801 g de cristaux incolores sont récupérés par filtration sur filtre plissé, puis rincés à l'éthanol absolu et à l'éther diéthylique avant d'être mis à sécher sous vide de pompe à palettes. Le filtrat est évaporé, puis le résidu est séché par de l'éthanol absolu comme précédemment, avant d'être repris dans 8 mL de méthanol absolu portés ensuite à 50 °C pour tout dissoudre. Après filtration sur filtre plissé et une nuit en « chambre à éther », 618 mg de cristaux supplémentaires sont récupérés de la même manière que précédemment, conduisant à un total de 2,419 g (51 % de rendement) d'azoture de 2,2-diméthyltriazanium.

Analyses

RMN-^{1}H (300,13 MHz, DMSO-d6, δppm) :
6,37 (s, 4H, NH_2) ; 3,40 (s, 6H, CH_3).

RMN-^{13}C (75,47 MHz, découplage ^{1}H, DMSO-d6, δppm) :
59,8 (CH_3).

RMN-^{15}N (50,68 MHz, découplage ^{1}H, DMSO-d6, δppm) :
249 (N^4) ; 134 (N^2H_2) ; 105 ($N^{\oplus}$) ; 104 (N^3).



IR-TF (cm^{-1}) :
3 328 (w), 3 270 (m), 3 160 (m), 3 042 (m), 2 922 (w), 1 989 (s), 1 646 (m), 1 651 (w), 1 592 (w), 1 484 (m), 1 460 (w), 1 425 (m), 1 395 (w), 1 297 (m), 1 226 (w), 1 171 (w), 1 113 (w), 1 061 (s), 958 (s), 933 (m), 852 (s), 753 (w), 635 (m), 513 (w), 479 (s).

DSC (creuset Al avec couvercle percé, atmosphère N_2, 1,23 mg, 5 °C/min, T_{onset}) :
95 °C (145 J/g, endothermique), 110 °C (48 J/g, endothermique), 126 °C (94 J/g, endothermique).

Analyse élémentaire, prélèvement sous gaz inerte (%théorique/%expérimental) :
C 20,33/20,22 ; H 8,53/8,36 ; N 71,14/70,80 ; O 0/0,62.

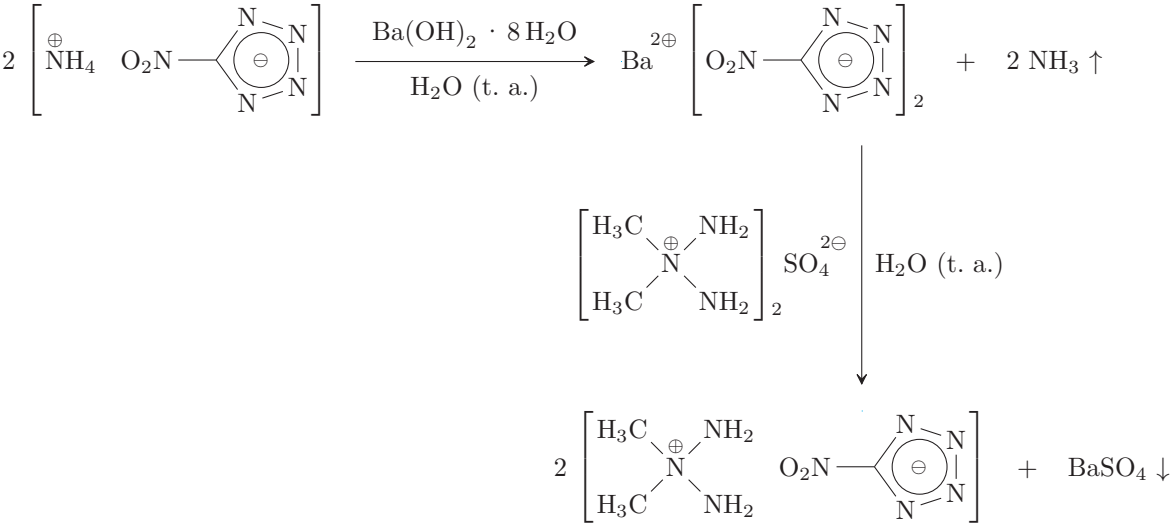
Sensibilité à l'impact :
Sensible : ISI = 12,1 J (14 essais, changement de couleur et odeur pour ceux positifs).

Sensibilité à la friction :
Insensible : 0 essai positif sur 6 à 360 N.

Calorimétrie de combustion

Essai	1	2	3	4	5
$m_{éch}$ (g)	0,1020	0,1028	0,1027	0,1023	0,1027
m_{oil} (g)	0,6311	0,6255	0,6397	0,6245	0,6432
$\Delta\theta_{corr}$ (°C)	3,1278	3,1135	3,1789	3,1056	3,1892
E_{fuse} (J)	−9,2	−65,7	−53,2	−42,7	−53,2
V_{NaOH} (mL)	11,8	11,3	11,9	11,8	11,3
E_{acid} (J)	−68,2	−65,3	−68,8	−68,2	−65,3
E_{aux} (J)	−29005,9	−28748,5	−29401,1	−28702,5	−29562,0
$\Delta U_{c,w}$(éch) (J/g)	−21470,9	−21894,9	−22017,0	−21875,9	−21487,2
$\overline{\Delta U_{c,w}(éch)}$ (J/g)			−21749,2		
σ (J/g)			252,6 (1,16 % de la moyenne)		
$\overline{\Delta H_f^0(éch)}$ (kJ/mol)			352,0		
σ (kJ/mol)			29,8 (8,48 % de la moyenne)		

5-nitrotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium



Mode opératoire

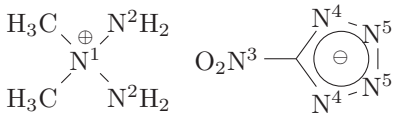
Dans un bécher de 250 mL, 60 mL (6,21 mmol) de la solution d'hydroxyde de baryum préparée auparavant sont ajoutés à 1,703 g (12,41 mmol) de 5-nitrotétrazolate d'ammonium, préparé selon une méthode de la littérature [242]. Après complète dissolution, 1,541 g (6,21 mmol) de sulfate de 2,2-diméthyltriazanium en solution dans environ 8 mL d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel, dans lequel un précipité blanc de sulfate de baryum se forme immédiatement. L'agitation est maintenue une dizaine de minutes puis le milieu réactionnel est laissé décanter avant d'être filtré sous vide directement dans un ballon, à travers une fine couche de Célite© 545, préalablement rincée abondamment à l'eau, puis rincée avec 50 mL d'eau supplémentaires. Le filtrat est concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif puis le résidu encore humide est repris dans 50 mL d'éthanol absolu et évaporé de nouveau. L'opération est répétée une deuxième fois, puis le résidu sec est repris dans le minimum nécessaire de méthanol absolu et porté à 35 °C pour tout dissoudre. Cette solution est filtrée à chaud sur filtre plissé directement dans un bécher, placé ensuite en « chambre à éther » pour la nuit. Les cristaux d'un jaune très pâle sont récupérés par filtration sur filtre plissé, puis rincés à l'éthanol absolu et à l'éther diéthylique avant d'être mis à sécher sous vide de pompe à palettes pour conduire à 1,453 g (62 % de rendement) de 5-nitrotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium.

Analyses

RMN-^{1}H (500,13 MHz, DMSO-d6, δppm) :
6,29 (s, 4H, $N^{\oplus}-NH_2$) ; 3,41 (s, 6H, CH_3).

RMN-^{13}C (125,76 MHz, découplage ^{1}H, DMSO-d6, δppm) :
168,7 ($C^{IV}-NO_2$) ; 60,0 (CH_3).

RMN-^{15}N (50,68 MHz, découplage ^{1}H, DMSO-d6, δppm) :
402 (N^5) ; 359 (N^3O_2) ; 320 (N^4) ; 134 (N^2H_2) ; 105 ($N^{\oplus}$).



IR-TF (cm^{-1}) :
3 294 (m), 3 255 (m), 3 165 (m), 3 052 (w), 2 956 (w), 2 854 (w), 1 650 (w), 1 624 (w), 1 578 (w), 1 538 (s), 1 508 (w), 1 498 (w), 1 463 (m), 1 442 (s), 1 424 (s), 1 320 (s), 1 278 (w), 1 227 (w), 1 177 (w), 1 162 (w), 1 153 (w), 1 103 (w), 1 070 (s), 1 056 (m), 1 028 (w), 969 (w), 929 (w), 846 (s), 836 (s), 667 (m), 546 (m), 534 (m), 506 (w), 484 (s).

DSC (creuset Al avec couvercle percé, atmosphère N_2, 1,33 mg, 5 °C/min, T_{onset}) :
103 °C (131 J/g, endothermique), 122 °C (−681 J/g, exothermique), 198 °C (−1116 J/g, exothermique).

Analyse élémentaire, prélèvement sous gaz inerte (%théorique/%expérimental) :
C 18,95/18,52 ; H 5,30/5,11 ; N 58,92/59,06 ; O 16,83/17,31.

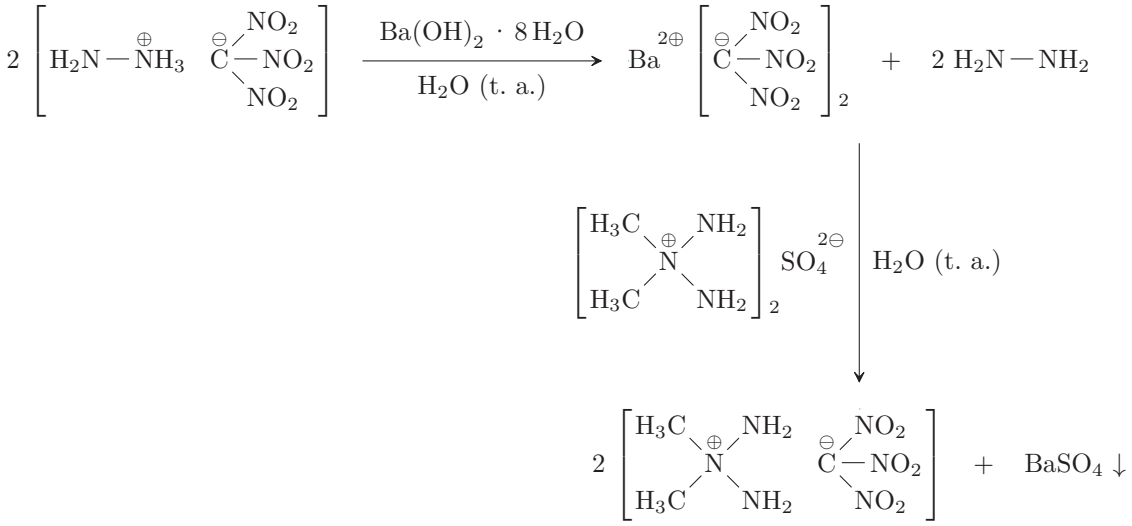
Sensibilité à l'impact :
Très sensible : 7 essais positifs sur 8 à 1 J (bruit d'explosion).

Sensibilité à la friction :
Très sensible : ISF = 15 N (20 essais, explosion pour ceux positifs).

Calorimétrie de combustion

Essai	1	2	3
$m_{\text{éch}}$ (g)	0,1028	0,1028	0,1023
m_{benz} (g)	0,9178	0,9065	0,9112
$\Delta\theta_{\text{corr}}$ (°C)	2,5879	2,5590	2,5712
E_{fuse} (J)	−28,1	−40,6	−36,4
V_{NaOH} (mL)	9,7	9,7	9,8
E_{acid} (J)	−56,1	−56,1	−56,6
E_{aux} (J)	−24279,5	−23980,6	−24104,9
$\Delta U_{c,w}$(éch) (J/g)	−14703,5	−14678,3	−14762,3
$\overline{\Delta U_{c,w}(\text{éch})}$ (J/g)	−14714,7		
σ (J/g)	43,1 (0,29 % de la moyenne)		
$\overline{\Delta H_f^0(\text{éch})}$ (kJ/mol)	182,2		
σ (kJ/mol)	8,2 (4,50 % de la moyenne)		

Nitroformiate de 2,2-diméthyltriazanium



Mode opératoire

Dans un bécher de 250 mL, 76,5 mL (7,86 mmol) de la solution d'hydroxyde de baryum préparée auparavant sont ajoutés à 100 mL (15,72 mmol) de nitroformiate d'hydrazinium. Après dix minutes d'agitation, 1,952 g (7,86 mmol) de sulfate de 2,2-diméthyltriazanium en solution dans environ 8 mL d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel, dans lequel un précipité blanc de sulfate de baryum se forme immédiatement. L'agitation est maintenue une dizaine de minutes puis le milieu réactionnel est laissé décanter avant d'être filtré sous vide directement dans un ballon, à travers une fine couche de Célite© 545, préalablement rincée abondamment à l'eau, puis rincée avec

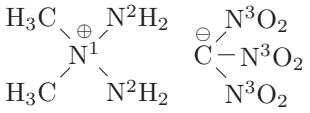
50 mL d'eau supplémentaires. Le filtrat est concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif puis le résidu encore humide est repris dans 25 mL d'éthanol absolu et évaporé de nouveau. Cette opération est répétée une deuxième fois, au cours de laquelle des particules blanches insolubles se forment sur les parois du ballon. Afin de les éliminer, le résidu pâteux dans le fond du ballon est repris dans le minimum nécessaire de méthanol absolu et porté à 40 °C pour tout dissoudre (en faisant attention à ne pas emporter les particules blanches). Cette solution est ensuite filtrée à chaud sur filtre plissé et le filtrat est concentré à l'évaporateur rotatif puis sous vide de pompe à palettes. Le solide jaune pâteux résultant est repris dans quelques millilitres d'isopropanol (insoluble à température ambiante), et le tout est chauffé à 50 °C pour tout dissoudre. Le ballon est ensuite plongé dans un bain de glace et la solution d'isopropanol est remuée jusqu'à l'apparition d'un solide jaune. Ce dernier est récupéré par filtration sous vide et rincé avec de l'isopropanol froid puis avec de l'éther diéthylique. Le nitroformiate de 2,2-diméthyltriazanium étant hygroscopique, les 2,312 g (81 % de rendement) ainsi obtenus sont rapidement placés sous vide de pompe à palette et conservés sous atmosphère inerte d'azote après quelques heures de séchage. Même dans ces conditions, ce produit finit par se liquéfier à température ambiante en quelques jours et doit donc être conservé au congélateur. Après une nuit à −20 °C, quelques cristaux se sont formés, permettant l'analyse par DRX. Il faut noter que toutes les tentatives de recristallisation en « chambre à éther » se sont révélées infructueuses.

Analyses

RMN-^{1}H (500,13 MHz, DMSO-d6, δppm) :
6,30 (s, 4H, $N^{\oplus}-NH_2$) ; 3,41 (s, 6H, CH_3).

RMN-^{13}C (125,76 MHz, découplage ^{1}H, DMSO-d6, δppm) :
150,3 ($C^{IV}(NO_2)_3$) ; 59,9 (CH_3).

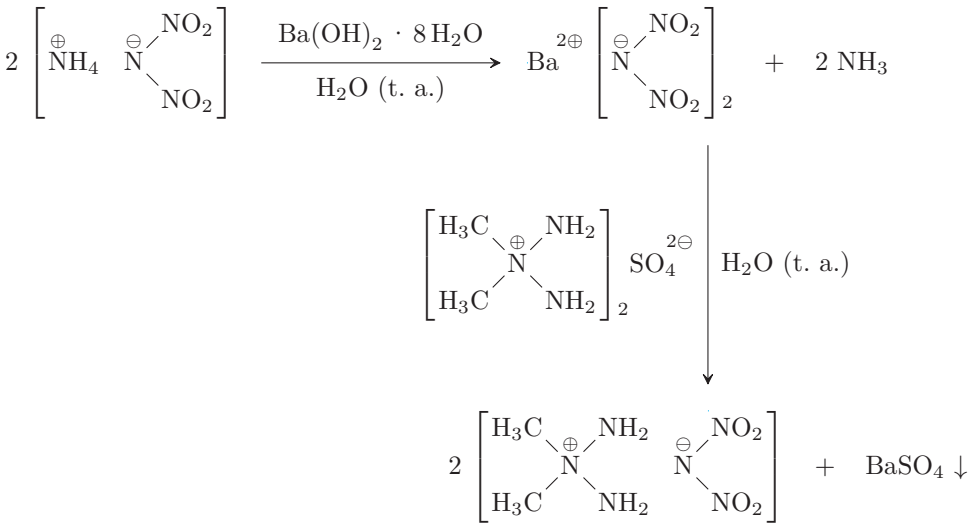
RMN-^{15}N (50,68 MHz, découplage ^{1}H, DMSO-d6, δppm) :
352 (N^3O_2) ; 134 (N^2H_2) ; 105 ($N^{\oplus}$).



IR-TF (cm^{-1}) :
3 321 (m), 3 280 (w), 3 241 (w), 3 187 (w), 3 135 (w), 3 060 (w), 2 640 (w), 1 638 (w), 1 611 (w), 1 581 (w), 1 531 (m), 1 469 (s), 1 429 (m), 1 402 (m), 1 367 (m), 1 253 (s), 1 134 (s), 1 101 (s), 1 075 (s), 991 (m), 976 (m), 962 (m), 923 (m), 865 (m), 850 (s), 784 (s), 733 (s), 710 (m), 503 (w), 480 (m).

DSC (creuset Al avec couvercle percé, atmosphère N_2, 1,03 mg, 5 °C/min, T_{onset}) :
106 °C (−2887 J/g, exothermique).

Dinitroamidure de 2,2-diméthyltriazanium



Mode opératoire

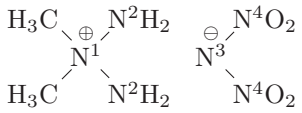
Dans un bécher de 250 mL, 52,3 mL (6,0 mmol) d'une solution d'hydroxyde de baryum sont ajoutés à 125 mL (12,0 mmol) de dinitroamidure d'ammonium. Après dix minutes d'agitation, 1,489 g (6,0 mmol) de sulfate de 2,2-diméthyltriazanium en solution dans environ 6 mL d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel, dans lequel un précipité blanc de sulfate de baryum se forme immédiatement. L'agitation est maintenue une dizaine de minutes puis le milieu réactionnel est laissé décanter avant d'être filtré sous vide directement dans un ballon, à travers une fine couche de Célite© 545, préalablement rincée abondamment à l'eau, puis rincée avec 50 mL d'eau supplémentaires. Le filtrat est concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif puis le résidu encore humide est repris dans 50 mL d'éthanol absolu et évaporé de nouveau. Cette opération est répétée une deuxième fois, puis le résidu est placé sous vide de pompe à palettes pendant quelques heures pour conduire à 1,624 g (74 % de rendement) d'une huile incolore. Aucun cristal n'a pu être obtenu à partir de cette huile à l'aide des solvants et des méthodes précédemment utilisés.

Analyses

RMN-^{1}H (500,13 MHz, DMSO-d6, δppm) :
6,27 (s, 4H, $N^{\oplus}-NH_2$) ; 3,41 (s, 6H, CH_3).

RMN-^{13}C (125,76 MHz, découplage ^{1}H, DMSO-d6, δppm) :
59,9 (CH_3).

RMN-^{15}N (50,68 MHz, découplage ^{1}H, DMSO-d6, δppm) :
371 (N^4O_2) ; 262 (N^3) ; 134 (N^2H_2) ; 105 ($N^{\oplus}$).



DRX

Pour chacun des sels de 2,2-diméthyltriazanium préparés, identifiés par l'anion correspondant, le tableau ci-contre regroupe les informations principales sur le cristal, la collecte des données et l'affinage de la structure.

Salt anion	sulfate	5-aminotetrazolate	5,5'-azo*bis*tetrazolate	azide	5-nitrotetrazolate	nitroformate
Formula	$C_4H_{20}N_6O_4S$	$C_2H_{12}N_8$	$C_6H_{20}N_{16}$	$C_2H_{10}N_6$	$C_3H_{10}N_8O_2$	$C_3H_{10}N_6O_6$
Formula weight (g/mol)	248.31	160.21	316.38	118.16	190.17	226.17
Temperature (K)	110	293	293	110	290	150
Crystal size (mm)	0.280 × 0.401 × 0.571	0.310 × 0.340 × 0.630	0.100 × 0.120 × 0.270	0.244 × 0.268 × 0.566	0.125 × 0.207 × 0.368	0.056 × 0.083 × 0.214
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Tetragonal	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	$C2/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P4_2cm$	$Pna2_1$	$Pca2_1$
a (Å)	13.122(3)	12.141(1)	5.7216(1)	5.1117(9)	10.377(2)	19.919(2)
b (Å)	8.240(1)	10.6385(8)	14.6869(3)	5.1117(9)	12.182(2)	9.611(1)
c (Å)	12.895(3)	13.755(1)	9.1246(2)	11.097(3)	7.020(1)	9.775(1)
α (°)	90	90	90	90	90	90
β (°)	124.28(3)	115.690(6)	95.687(2)	90	90	90
γ (°)	90	90	90	90	90	90
V_{UC} (Å^3)	1152.1(6)	1601.0(2)	762.99(3)	289.96(5)	887.4(3)	1871.3(3)
Z	4	8	2	2	4	8
ρ_{calc} (g/cm^3)	1.431	1.329	1.377	1.353	1.423	1.605
μ (mm^{-1})	2.638	0.830	0.104	0.101	0.118	1.342
$F(000)$	536	688	336	128	400	944
θ range (°)	4.2–66.5	3.6–66.6	3.6–29.1	3.7–29.3	3.5–29.5	4.4–66.6
Index ranges	$-12 \leq h \leq 15$	$-14 \leq h \leq 10$	$-7 \leq h \leq 7$	$-6 \leq h \leq 7$	$-13 \leq h \leq 14$	$-17 \leq h \leq 23$
	$-9 \leq k \leq 9$	$-12 \leq k \leq 12$	$-19 \leq k \leq 19$	$-6 \leq k \leq 5$	$-15 \leq k \leq 15$	$-10 \leq k \leq 11$
	$-15 \leq l \leq 14$	$-15 \leq l \leq 16$	$-12 \leq l \leq 11$	$-14 \leq l \leq 14$	$-9 \leq l \leq 9$	$-11 \leq l \leq 11$
Reflexions collected	4221	15423	10375	2105	6979	9624
Independant reflexions	1025	2824	1921	231	1202	2954
	($R_{int} = 0.055$)	($R_{int} = 0.048$)	($R_{int} = 0.026$)	($R_{int} = 0.046$)	($R_{int} = 0.040$)	($R_{int} = 0.043$)
Data / Restraints / Parameters	1025 / 0 / 70	2824 / 0 / 200	1921 / 0 / 101	231 / 4 / 31	1202 / 1 / 119	2954 / 1 / 272
Goodness-of-fit on F^2	1.0195	1.0010	1.0150	1.0977	1.0319	0.9316
R_1 ($F > 2\sigma(F)$)	0.0382	0.0433	0.0362	0.0452	0.0388	0.0631
R_1 (all data)	0.0391	0.0461	0.0458	0.0465	0.0546	0.0657
wR_2 ($F > 2(F)$)	0.1100	0.1266	0.0589	0.0814	0.0844	0.1644
wR_2 (all data)	0.1111	0.1289	0.0670	0.0858	0.1048	0.1712

$$R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c|| \ / \ \Sigma|F_o| \qquad R_w = \left[\Sigma\left(F_o^2 - F_c^2\right) \ / \ \Sigma w\left(F_o\right)^2\right]^{1/2} \qquad w = \left[\sigma_c^2\left(F_o^2\right) + \left(xP\right)^2 + yP\right]^{-1} \qquad P = \left(F_o^2 - 2F_c^2\right) \ / \ 3$$

Bibliographie

[1] Jai Prakash Agrawal. *High Energy Materials. Propellants, Explosives and Pyrotechnics*. Wiley-VCH, 2010.

[2] Jean Quinchon. *Les explosifs*. 2e éd. Poudres, propergols et explosifs. Technique et Documentation – Lavoisier, 1987.

[3] Alain Davenas. *Technologie des propergols solides*. Masson, 1989.

[4] Naminosuke Kubota. *Propellants and explosives. Thermochemical aspects of combustion*. 2e éd. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.

[5] H. Harvey Michels, John A. Jr. Montgomery, Karl O. Christe et David A. Dixon. « Theoretical Prediction of the Structures and Stabilities of Azidamines ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry* 99.1 (1995), p. 187–194.

[6] Martin Rahm et Tore Brinck. « Kinetic Stability and Propellant Performance of Green Energetic Materials ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 16.22 (2010), p. 6590–6600.

[7] Henric Östmark. « High energy density materials (HEDM) : overview, theory and synthetic efforts at FOI ». Dans : New Trends in Research of Energetic Materials. 2006, p. 231–250.

[8] Errol G. Lewars. « Nitrogen oligomers and polymers : superfuels or chimeras ? » Dans : *Modeling Marvels. Computational anticipation of novel molecules*. Springer, 2008. Chap. 10, p. 141–163.

[9] Anthony J. Bellamy, Edward F. C. Byrd, Robert D. Chapman, Haixiang Gao, Thomas M. Klapötke, William D. Mattson, Dayal T. Meshri, Betsy M. Rice, Jean'ne M. Shreeve, Rajendra P. Singh et Svatopluk Zeman. *High energy density materials*. Sous la dir. de Thomas M. Klapötke. Springer, 2007.

[10] Ohyun Kwon et Michael L. McKee. « Polynitrogens as promising high-energy density material : computational design ». Dans : *Energetic Materials : Decomposition, crystal and molecular properties*. Sous la dir. de Peter Politzer et Jane S. Murray. Theoretical and computational chemistry. Vol. 12 part. 1. Elsevier, 2003. Chap. 14.

[11] Peter Politzer, Jane S. Murray, M. Edward Grice et Per Sjoberg. « Computer-aided design of monopropellants ». Dans : *Chemistry of energetic materials*. Sous la dir. de George A. Olah et David R. Squire. Academic Press, 1991. Chap. 4, p. 77–93.

[12] Ashwani Vij. *Polynitrogen and high nitrogen chemistry : a new world of challenges*. http ://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc ?AD=ADA422668. Air Force Research Laboratory, 2004.

[13] Klaus Banert, Young-Hyuk Joo, Tobias Rüffer, Bernhard Walfort et Heinrich Lang. « The Exciting Chemistry of Tetraazidomethane ». Dans : *Angewandte Chemie International Edition* 46.7 (2007), p. 1168–1171.

[14] Jai Prakash Agrawal. « Recent trends in high-energy materials ». Dans : *Progress in Energy and Combustion Science* 24.1 (1998), p. 1–30.

[15] R. Gösl. « 2.2-Dialkyl-triazaniumsalze ». Dans : *Angewandte Chemie* 74.13 (1962), p. 470.

[16] Kurt Utvary et Harry H. Sisler. « Triazanium ($NH_2NR_2NH_2^+$) Salts by Chloramination Reactions ». Dans : *Inorganic Chemistry* 5.10 (1966), p. 1835–1836.

[17] Kurt Utvary et Harry H. Sisler. « Reaction of 1,1-dimethylhydrazine with gaseous chloramine ». Dans : *Inorganic Chemistry* 7.4 (1968), p. 698–701.

[18] Karl-Heinz Linke et Ralf Turley. « Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate. XVIII. Darstellung und Eigenschaften von Salzen des Triazans ». Dans : *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 377.2 (1970), p. 139–143.

[19] Karl-Heinz Linke et Ralf Turley. « Chemistry of hydrazine and its derivatives. XLI. Preparation of triazanium salts by amination of alkylhydrazines with hydroxylamine-O-sulfonic acid. » Dans : *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B : Anorganische Chemie, Organische Chemie, Biochemie, Biophysik, Biologie* 28.11–12 (1973), p. 781–785.

[20] Thomas J. Giordano, Gus J. Palenik et Harry H. Sisler. « Crystal structures of 2,2-dimethyltriazanium chloride and 1,1,1-trimethylhydrazinium chloride ». Dans : *Inorganic Chemistry* 15.4 (1976), p. 751–754.

[21] M. E. C. Biffin, J. Miller et D. B. Paul. « Introduction of the Azido Group ». Dans : *The Chemistry of the Azido Group*. Sous la dir. de S. E. Patai. Interscience, New York, USA, 1971.

[22] Henri Ficheroulle et Adolphe Kovache. « Fabrication et essais des azides de baryum et de strontium ». Dans : *Mémorial des Poudres* 33 (1951), p. 7–19.

[23] V. R. Pai Verneker et Louis Avrami. « Explosive behavior of barium azide ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry* 72.3 (1968), p. 778–783.

[24] P. Gray et T. C. Waddington. « Thermochemistry and Reactivity of the Azides. I. Thermochemistry of the Inorganic Azides ». Dans : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 235.1200 (1956), p. 106–119.

[25] V. R. Pai Verneker et M. P. Kannan. « The role of defects in the thermal decomposition of barium azide ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry* 82.6 (1978), p. 735–738.

[26] M. B. Talawar, A. P. Agrawal, M. Anniyappan, D. S. Wani, M. K. Bansode et G. M. Gore. « Primary explosives : Electrostatic discharge initiation, additive effect and its relation to thermal and explosive characteristics ». Dans : *Journal of Hazardous Materials* 137.2 (2006), p. 1074–1078.

[27] Friedrich Martin. *Über Azide und Fulminate*. Dans : Tadeusz Urbański. *Chemistry and Technology of Explosives*. T. 3. Pergamon Press, Oxford, Great Britain, 1964, p. 186.

[28] Cyrille Alhéritière. « Electrodialysis applied to Metathesis Reactions ». Mém.de maîtr. Georgia Institute of Technology, août 1995.

[29] Elias Klein, Richard A. Ward et Robert E. Lacey. « Membrane Processes – Dialysis and Electrodialysis ». Dans : *Handbook of separation process technology*. Sous la dir. de Ronald W. Rousseau. J. Wiley, 1987, p. 954–.

[30] Alvin G. Winger. « Membranes Processes – Ion Exchange ». Dans : *Chemical Engineering Progress* 53 (1957), p. 606–612.

[31] Edward A. Mason et Thomas A. Kirkham. « Design of Electrodialysis Equipment ». Dans : *Chemical Engineering Progress Symposium Series* 55 (1959), p. 173.

[32] Thomas A. Davis. « Electrodialysis ». Dans : *Handbook of industrial membrane technology*. Sous la dir. de Mark C. Porter. Noyes Publications, 1990, p. 482–510.

[33] Patrick Altmeier. *Electrodialysis Cell Unit PCCell ED 64-4. Operation & Maintenance Instruction*. PC*Cell* GmbH. Lebacher Str. 60, 66265 Heusweiler, Germany, 2008.

[34] Afnor, éd. *Matériaux énergétiques de défense. Sécurité, vulnérabilité. Sensibilité au choc — Épreuve au mouton de choc BAM.* Norme. NF T70-500. Nov. 2007.

[35] Afnor, éd. *Matériaux énergétiques de défense. Sécurité, vulnérabilité. Sensibilité au frottement — Épreuve à l'appareil BAM.* Norme. NF T70-503. Déc. 2007.

[36] OZM Research s.r.o., Blížňovice 32, 538 62 Hrochův Týnec, Czech Republic. url : `http://ozm.cz/`.

[37] Reichel & Partner GmbH, Archenweyerer Weg 1, D-76872 Steinweiler, Germany. url : `http://www.reichel-partner.de/`.

[38] Elangannan Arunan, Gautam R. Desiraju, Roger A. Klein, Joanna Sadlej, Steve Scheiner, Ibon Alkorta, David C. Clary, Robert H. Crabtree, Joseph J. Dannenberg, Pavel Hobza, Henrik G. Kjaergaard, Anthony C. Legon, Benedetta Mennucci et David J. Nesbitt. « Defining the hydrogen bond : An account (IUPAC Technical Report) ». Dans : *Pure and Applied Chemistry* 83.8 (2011), p. 1619–1636.

[39] Elangannan Arunan, Gautam R. Desiraju, Roger A. Klein, Joanna Sadlej, Steve Scheiner, Ibon Alkorta, David C. Clary, Robert H. Crabtree, Joseph J. Dannenberg, Pavel Hobza, Henrik G. Kjaergaard, Anthony C. Legon, Benedetta Mennucci et David J. Nesbitt. « Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011) ». Dans : *Pure and Applied Chemistry* 83.8 (2011), p. 1637–1641.

[40] Gautam R. Desiraju. « A Bond by Any Other Name ». Dans : *Angewandte Chemie International Edition* 50.1 (2011), p. 52–59.

[41] Joel Bernstein, Raymond E. Davis, Liat Shimoni et Ning-Leh Chang. « Patterns in Hydrogen Bonding : Functionality and Graph Set Analysis in Crystals ». Dans : *Angewandte Chemie International Edition in English* 34.15 (1995), p. 1555–1573.

[42] Niko Fischer, Thomas M. Klapötke, Suzanne Scheutzow et Jörg Stierstorfer. « Hydrazinium 5-Aminotetrazolate : an Insensitive Energetic Material Containing 83.72% Nitrogen ». Dans : *Central European Journal of Energetic Materials* 5.3–4 (2008), p. 3–18.

[43] Guo-Hong Tao, Yong Guo, Young-Hyuk Joo, Brendan Twamley et Jean'ne M. Shreeve. « Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids : 5-aminotetrazole (AT) as a weak acid ». Dans : *Journal of Materials Chemistry* 18.45 (2008), p. 5524–5530.

[44] Jochen Neutz, Otto Grosshardt, Stephan Schäufele, Heike Schuppler et Wenka Schweikert. « Synthesis, Characterization and Thermal Behaviour of Guanidinium-5-aminotetrazolate (GA) – A New Nitrogen-Rich Compound ». Dans : *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 28.4 (2003), p. 181–188.

[45] Chaza Darwich, Thomas M. Klapötke et Carles Miró Sabaté. « 1,2,4-Triazolium-Cation-Based Energetic Salts ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 14.19 (2008), p. 5756–5771.

[46] Thomas M. Klapötke et Carles Miró Sabaté. « Nitrogen-Rich Tetrazolium Azotetrazolate Salts : A New Family of Insensitive Energetic Materials ». Dans : *Chemistry of Materials* 20.5 (2008), p. 1750–1763.

[47] Thomas M. Klapötke et Carles Miró Sabaté. « Bistetrazoles : Nitrogen-Rich, High-Performing, Insensitive Energetic Compounds ». Dans : *Chemistry of Materials* 20.11 (2008), p. 3629–3637.

[48] *Introduction to Bomb Calorimetry*. Manual 483M. Parr© Instrument Company. 11 sept. 2007.

[49] International Union of Pure and Applied Chemistry. Commission on Thermodynamics and Thermochemistry. *Experimental thermochemistry. Measurement of heats of reaction*. Sous la dir. de F. D. Rossini et H. A. Skinner. T. 1. Experimental Thermochemistry : Measurement of Heats of Reaction. lccn 55011450. Interscience Publishers, 1962.

[50] Organisation internationale de normalisation. *ISO 31-4 : Grandeurs et unités – Partie 4 : Chaleur. Annexe B : Autres unités données pour information, concernant en particulier les coefficients de conversion.* 1992.

[51] P. J. Linstrom et W. G. Mallard, éds. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. url : `http://webbook.nist.gov`.

[52] « Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units ». Dans : *Pure and Applied Chemistry* 51.1 (1979), p. 1–41.

[53] *6200 Oxygen Bom Calorimeter. Operating instruction manual (before 10/10).* Manual 442M. Parr© Instrument Company. 29 jan. 2010.

[54] Anna Salmon. « Développement d'une méthode prédictive de calcul des enthalpies de formation en phase solide de molécules organiques – Application aux matériaux énergétiques ». Thèse de doct. Unité de Chimie et Procédés – École Nationale Supérieure de Techniques Avancées, déc. 2006.

[55] Mohammed Ellaite. « Mise au point et analyse critique de méthodes de calcul prédictif des grandeurs thermochimiques des composés du soufre – Approches empirique et ab initio ». Thèse de doct. Unité de Chimie et Procédés – École Nationale Supérieure de Techniques Avancées, fév. 2010.

[56] J. D. Cox et G. Pilcher. *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*. LCCN 75092407. Academic Press, 1970.

[57] Ralph S. Jessup. « Heat of combustion of benzoïc acid, with special reference to the standardization of bomb calorimeters. Reasearch paper RP1499 ». Dans : *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 29 (oct. 1942), p. 247–270.

[58] Rodney J. Sime. *Physical Chemistry : Methods, Techniques, and Experiments*. Saunders golden sunburst series. Saunders College Pub., 1990.

[59] Edward W. Washburn. « Standard states for bomb calorimetry ». Dans : *Journal of Reasearch of the National Bureau of Standards* 10 (1933), p. 525–558.

[60] Edward J. Prosen. « Determination of heats of combustion using a bomb calorimeter. A. Carbon-hydrogen-oxygen compounds. B. Nitrogen compounds. » Dans : *National Bureau of Standards (U.S.)* Report 1119 (1951).

[61] M. W. Chase Jr. « NIST-JANAF Themochemical Tables, Fourth Edition ». Dans : *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (1998). Monograph 9, p. 1–1951.

[62] David C. Young. *Computational Chemistry : A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*. John Wiley & Sons, 2004.

[63] James B. Foresman et Æleen Frisch. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. 2e éd. Gaussian, Inc., 1996.

[64] Thomas M. Klapötke, Axel Schulz et Richard D. Harcourt. *Quantum chemical methods in main-group chemistry*. Wiley series in theoretical chemistry. Wiley, 1998.

[65] Peter Politzer et Jane S. Murray, éds. *Energetic Materials : Decomposition, crystal and molecular properties*. Theoretical and computational chemistry. Vol. 12 part. 1. Elsevier, 2003.

[66] Trong Anh Nguyên. *Orbitales frontières. Manuel pratique*. 2e éd. Savoirs actuels. Série Chimie. EDP Sciences, 2007.

[67] Warren J. Hehre. *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*. Wavefunction, 2003. url : http://www.wavefun.com/support/AGuidetoMM.pdf.

[68] Larry A. Curtiss, Krishnan Raghavachari, Gary W. Trucks et John A. Pople. « Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 94.11 (1991), p. 7221–7230.

[69] John A. Montgomery Jr., Michael J. Frisch, Joseph W. Ochterski et George A. Petersson. « A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 110.6 (1999), p. 2822–2827.

[70] John A. Montgomery Jr., Michael J. Frisch, Joseph W. Ochterski et George A. Petersson. « A complete basis set model chemistry. VII. Use of the minimum population localization method ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 112.15 (2000), p. 6532–6542.

[71] 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, T. Keith, 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 et D. J. Fox. *Gaussian 09 Revision B.01*. Gaussian Inc. Wallingford CT 2010.

[72] Joseph W. Ochterski. *Thermochemistry in Gaussian*. White paper. Gaussian, Inc., 2000. url : http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm.

[73] Donald Allan McQuarrie et John Douglas Simon. *Molecular thermodynamics*. University Science Books, 1999.

[74] Léonard Kollender Nash. *Elements of statistical thermodynamics*. Addison-Wesley Pub. Co., 1968.

[75] Margaret-Jane Crawford, Thomas M. Klapötke, Franz A. Martin, Carles Miró Sabaté et Magdalena Rusan. « Energetic Salts of the Binary 5-Cyanotetrazolate Anion ($[C_2N_5]^-$) with Nitrogen-Rich Cations ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 17.5 (2011), p. 1683–1695.

[76] Grant N. Merrill et Mark S. Gordon. « On the question of empirical corrections in ab initio model chemistries ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 110.13 (1999), p. 6154–6157.

[77] John A. Pople, Anthony P. Scott, Ming Wah Wong et Leo Radom. « Scaling factors for obtaining fundamental vibrational frequencies and zero-point energies from HF/6-31G* and MP2/6-31G* harmonic frequencies ». Dans : *Israel Journal of Chemistry* 33 (1993), p. 345–350.

[78] Mattias P. Andersson et Per Uvdal. « New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple-ζ Basis Set 6-311+G(d,p) ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry A* 109.12 (2005), p. 2937–2941.

[79] Karl K. Irikura, Russell D. Johnson et Raghu N. Kacker. « Uncertainties in Scaling Factors for ab Initio Vibrational Frequencies ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry A* 109.37 (2005), p. 8430–8437.

[80] Roger S. Grev, Curtis L. Janssen et Henry F. Schaefer III. « Concerning zero-point vibrational energy corrections to electronic energies ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 95.7 (1991), p. 5128–5132.

[81] Anthony P. Scott et Leo Radom. « Harmonic Vibrational Frequencies : An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry* 100.41 (1996), p. 16502–16513.

[82] Gábor I. Csonka, Adrienn Ruzsinszky et John P. Perdew. « Estimation, Computation, and Experimental Correction of Molecular Zero-Point Vibrational Energies ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry A* 109.30 (2005), p. 6779–6789.

[83] Karl K. Irikura, Russell D. Johnson III, Raghu N. Kacker et Rudiger Kessel. « Uncertainties in scaling factors for ab initio vibrational zero-point energies ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 130.11 (2009), p. 114102.

[84] Russell D. Johnson III, éd. *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. NIST Standard Reference Database Number 101*. Release 15b, August 2011. URL : `http://cccbdb.nist.gov/`.

[85] Charles W. Bauschlicher et Harry Partridge. « A modification of the Gaussian-2 approach using density functional theory ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 103.5 (1995), p. 1788–1791.

[86] Ming Wah Wong. « Vibrational frequency prediction using density functional theory ». Dans : *Chemical Physics Letters* 256.4–5 (1996), p. 391–399.

[87] Yuthana Tantirungrotechai, Ketthip Phanasant, Supacharee Roddecha, Panida Surawatanawong, Vallaya Sutthikhum et Jumras Limtrakul. « Scaling factors for vibrational frequencies and zero-point vibrational energies of some recently developed exchange-correlation functionals ». Dans : *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM* 760.1–3 (2006), p. 189–192.

[88] Jeffrey P. Merrick, Damian Moran et Leo Radom. « An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry A* 111.45 (2007), p. 11683–11700.

[89] S. G. Andrade, Luísa C. S. Gonçalves et Francisco Elias Jorge. « Scaling factors for fundamental vibrational frequencies and zero-point energies obtained from HF, MP2, and DFT/DZP and TZP harmonic frequencies ». Dans : *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM* 864.1–3 (2008), p. 20–25.

[90] Antônio Canal Neto, Eduardo Perini Muniz, Reinaldo Centoducatte et Francisco Elias Jorge. « Gaussian basis sets for correlated wave functions. Hydrogen, helium, first- and second-row atoms ». Dans : *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM* 718.1–3 (2005), p. 219–224.

[91] Pedro Leite Barbieri, Paulo Arnaldo Fantin et Francisco Elias Jorge. « Gaussian basis sets of triple and quadruple zeta valence quality for correlated wave functions ». Dans : *Molecular Physics* 104.18 (2006), p. 2945–2954.

[92] Peter Politzer, Pat Lane et Monica C. Concha. « Computational approaches to heats of formation ». Dans : *Energetic Materials : Decomposition, crystal and molecular properties*. Sous la dir. de Peter Politzer et Jane S. Murray. Theoretical and computational chemistry. Vol. 12 part. 1. Elsevier, 2003. Chap. 9.

[93] H. Bernhard Schlegel et Anne Skancke. « Thermochemistry, energy comparisons, and conformational analysis of hydrazine, triazane, and triaminoammonia ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 115.16 (1993), p. 7465–7471.

[94] George A. Petersson, David K. Malick, William G. Wilson, Joseph W. Ochterski, John A. Montgomery Jr. et Michael J. Frisch. « Calibration and comparison of the Gaussian-2, complete basis set, and density functional methods for computational thermochemistry ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 109.24 (1998), p. 10570–10579.

[95] Peter Politzer, Jane S. Murray, Jorge M. Seminario, Pat Lane, M. Edward Grice et Monica C. Concha. « Computational characterization of energetic materials ». Dans : *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM* 573.1–3 (2001), p. 1–10.

[96] Peter Politzer, Pat Lane et Monica C. Concha. « Nitroacetylene : Computed Heats of Formation and Analysis of Reaction Mechanisms with Vinyl Ethers ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry A* 108.16 (2004), p. 3493–3498.

[97] Peter Politzer, Yuguang Ma, Pat Lane et Monica C. Concha. « Computational prediction of standard gas, liquid, and solid-phase heats of formation and heats of vaporization and sublimation ». Dans : *International Journal of Quantum Chemistry* 105.4 (2005), p. 341–347.

[98] Betsy M. Rice, Sharmila V. Pai et Jennifer Hare. « Predicting heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations ». Dans : *Combustion and Flame* 118.3 (1999), p. 445–458.

[99] Betsy M. Rice et Jennifer Hare. « Predicting heats of detonation using quantum mechanical calculations ». Dans : *Thermochimica Acta* 384.1–2 (2002), p. 377–391.

[100] Edward F. C. Byrd et Betsy M. Rice. « Improved Prediction of Heats of Formation of Energetic Materials Using Quantum Mechanical Calculations ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry A* 110.3 (2006), p. 1005–1013.

[101] Edward F. C. Byrd et Betsy M. Rice. « Improved Prediction of Heats of Formation of Energetic Materials Using Quantum Mechanical Calculations ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry A* 113.19 (2009), p. 5813–5813.

[102] Edward F. C. Byrd et Betsy M. Rice. « A Comparison of Methods To Predict Solid Phase Heats of Formation of Molecular Energetic Salts ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry A* 113.1 (2009), p. 345–352.

[103] Anwar G. Baboul, Larry A. Curtiss, Paul C. Redfern et Krishnan Raghavachari. « Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 110.16 (1999), p. 7650–7657.

[104] Larry A. Curtiss et Krishnan Raghavachari. « Gaussian-3 and related methods for accurate thermochemistry ». Dans : *Theoretical Chemistry Accounts : Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* 108.2 (2002), p. 61–70.

[105] Haixiang Gao, Chengfeng Ye, Rolf W. Winter, Gary L. Gard, Michael E. Sitzmann et Jean'ne M. Shreeve. « Pentafluorosulfanyl (SF5) Containing Energetic Salts ». Dans : *European Journal of Inorganic Chemistry* 2006.16 (2006), p. 3221–3226.

[106] Hong Xue, Haixiang Gao, Brendan Twamley et Jean'ne M. Shreeve. « Energetic Nitrate, Perchlorate, Azide and Azolate Salts of Hexamethylenetetramine ». Dans : *European Journal of Inorganic Chemistry* 2006.15 (2006), p. 2959–2965.

[107] Ye Gao, Chengfeng Ye, Brendan Twamley et Jean'ne M. Shreeve. « Energetic Bicyclic Azolium Salts ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 12.35 (2006), p. 9010–9018.

[108] Ye Gao, Haixiang Gao, Crystal Piekarski et Jean'ne M. Shreeve. « Azolium Salts Functionalized with Cyanomethyl, Vinyl, or Propargyl Substituents and Dicyanamide, Dinitramide, Perchlorate and Nitrate Anions ». Dans : *European Journal of Inorganic Chemistry* 2007.31 (2007), p. 4965–4972.

[109] Ruihu Wang, Haixiang Gao, Chengfeng Ye et Jean'ne M. Shreeve. « Strategies Toward Syntheses of Triazolyl- or Triazolium-Functionalized Unsymmetrical Energetic Salts ». Dans : *Chemistry of Materials* 19.2 (2007), p. 144–152.

[110] Ruihu Wang, Haixiang Gao, Chengfeng Ye, Brendan Twamley et Jean'ne M. Shreeve. « Heterocyclic-Based Nitrodicyanomethanide and Dinitrocyanomethanide Salts : A Family of New Energetic Ionic Liquids ». Dans : *Inorganic Chemistry* 46.3 (2007), p. 932–938.

[111] Yong Guo, Haixiang Gao, Brendan Twamley et Jean'ne M. Shreeve. « Energetic Nitrogen Rich Salts of N,N-bis[1(2)H-Tetrazol-5-yl]amine ». Dans : *Advanced Materials* 19.19 (2007), p. 2884–2888.

[112] Zhuo Zeng, Haixiang Gao, Brendan Twamley et Jean'ne M. Shreeve. « Energetic mono and dibasic 5-dinitromethyltetrazolates : synthesis, properties, and particle processing ». Dans : *Journal of Materials Chemistry* 17.36 (2007), p. 3819–3826.

[113] Haixiang Gao, Chengfeng Ye, Crystal M. Piekarski et Jean'ne M. Shreeve. « Computational Characterization of Energetic Salts ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry C* 111.28 (2007), p. 10718–10731.

[114] Haixiang Gao, Chengfeng Ye, Om D. Gupta, Ji-Chang Xiao, Michael A. Hiskey, Brendan Twamley et Jean'ne M. Shreeve. « 2,4,5-Trinitroimidazole-Based Energetic Salts ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 13.14 (2007), p. 3853–3860.

[115] Haixiang Gao, Zhuo Zeng, Brendan Twamley et Jean'ne M. Shreeve. « Polycyano-Anion-Based Energetic Salts ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 14.4 (2008), p. 1282–1290.

[116] Zhuo Zeng, Ruihu Wang, Brendan Twamley, Damon A. Parrish et Jean'ne M. Shreeve. « Polyamino-Substituted Guanyl-Triazole Dinitramide Salts with Extensive Hydrogen Bonding : Synthesis and Properties as New Energetic Materials ». Dans : *Chemistry of Materials* 20.19 (2008), p. 6176–6182.

[117] Yangen Huang, Haixiang Gao, Brendan Twamley et Jean'ne M. Shreeve. « Nitroamino Triazoles : Nitrogen-Rich Precursors of Stable Energetic Salts ». Dans : *European Journal of Inorganic Chemistry* 2008.16 (2008), p. 2560–2568.

[118] Hong Xue, Haixiang Gao et Jean'ne M. Shreeve. « Energetic polymer salts from 1-vinyl-1,2,4-triazole derivatives ». Dans : *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry* 46.7 (2008), p. 2414–2421.

[119] Haixiang Gao, Yangen Huang, Brendan Twamley, Chengfeng Ye et Jean'ne M. Shreeve. « Energetic N,N,N',N'-Tetraaminopiperazinium Salts ». Dans : *ChemSusChem* 1.3 (2008), p. 222–227.

[120] Guo-Hong Tao, Yangen Huang, Jerry A. Boatz et Jean'ne M. Shreeve. « Energetic Ionic Liquids based on Lanthanide Nitrate Complex Anions ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 14.35 (2008), p. 11167–11173.

[121] Takashi Abe, Guo-Hong Tao, Young-Hyuk Joo, Yangen Huang, Brendan Twamley et Jean'ne M. Shreeve. « Activation of the C−F Bond : Transformation of $CF_3N{=}N–$ into 5-Azidotetrazoles ». Dans : *Angewandte Chemie International Edition* 47.37 (2008), p. 7087–7090.

[122] Young-Hyuk Joo et Jean'ne M. Shreeve. « 1-Substituted 5-Aminotetrazoles : Syntheses from CNN3 with Primary Amines ». Dans : *Organic Letters* 10.20 (2008), p. 4665–4667.

[123] Yangen Huang, Haixiang Gao, Brendan Twamley et Jean'ne M. Shreeve. « Highly Dense Nitranilates-Containing Nitrogen-Rich Cations ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 15.4 (2009), p. 917–923.

[124] Ruihu Wang, Yong Guo, Zhuo Zeng, Brendan Twamley et Jean'ne M. Shreeve. « Furazan-Functionalized Tetrazolate-Based Salts : A New Family of Insensitive Energetic Materials ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 15.11 (2009), p. 2625–2634.

[125] Zhuo Zeng, Yong Guo, Brendan Twamley et Jean'ne M. Shreeve. « Energetic polyazole polynitrobenzenes and their coordination complexes ». Dans : *Chemical Communications* 40 (2009), p. 6014–6016.

[126] Young-Hyuk Joo et Jean'ne M. Shreeve. « Energetic Mono-, Di-, and Trisubstituted Nitroiminotetrazoles ». Dans : *Angewandte Chemie International Edition* 48.3 (2009), p. 564–567.

[127] Young-Hyuk Joo et Jean'ne M. Shreeve. « Energetic Ethylene- and Propylene-Bridged Bis(nitroiminotetrazolate) Salts ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 15.13 (2009), p. 3198–3203.

[128] Takashi Abe, Young-Hyuk Joo, Guo-Hong Tao, Brendan Twamley et Jean'ne M. Shreeve. « Disubstituted Azidotetrazoles as Energetic Compounds ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 15.16 (2009), p. 4102–4110.

[129] Young-Hyuk Joo, Brendan Twamley et Jean'ne M. Shreeve. « Carbonyl and Oxalyl Bridged Bis(1,5-Diaminotetrazole)-Based Energetic Salts ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 15.36 (2009), p. 9097–9104.

[130] Guo-Hong Tao, Brendan Twamley et Jean'ne M. Shreeve. « A thermally stable nitrogen-rich energetic material-3,4,5-triamino-1-tetrazolyl-1,2,4-triazole (TATT) ». Dans : *Journal of Materials Chemistry* 19.32 (2009), p. 5850–5854.

[131] Takashi Abe, Guo-Hong Tao, Young-Hyuk Joo, Rolf W. Winter, Gary L. Gard et Jean'ne M. Shreeve. « 5-(1,2,3-Triazol-1-yl)tetrazole Derivatives of an Azidotetrazole via Click Chemistry ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 15.38 (2009), p. 9897–9904.

[132] Young-Hyuk Joo et Jean'ne M. Shreeve. « 1,3-Diazido-2-(azidomethyl)-2-propylammonium Salts ». Dans : *Inorganic Chemistry* 48.17 (2009), p. 8431–8438.

[133] Young-Hyuk Joo et Jean'ne M. Shreeve. « Nitroimino-tetrazolates and Oxynitroimino-tetrazolates ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 132.42 (2010), p. 15081–15090.

[134] Ruihu Wang, Yong Guo, Rongjian Sa et Jean'ne M. Shreeve. « Nitroguanidine-Fused Bicyclic Guanidinium Salts : A Family of High-Density Energetic Materials ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 16.28 (2010), p. 8522–8529.

[135] Ling He, Guo-Hong Tao, Damon A. Parrish et Jean'ne M. Shreeve. « Nitrocyanamide-Based Ionic Liquids and Their Potential Applications as Hypergolic Fuels ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 16.19 (2010), p. 5736–5743.

[136] Yanqiang Zhang, Haixiang Gao, Yong Guo, Young-Hyuk Joo et Jean'ne M. Shreeve. « Hypergolic N,N-Dimethylhydrazinium Ionic Liquids ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 16.10 (2010), p. 3114–3120.

[137] Yong Guo, Guo-Hong Tao, Zhuo Zeng, Haixiang Gao, Damon A. Parrish et Jean'ne M. Shreeve. « Energetic Salts Based on Monoanions of N,N-Bis(1H-tetrazol-5-yl)amine and 5,5'-Bis(tetrazole) ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 16.12 (2010), p. 3753–3762.

[138] Ruihu Wang, Hongyan Xu, Yong Guo, Rongjian Sa et Jean'ne M. Shreeve. « Bis[3-(5-nitroimino-1,2,4-triazolate)]-Based Energetic Salts : Synthesis and Promising Properties of a New Family of High-Density Insensitive Materials ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 132.34 (2010), p. 11904–11905.

[139] Yanqiang Zhang, Yong Guo, Young-Hyuk Joo, Damon A. Parrish et Jean'ne M. Shreeve. « 3,4,5-Trinitropyrazole-Based Energetic Salts ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 16.35 (2010), p. 10778–10784.

[140] Venugopal Thottempudi, Haixiang Gao et Jean'ne M. Shreeve. « Trinitromethyl-Substituted 5-Nitro- or 3-Azo-1,2,4-triazoles : Synthesis, Characterization, and Energetic Properties ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 133.16 (2011), p. 6464–6471.

[141] Venugopal Thottempudi et Jean'ne M. Shreeve. « Synthesis and Promising Properties of a New Family of High-Density Energetic Salts of 5-Nitro-3-trinitromethyl-1H-1,2,4-triazole and 5,5'-Bis(trinitromethyl)-3,3'-azo-1H-1,2,4-triazole ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 133.49 (2011), p. 19982–19992.

[142] Yangen Huang, Yanqiang Zhang et Jean'ne M. Shreeve. « Nitrogen-Rich Salts Based on Energetic Nitroaminodiazido[1,3,5]triazine and Guanazine ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 17.5 (2011), p. 1538–1546.

[143] Ling He, Guo-Hong Tao, Damon A. Parrish et Jean'ne M. Shreeve. « Liquid Dinitromethanide Salts ». Dans : *Inorganic Chemistry* 50.2 (2011), p. 679–685.

[144] Yanqiang Zhang, Yangen Huang, Damon A. Parrish et Jean'ne M. Shreeve. « 4-Amino-3,5-dinitropyrazolate salts-highly insensitive energetic materials ». Dans : *Journal of Materials Chemistry* 21.19 (2011), p. 6891–6897.

[145] Kai Wang, Damon A. Parrish et Jean'ne M. Shreeve. « 3-Azido-N-nitro-1H-1,2,4-triazol-5-amine-Based Energetic Salts ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 17.51 (2011), p. 14485–14492.

[146] Haixiang Gao, Young-Hyuk Joo, Damon A. Parrish, Thao Vo et Jean'ne M. Shreeve. « 1-Amino-1-hydrazino-2,2-dinitroethene and Corresponding Salts : Synthesis, Characterization, and Thermolysis Studies ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 17.16 (2011), p. 4613–4618.

[147] Young-Hyuk Joo, Haixiang Gao, Damon A. Parrish, Soo Gyeong Cho, Eun Mee Goh et Jean'ne M. Shreeve. « Energetic salts based on nitroiminotetrazole-containing acetic acid ». Dans : *Journal of Materials Chemistry* 22.13 (2012), p. 6123–6130.

[148] Chengfeng Ye, Haixiang Gao et Jean'ne M. Shreeve. « Synthesis and thermochemical properties of NF2-containing energetic salts ». Dans : *Journal of Fluorine Chemistry* 128.11 (2007), p. 1410–1415.

[149] Haixiang Gao, Young-Hyuk Joo, Brendan Twamley, Zhiqiang Zhou et Jean'ne M. Shreeve. « Hypergolic Ionic Liquids with the 2,2-Dialkyltriazanium Cation ». Dans : *Angewandte Chemie International Edition* 48.15 (2009), p. 2792–2795.

[150] Chengfeng Ye, Haixiang Gao, Brendan Twamley et Jean'ne M. Shreeve. « Dense energetic salts of N,N'-dinitrourea (DNU) ». Dans : *New Journal of Chemistry* 32.2 (2008), p. 317–322.

[151] Thomas M. Klapötke, Konstantin Karaghiosoff, Peter Mayer, Alexander Penger et Jan M. Welch. « Synthesis and Characterization of 1,4-Dimethyl-5-Aminotetrazolium 5-Nitrotetrazolate ». Dans : *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 31.3 (2006), p. 188–195.

[152] Georg Geisberger, Thomas M. Klapötke et Jörg Stierstorfer. « Copper Bis(1-methyl-5-nitriminotetrazolate) : A Promising New Primary Explosive ». Dans : *European Journal of Inorganic Chemistry* 2007.30 (2007), p. 4743–4750.

[153] Thomas M. Klapötke et Carles Miró Sabaté. « 5,5'-Hydrazinebistetrazole : An Oxidation-stable Nitrogen-rich Compound and Starting Material for the Synthesis of 5,5'-Azobistetrazolates ». Dans : *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 633.15 (2007), p. 2671–2677.

[154] Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm et F. Xaver Steemann. « Preparation, Characterization, and Sensitivity Data of Some Azidomethyl Nitramines ». Dans : *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 34.1 (2009), p. 13–23.

[155] Moritz Eberspächer, Thomas M. Klapötke et Carles Miró Sabaté. « Nitrogen-Rich Salts Based on the Energetic 5,5'-(Hydrazine-1,2-diyl)bis[1H-tetrazolide] Anion ». Dans : *Helvetica Chimica Acta* 92.5 (2009), p. 977–996.

[156] Michael Göbel et Thomas M. Klapötke. « Potassium-, Ammonium-, Hydrazinium-, Guanidinium-, Aminoguanidinium-, Diaminoguanidinium-, Triaminoguanidinium- and Melaminiumnitroformate – Synthesis, Characterization and Energetic Properties ». Dans : *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 633.7 (2007), p. 1006–1017.

[157] Thomas M. Klapötke, F. Xaver Steemann et Muhamed Sućeska. « Computed Thermodynamic and Explosive Properties of 1-Azido-2-nitro-2-azapropane (ANAP) ». Dans : *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 33.3 (2008), p. 213–218.

[158] Jörg Stierstorfer, Thomas M. Klapötke, Anton Hammerl et Robert D. Chapman. « 5-Azido-1H-tetrazole – Improved Synthesis, Crystal Structure and Sensitivity Data ». Dans : *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 634.6–7 (2008), p. 1051–1057.

[159] Margaret-Jane Crawford, Konstantin Karaghiosoff, Thomas M. Klapötke et Franz A. Martin. « Synthesis and Characterization of 4,5-Dicyano-2H-1,2,3-triazole and Its Sodium, Ammonium, and Guanidinium Salts ». Dans : *Inorganic Chemistry* 48.4 (2009), p. 1731–1743.

[160] Thomas M. Klapötke, Peter Mayer, Carles Miró Sabaté, Jan M. Welch et Nikolai Wiegand. « Simple, Nitrogen-Rich, Energetic Salts of 5-Nitrotetrazole ». Dans : *Inorganic Chemistry* 47.13 (2008), p. 6014–6027.

[161] Thomas M. Klapötke et Carles Miró Sabate. « New energetic compounds based on the nitrogen-rich 5,5'-azotetrazolate anion ($[C_2N_{10}]^{2-}$) ». Dans : *New Journal of Chemistry* 33.7 (2009), p. 1605–1617.

[162] Thomas M. Klapötke et Carles Miró Sabaté. « 5-Aminotetrazolium 5-Aminotetrazolates – New Insensitive Nitrogen-rich Materials ». Dans : *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 635.12 (2009), p. 1812–1822.

[163] Thomas M. Klapötke, Carles Miró Sabaté, Alexander Penger, Magdalena Rusan et Jan M. Welch. « Energetic Salts of Low-Symmetry Methylated 5-Aminotetrazoles ». Dans : *European Journal of Inorganic Chemistry* 2009.7 (2009), p. 880–896.

[164] Thomas M. Klapötke et Carlos Miró Sabaté. « Low Energy Monopropellants Based on the Guanylurea Cation ». Dans : *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 636.1 (2010), p. 163–175.

[165] Thomas M. Klapötke et Jörg Stierstorfer. « Triaminoguanidinium dinitramide-calculations, synthesis and characterization of a promising energetic compound ». Dans : *Physical Chemistry Chemical Physics* 10.29 (2008), p. 4340–4346.

[166] Thomas M. Klapötke et Jörg Stierstorfer. « The New Energetic Compounds 1,5-Diaminotetrazolium and 5-Amino-1-methyltetrazolium Dinitramide – Synthesis, Characterization and Testing ». Dans : *European Journal of Inorganic Chemistry* 2008.26 (2008), p. 4055–4062.

[167] Thomas M. Klapötke et Jörg Stierstorfer. « The CN_7^- Anion ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 131.3 (2009), p. 1122–1134.

[168] Niko Fischer, Thomas M. Klapötke et Jörg Stierstorfer. « New Nitriminotetrazoles – Synthesis, Structures and Characterization ». Dans : *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 635.2 (2009), p. 271–281.

[169] Jörg Stierstorfer, Karina R. Tarantik et Thomas M. Klapötke. « New Energetic Materials : Functionalized 1-Ethyl-5-aminotetrazoles and 1-Ethyl-5-nitriminotetrazoles ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 15.23 (2009), p. 5775–5792.

[170] Thomas M. Klapötke, Carles Miró Sabaté et Jörg Stierstorfer. « Neutral 5-nitrotetrazoles : easy initiation with low pollution ». Dans : *New Journal of Chemistry* 33.1 (2009), p. 136–147.

[171] Thomas M. Klapötke et Jörg Stierstorfer. « Azidoformamidinium and 5-aminotetrazolium dinitramide – two highly energetic isomers with a balanced oxygen content ». Dans : *Dalton Transactions* (2009), p. 643–653.

[172] Thomas M. Klapötke, Franz A. Martin, Norbert T. Mayr et Jörg Stierstorfer. « Synthesis and Characterization of 3,5-Diamino-1,2,4-triazolium Dinitramide ». Dans : *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 636.15 (2010), p. 2555–2564.

[173] Michael Göbel, Konstantin Karaghiosoff, Thomas M. Klapötke, Davin G. Piercey et Jörg Stierstorfer. « Nitrotetrazolate-2N-oxides and the Strategy of N-Oxide Introduction ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 132.48 (2010), p. 17216–17226.

[174] Niko Fischer, Thomas M. Klapötke, Davin Piercey, Susanne Scheutzow et Jörg Stierstorfer. « Diaminouronium Nitriminotetrazolates – Thermally Stable Explosives ». Dans : *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 636.13–14 (2010), p. 2357–2363.

[175] Alexander Dippold, Thomas M. Klapötke et Franz A. Martin. « Synthesis and Characterization of Bis(triaminoguanidinium) 5,5'-Dinitrimino-3,3'-azo-1H-1,2,4-triazolate – A Novel Insensitive Energetic Material ». Dans : *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 637.9 (2011), p. 1181–1193.

[176] Tobias Fendt, Niko Fischer, Thomas M. Klapötke et Jörg Stierstorfer. « N-Rich Salts of 2-Methyl-5-nitraminotetrazole : Secondary Explosives with Low Sensitivities ». Dans : *Inorganic Chemistry* 50.4 (2011), p. 1447–1458.

[177] Niko Fischer, Thomas M. Klapötke et Jörg Stierstorfer. « Hydrazinium Nitriminotetrazolates ». Dans : *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 637.10 (2011), p. 1273–1276.

[178] Niko Fischer, Thomas M. Klapötke et Jörg Stierstorfer. « Explosives Based on Diaminourea ». Dans : *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 36.3 (2011), p. 225–232.

[179] Niko Fischer, Thomas M. Klapötke, Jörg Stierstorfer et Carina Wiedemann. « 1-Nitratoethyl-5-nitriminotetrazole derivatives – Shaping future high explosives ». Dans : *Polyhedron* 30.14 (2011), p. 2374–2386.

[180] Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, Franz A. Martin et Jörg Stierstorfer. « New Azidotetrazoles : Structurally Interesting and Extremely Sensitive ». Dans : *Chemistry - An Asian Journal* 7.1 (2012), p. 214–224.

[181] Thomas M. Klapötke, Franz A. Martin et Jörg Stierstorfer. « N-Bound Primary Nitramines Based on 1,5-Diaminotetrazole ». Dans : *Chemistry - A European Journal* 18.5 (2012), p. 1487–1501.

[182] Moritz von Denffer, Thomas M. Klapötke, Gernot Kramer, Gunnar Spiess, Jan M. Welch et Gerhard Heeb. « Improved Synthesis and X-Ray Structure of 5-Aminotetrazolium Nitrate ». Dans : *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 30.3 (2005), p. 191–195.

[183] Juan Carlos Gálvez-Ruiz, Gerhard Holl, Konstantin Karaghiosoff, Thomas M. Klapötke, Karolin Löhnwitz, Peter Mayer, Heinrich Nöth, Kurt Polborn, Christoph J. Rohbogner, Max Suter et Jan J. Weigand. « Derivatives of 1,5-Diamino-1H-tetrazole : A New Family of Energetic Heterocyclic-Based Salts ». Dans : *Inorganic Chemistry* 44.12 (2005), p. 4237–4253.

[184] David A. Dixon, David Feller, Karl O. Christe, William W. Wilson, Ashwani Vij, Vandana Vij, H. Donald Brooke Jenkins, Ryan M. Olson et Mark S. Gordon. « Enthalpies of Formation of Gas-Phase N_3, N_3^-, N_5^+, and N_5^- from Ab Initio Molecular Orbital Theory, Stability Predictions for $N_5^+N_3^-$ and $N_5^+N_5^-$, and Experimental Evidence for the Instability of $N_5^+N_3^-$ ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 126.3 (2004), p. 834–843.

[185] Peter Politzer et Jane S. Murray. *Quantitative treatments of solute/solvent interactions*. Theoretical and computational chemistry. Elsevier, 1994.

[186] Jane S. Murray et Peter Politzer. « Statistical analysis of the molecular surface electrostatic potential : an approach to describing noncovalent interactions in condensed phases ». Dans : *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM* 425.1–2 (1998), p. 107–114.

[187] Jane S. Murray et Peter Politzer. « Representation of condensed phase properties in terms of molecular surface electrostatic potentials ». Dans : *Trends in Chemical Physics* 7 (1999), p. 157–168.

[188] Richard F. W. Bader, Marshall T. Carroll, James R. Cheeseman et Cheng Chang. « Properties of atoms in molecules : atomic volumes ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 109.26 (1987), p. 7968–7979.

[189] Peter Politzer, Jane S. Murray, M. Edward Grice, Michael Desalvo et Edward Miller. « Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation ». Dans : *Molecular Physics* 91.5 (1997), p. 923–928.

[190] Thomas E. Mallouk, Guy L. Rosenthal, Gerhard Mueller, Raymond Brusasco et Neil Bartlett. « Fluoride ion affinities of germanium tetrafluoride and boron trifluoride from thermodynamic and structural data for $(SF_3)_2GeF_6$, ClO_2GeF_5, and ClO_2BF_4 ». Dans : *Inorganic Chemistry* 23.20 (1984), p. 3167–3173.

[191] H. Donald B. Jenkins, Helen K. Roobottom, Jack Passmore et Leslie Glasser. « Relationships among Ionic Lattice Energies, Molecular (Formula Unit) Volumes, and Thermochemical Radii ». Dans : *Inorganic Chemistry* 38.16 (1999), p. 3609–3620.

[192] Leslie Glasser et H. Donald Brooke Jenkins. « Lattice Energies and Unit Cell Volumes of Complex Ionic Solids ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 122.4 (2000), p. 632–638.

[193] H. Donald Brooke Jenkins, David Tudela et Leslie Glasser. « Lattice Potential Energy Estimation for Complex Ionic Salts from Density Measurements ». Dans : *Inorganic Chemistry* 41.9 (2002), p. 2364–2367.

[194] David Tudela, Marcos Díaz, David A. Alvaro, Joaquín Ignacio, Luis Seijo et Vitaly K. Belsky. « Theoretical and Experimental Study of Tri- and Tetrahalodiorganostannate(IV) Salts. Solvent Dependence in the Reaction of Dimethyltin Dibromide with Tetraethylammonium Bromide ». Dans : *Organometallics* 20.4 (2001), p. 654–662.

[195] Andrew D. Fortes, John P. Brodholt, Ian G. Wood, Lidunka Vočadlo et H. D. B. Jenkins. « Ab initio simulation of ammonia monohydrate ($NH_3 \cdot H_2O$) and ammonium hydroxide (NH_4OH) ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 115.15 (2001), p. 7006–7014.

[196] Anton Hammerl, Thomas M. Klapötke, Heinrich Nöth, Marcus Warchhold, Gerhard Holl, Manfred Kaiser et Uldis Ticmanis. « $[N_2H_5]^+$ $2\,[N_4C{-}N{=}N{-}CN_4]^{2-}$: A New High-Nitrogen High-Energetic Material ». Dans : *Inorganic Chemistry* 40.14 (2001), p. 3570–3575.

[197] Ashwani Vij, William W. Wilson, Vandana Vij, Fook S. Tham, Jeffrey A. Sheehy et Karl O. Christe. « Polynitrogen Chemistry. Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of Surprisingly Stable Fluoroantimonate Salts of N_5^+ ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 123.26 (2001), p. 6308–6313.

[198] Keith E. Gutowski, Robin D. Rogers et David A. Dixon. « Accurate Thermochemical Properties for Energetic Materials Applications. II. Heats of Formation of Imidazolium-, 1,2,4-Triazolium-, and Tetrazolium-Based Energetic Salts from Isodesmic and Lattice Energy Calculations ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 111.18 (2007), p. 4788–4800.

[199] Curt M. Breneman et Kenneth B. Wiberg. « Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis ». Dans : *Journal of Computational Chemistry* 11.3 (1990), p. 361–373.

[200] Christopher I. Bayly, Piotr Cieplak, Wendy Cornell et Peter A. Kollman. « A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges : the RESP model ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry* 97.40 (1993), p. 10269–10280.

[201] Robert S. Mulliken. « Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 23.10 (1955), p. 1833–1840.

[202] Michael W. Schmidt, Mark S. Gordon et Jerry A. Boatz. « Triazolium-Based Energetic Ionic Liquids ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry A* 109.32 (2005), p. 7285–7295.

[203] Deborah D. Zorn, Jerry A. Boatz et Mark S. Gordon. « Electronic Structure Studies of Tetrazolium-Based Ionic Liquids ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 110.23 (2006), p. 11110–11119.

[204] Yizhak Marcus, H. Donald Brooke Jenkins et Leslie Glasser. « Ion volumes : a comparison ». Dans : *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (20 2002), p. 3795–3798.

[205] H. Donald Brooke Jenkins, Leslie Glasser, Thomas M. Klapötke, Margaret-Jane Crawford, Kaldip K. Bhasin, Joe Lee, Gary J. Schrobilgen, Lee S. Sunderlin et Joel F. Liebman. « The Ionic Isomegethic Rule and Additivity Relationships : Estimation of Ion Volumes. A Route to the Energetics and Entropics of New, Traditional, Hypothetical, and Counterintuitive Ionic Materials ». Dans : *Inorganic Chemistry* 43.20 (2004), p. 6238–6248.

[206] Ling Qiu, Heming Xiao, Xuedong Gong, Xuehai Ju et Weihua Zhu. « Crystal density predictions for nitramines based on quantum chemistry ». Dans : *Journal of Hazardous Materials* 141.1 (2007), p. 280–288.

[207] Betsy M. Rice, Jennifer J. Hare et Edward F. C. Byrd. « Accurate Predictions of Crystal Densities Using Quantum Mechanical Molecular Volumes ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry A* 111.42 (2007), p. 10874–10879.

[208] Detlef Walter Maria Hofmann. « Fast estimation of crystal densities ». Dans : *Acta Crystallographica Section B* 58.3–2 (2002), p. 489–493.

[209] Keith E. Gutowski, John D. Holbrey, Robin D. Rogers et David A. Dixon. « Prediction of the Formation and Stabilities of Energetic Salts and Ionic Liquids Based on ab Initio Electronic Structure Calculations ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 109.49 (2005), p. 23196–23208.

[210] Ansgar Schäfer, Christian Huber et Reinhart Ahlrichs. « Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 100.8 (1994), p. 5829–5835.

[211] *The Visualization Toolkit*. URL : `http://www.vtk.org/`.

[212] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller et Edward Teller. « Equation of State Calculations by Fast Computing Machines ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 21.6 (1953), p. 1087–1092.

[213] James B. Foresman, Todd A. Keith, Kenneth B. Wiberg, John Snoonian et Michael J. Frisch. « Solvent Effects. 5. Influence of Cavity Shape, Truncation of Electrostatics, and Electron Correlation on ab Initio Reaction Field Calculations ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry* 100.40 (1996), p. 16098–16104.

[214] Joseph W. Ochterski, George A. Petersson et John A. Montgomery Jr. « A complete basis set model chemistry. V. Extensions to six or more heavy atoms ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 104.7 (1996), p. 2598–2619.

[215] CRCnetBASE, éd. *Handbook of Chemistry & Physics online*. Taylor et Francis Group, LLC. URL : `http://www.hbcpnetbase.com/`.

[216] Bonnie J. McBride et Sanford Gordon. *Chemical Equilibrium with Applications*. Version 03/02/2010. NASA Glenn Research Center. URL : `http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/`.

[217] Jan M. L. Martin et Glenisson de Oliveira. « Towards standard methods for benchmark quality *ab initio* thermochemistry — W1 and W2 theory ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 111.5 (1999), p. 1843–1856.

[218] Srinivasan Parthiban et Jan M. L. Martin. « Assessment of W1 and W2 theories for the computation of electron affinities, ionization potentials, heats of formation, and proton affinities ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 114.14 (2001), p. 6014–6029.

[219] Ericka C. Barnes, George A. Petersson, John A. Montgomery, Michael J. Frisch et Jan M. L. Martin. « Unrestricted Coupled Cluster and Brueckner Doubles Variations of W1 Theory ». Dans : *Journal of Chemical Theory and Computation* 5.10 (2009), p. 2687–2693.

[220] Euriso-Top, Parc des Algorithmes, Bâtiment Homère, Route de l'Orme, F-91194 Saint-Aubin Cedex. url : `http://www.eurisotop.com/`.

[221] Herakles groupe SAFRAN. url : `http://www.herakles.com/`.

[222] Centre commun de RMN, Université Claude Bernard Lyon 1. url : `http://ccrmn.univ-lyon1.fr/`.

[223] Centre de Diffractométrie, Université Claude Bernard Lyon I, Bâtiment Jules RAULIN (ex 305), 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex. url : `http://cdalpha.univ-lyon1.fr/`.

[224] *CrysAlisPro*. Version 1.171.34.49. Release 20-01-2011 CrysAlis171 .NET. Compiled Jan 20 2011,15 :58 :25. Agilent Technologies.

[225] R. C. Clark et J. S. Reid. « The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals ». Dans : *Acta Crystallographica Section A* 51.6 (nov. 1995), p. 887–897.

[226] Angela Altomare, Maria Cristina Burla, Mercedes Camalli, Giovanni Luca Cascarano, Carmelo Giacovazzo, Antonietta Guagliardi, Anna Grazia Giuseppina Moliterni, Giampiero Polidori et Riccardo Spagna. « *SIR*97 : a new tool for crystal structure determination and refinement ». Dans : *Journal of Applied Crystallography* 32.1 (fév. 1999), p. 115–119.

[227] Paul W. Betteridge, J. Robert Carruthers, Richard I. Cooper, Keith Prout et David J. Watkin. « *CRYSTALS* version 12 : software for guided crystal structure analysis ». Dans : *Journal of Applied Crystallography* 36.6 (déc. 2003), p. 1487.

[228] Klaus Brandenburg. *Diamond*. Version 3.2g. (version created : Feb 8 2011, 16 :12 :07). Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

[229] CNRS – Service Central d'Analyse (USR 59), Échangeur de Solaize, Chemin du Canal, 69360 Solaize. url : `http://www.sca.cnrs.fr/`.

[230] PC*Cell* GmbH, Lebacher Str. 60, D-66265 Heusweiler, Germany. url : `http://www.pccell.de/`.

[231] Marilyn J. Niksa et Eric J. Rudd. *An informational paper on precious metal coated titanium anodes, also known as MMO (Mixed Metal Oxide) or DSA.* White paper. Water Star, Inc., 2010. URL : `http://www.waterstarinc.com/files/Resources/White_paper.pdf`.

[232] Jared Ledgard. *The Preparatory Manual of Explosives.* 3e éd. 2007. 588 p.

[233] John Sargent Rinehart et John Pearson. *Explosive working of metals.* Pergamon Press, 1963.

[234] M. J. Kamlet et H. G. Adolph. « The relationship of Impact Sensitivity with Structure of Organic High Explosives. II. Polynitroaromatic explosives ». Dans : *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 4.2 (1979), p. 30–34.

[235] John Mullay. « A Relationship between Impact Sensitivity and Molecular Electronegativity ». Dans : *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 12.2 (1987), p. 60–63.

[236] Thomas M. Klapötke et Claudia M. Rienäcker. « Drophammer Test Investigations on Some Inorganic and Organic Azides ». Dans : *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 26.1 (2001), p. 43–47.

[237] My Hang V. Huynh, Michael A. Hiskey, Thomas J. Meyer et Modi Wetzler. « Green primaries : Environmentally friendly energetic complexes ». Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 103.14 (2006), p. 5409–5412.

[238] Karl-Heinz Linke, Ralf Turley et Werner Gossel. « Hydrazine and its derivatives. XXXIV. Preparation of 2,2-dimethyltriazanium sulfate. » Dans : *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B : Anorganische Chemie, Organische Chemie, Biochemie, Biophysik, Biologie* 27.8 (1972), p. 1005–1006.

[239] Karl-Heinz Linke, Ralf Turley et Werner Gossel. « Chemistry of hydrazine and its derivatives. XLVI. Preparation and properties of some 2,2-dialkyltriazanium salts. » Dans : *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B : Anorganische Chemie, Organische Chemie, Biochemie, Biophysik, Biologie* 29.3–4 (1974), p. 273–275.

[240] Johannes Thiele. « Ueber Azo- und Hydrazoverbindungen des Tetrazols ». Dans : *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 303.1 (1898), p. 57–75.

[241] Anton Hammerl, Gerhard Holl, Thomas M. Klapötke, Peter Mayer, Heinrich Nöth, Holger Piotrowski et Marcus Warchhold. « Salts of 5,5'-Azotetrazolate ». Dans : *European Journal of Inorganic Chemistry* 2002.4 (2002), p. 834–845.

[242] Thomas M. Klapötke, Carles Miró Sabaté et Matthias Rasp. « Synthesis and properties of 5-nitrotetrazole derivatives as new energetic materials ». Dans : *Journal of Materials Chemistry* 19 (15 2009), p. 2240–2252.

[243] *Mercury*. Version 2.4 (Build RC5). Created on dim. oct. 31 08 :32 :12 2010. The Cambridge Crystallographic Data Centre. URL : `http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/`.

[244] H. D. B. Jenkins et D. F. C. Morris. « A new estimation of the lattice energies of the ammonium halides and the proton affinity of gaseous ammonia ». Dans : *Molecular Physics* 32.1 (1976), p. 231–236.

[245] Donald D. Wagman, William H. Evans, Vivian B. Parker, Richard H. Schumm, Iva Halow, Sylvia M. Bailey, Kenneth L. Churney et Ralph L. Nuttall. « The NBS Tables of Chemical Thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 C2 organic substance in SI units ». Dans : *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 11 (1982). Supplement 2, p. 1–407.

[246] Terence M. Donovan, C. Howard Shomate et William R. McBride. « The heat of combustion of tetramethyltetrazene and 1,1-dimethylhydrazine ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry* 64.2 (1960), p. 281–282.

[247] Keith E. Gutowski, Robin D. Rogers et David A. Dixon. « Accurate Thermochemical Properties for Energetic Materials Applications. I. Heats of Formation of Nitrogen-Containing Heterocycles and Energetic Precursor Molecules from Electronic Structure Theory ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry A* 110.42 (2006), p. 11890–11897.

[248] E. A. Miroshnichenko, Yu. A. Lebedev, S. A. Shevelev, V. I. Gulevskaya, A. A. Fainzil'berg et A. Ya. Apin. « Thermochemistry of trinitromethane ». Dans : *Russian Journal of Physical Chemistry* 41.6 (1967), p. 783–785.

Annexes

Annexe A

Dosage iodométrique

Ce dosage permet de déterminer la concentration de chlore actif dans une solution ; il a été utilisé pour doser des solutions d'eau de Javel (hypochlorite de sodium) et de chloramine. Cette méthode repose sur l'oxydation des ions iodure en présence d'acide acétique pour former du diiode selon les réactions A.1 et A.2. Le diiode est ensuite réduit par les ions thiosulfate lors du dosage selon la réaction A.3.

$$\mathrm{OCl^{\ominus}} + 2\,\mathrm{I^{\ominus}} + 2\,\mathrm{H^{\oplus}} \longrightarrow \mathrm{I_2} + \mathrm{Cl^{\ominus}} + \mathrm{H_2O} \tag{A.1}$$

$$\mathrm{NH_2Cl} + 2\,\mathrm{I^{\ominus}} + 2\,\mathrm{H^{\oplus}} \longrightarrow \mathrm{I_2} + \mathrm{Cl^{\ominus}} + \mathrm{NH_4^{\oplus}} \tag{A.2}$$

$$\mathrm{I_2} + 2\,\mathrm{S_2O_3^{2\ominus}} \longrightarrow 2\,\mathrm{I^{\ominus}} + \mathrm{S_4O_6^{2\ominus}} \tag{A.3}$$

Pour ce faire, la solution à doser est préalablement diluée dans dix volumes d'eau permutée à l'aide d'une fiole jaugée. Ensuite, un volume V de cette solution diluée (généralement entre 2,5 et 5 mL) est introduit dans un bécher contenant environ 50 mL d'eau permutée afin de submerger l'électrode. Après ajout de 5 mL d'acide acétique pur et de 10 mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium à 0,6 mol/L, le diiode formé est dosé par une solution de thiosulfate de sodium. La concentration C (en mol/L) de chlore actif — et donc de la solution de chloramine ou d'eau de Javel — est calculée à partir du volume équivalent V_{eq} (en mL) et du volume V prélevé (en mL également) selon l'équation A.4. Dans ce travail, le thiosulfate de sodium est utilisé sous la forme d'une solution standard à 0,1 mol/L, d'où l'équation simplifiée A.5.

$$C = \frac{1}{2} \times \frac{V_{\mathrm{eq}}}{V} \times [\mathrm{Na_2S_2O_3}] \times 10 \tag{A.4}$$

$$C = \frac{V_{\mathrm{eq}}}{2V} \tag{A.5}$$

Annexe B

Coordonnées atomiques des structures DRX

Les données ci-contre sont issues des fichiers *XMol* (extension *xyz*), générés à partir des fichiers *Cif* (extension *cif*) de chaque sel à l'aide du logiciel *Mercury* [243]. Pour chaque composé, il suffit de recopier les données dans un fichier texte puis de renommer l'extension *txt* de ce fichier en *xyz*. Il faut bien noter que ce format ne contient aucune information concernant les types de liaisons.

Sulfate de 2,2-diméthyltriazanium

```
20
2,2-dimethyltriazanium sulfate
S    1.11379    7.63700    7.99131
O    1.49833    6.77748    6.84503
O    0.72925    6.77748    9.13758
O    2.25750    8.48448    8.37979
O   -0.02992    8.48448    7.60282
N    3.40683    4.05540    9.25457
N    2.19750    4.32007    9.99552
N    4.31448    5.19433    9.32617
C    3.03836    3.87033    7.81848
C    4.01983    2.79880    9.79521
H    2.36594    4.43312   10.81490
H    1.88914    5.08655    9.76644
H    4.51020    5.34941   10.17560
H    5.05769    4.97449    8.91617
H    3.85006    3.68905    7.31897
H    2.61931    4.69433    7.52674
H    2.43173    3.14109    7.78460
H    4.84600    2.64586    9.32106
H    4.16646    2.93097   10.71261
H    3.40343    2.08802    9.65669
```

Azoture de 2,2-diméthyltriazanium

```
18
2,2-dimethyltriazanium azide
N    0.00000    0.00000    4.64188
N   -0.85723    0.85723    3.85510
N    0.85723   -0.85723    3.85510
C    0.85825    0.85825    5.48858
C   -0.85825   -0.85825    5.48858
H   -1.44968    0.49992    3.35129
H   -0.49992    1.44968    3.35129
H    1.44968   -0.49992    3.35129
H    0.49992   -1.44968    3.35129
H    0.29852    1.42770    6.04232
H    1.42770    0.29852    6.04232
H    1.41441    1.41441    4.92374
H   -0.29852   -1.42770    6.04232
H   -1.42770   -0.29852    6.04232
H   -1.41441   -1.41441    4.92374
N    1.72264    1.72264    2.16170
N    2.55585    2.55585    2.16391
N    3.38906    3.38906    2.16170
```

5-aminotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium

```
23
2,2-dimethyltriazanium 5-aminotetrazolate
N    6.68192    0.38745    6.98751
N    6.92775   -0.64448    6.02092
N    5.57208    1.24694    6.67688
C    7.91576    1.22045    7.09337
C    6.43787   -0.26522    8.29286
H    7.07446   -0.32660    5.22960
H    6.21676   -1.11385    5.93490
H    5.64855    1.59471    5.86424
H    4.79784    0.82874    6.67614
H    7.73010    1.89365    7.74834
H    8.65766    0.66065    7.39755
H    8.11102    1.61918    6.24478
H    6.29390    0.41916    8.94449
H    7.20571   -0.77448    8.52800
H    5.68424   -0.80640    8.22556
C    7.29234    3.29623    3.74241
```

```
N    8.39666    3.63624    3.08929
N    7.20249    1.98504    3.90875
N    6.40421    4.19785    4.25731
N    9.02441    2.47154    2.84486
N    8.32583    1.50099    3.33571
H    6.47176    5.00541    3.91321
H    5.61233    3.89795    4.42018
```

5,5'-azo*bis*tétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium

```
42
2,2-dimethyltriazanium 5,5'-azobistetrazolate
N    2.18795    2.85381    3.64831
N    3.26317    2.06821    4.20426
N    1.94088    3.89056    4.62401
C    0.92371    2.07438    3.47934
C    2.65057    3.38841    2.33521
H    2.98965    1.74040    4.94571
H    3.47161    1.43491    3.68545
H    1.27250    4.39138    4.38367
H    2.57977    4.43691    4.67786
H    1.11020    1.36735    2.82469
H    0.68122    1.67284    4.34009
H    0.22525    2.71708    3.15610
H    1.96785    3.96546    1.98028
H    3.46214    3.87294    2.47058
H    2.75661    2.63483    1.74148
N    4.38224    7.25371    2.42963
N    5.40026    6.39673    2.30179
C    3.78757    6.88918    3.56351
N    5.40328    5.56266    3.32289
N    4.38607    5.85170    4.14361
N    2.66806    7.59930    4.02684
N    2.14935    7.08760    5.05285
C    1.02984    7.79772    5.51618
N    0.43516    7.43319    6.65006
N    0.43134    8.83520    4.93608
N   -0.58285    8.29017    6.77790
N   -0.58587    9.12424    5.75680
N    2.62933   11.83271    5.43138
N    1.55427   12.61887    4.87543
N    2.87666   10.79645    4.45568
C    3.89379   12.61259    5.60035
```

```
C    2.16681   11.29844    6.74448
H    2.84946   10.72115    7.09941
H    1.35543   10.81438    6.60911
H    2.06089   12.05233    7.33821
H    3.70707   13.31986    6.25500
H    4.13630   13.01419    4.73960
H    4.59216   11.96986    5.92359
H    1.82786   12.94606    4.13398
H    3.54488   10.29535    4.69602
H    2.23771   10.24963    4.40183
H    1.34581   13.25174    5.39424
```

5-nitrotétrazolate de 2,2-diméthyltriazanium

```
23
2,2-dimethyltriazanium 5-nitrotetrazolate
N    6.85505    7.15424    3.51070
N    8.11170    7.77090    3.21305
N    6.27497    7.46635    4.79466
C    7.04495    5.67316    3.44471
C    5.89725    7.59304    2.47244
H    8.14595    8.61876    3.31695
H    8.74677    7.52482    3.72902
H    6.18365    8.33249    4.92383
H    6.76373    7.25682    5.48402
H    7.46521    5.47459    2.61004
H    7.63332    5.43561    4.16216
H    6.18054    5.22973    3.52825
H    6.23554    7.34453    1.60547
H    5.77272    8.54933    2.55458
H    5.05982    7.12769    2.64092
N    2.25285    6.15556    3.31625
N    2.21030    7.45782    3.59845
C    1.10515    5.71458    3.77395
N    1.08025    7.73557    4.21621
N    0.35489    6.63675    4.33696
N    0.71186    4.34045    3.64689
O    1.50155    3.58516    3.11969
O   -0.37253    4.02006    4.06177
```

Nitroformiate de 2,2-diméthyltriazanium

```
25
2,2-dimethyltriazanium nitroformate
N    7.83613    4.57195    4.88554
N    6.89377    3.75886    4.13776
H    7.49950    5.17072    5.40264
H    8.26439    4.20481    5.54047
N    6.21971    4.57772    3.16319
C    7.68276    2.73145    3.39974
C    5.86834    3.11685    5.00871
H    6.72864    4.99484    2.59233
H    5.74464    5.25145    3.44569
H    7.09515    2.17401    2.86701
H    8.32813    3.16586    2.83377
H    8.13691    2.18939    4.04685
H    5.26658    2.62476    4.43785
H    6.29640    2.50751    5.60987
H    5.39207    3.79442    5.49159
C    5.14866    8.40578    5.88162
N    4.37820    7.27457    6.02922
N    6.39201    8.46825    5.32737
N    4.61444    9.62349    6.44661
O    3.32946    7.39951    6.65971
O    4.73574    6.19429    5.53852
O    6.96866    7.44949    4.90314
O    6.93759    9.59274    5.26481
O    5.11918   10.04638    7.46517
O    3.72226   10.18285    5.84838
```

Annexe C

Coordonnées atomiques des composés modélisés

Les coordonnées atomiques des composés modélisés au niveau CBS-QB3 et ne présentant aucune fréquence imaginaire sont listées ci-après. La présentation et l'exploitation de ces données sont identiques à celles des structures DRX de l'annexe B.

Ammoniac

```
4
ammonia
N      -0.000000   -0.000000   -0.115700
H      -0.851200   -0.397500    0.270100
H       0.769900   -0.538200    0.270100
H       0.081300    0.935900    0.270000
```

Cation ammonium

```
5
ammonium cation
H       0.592400    0.592400    0.592400
H      -0.592400   -0.592400    0.592400
H      -0.592400    0.592400   -0.592400
H       0.592400   -0.592400   -0.592400
N       0.000000    0.000000    0.000000
```

Anion azoture

```
3
azide anion
N       0.000000    0.000000   -1.184200
N       0.000000    0.000000    0.000000
N       0.000000    0.000000    1.184200
```

Méthane

```
5
methane
C       0.000000   -0.000000   -0.000000
H      -0.794500   -0.717300   -0.209800
H       0.084100    0.144400    1.077900
H      -0.234800    0.952400   -0.477000
H       0.945100   -0.379300   -0.390800
```

Cis-diazène

```
4
cis-diazene
N      -0.618300   -0.120000    0.000100
N       0.618300   -0.120000   -0.000100
H      -1.023500    0.840000    0.000000
H       1.023700    0.839900   -0.000000
```

Acide hydrazoïque

```
4
hydrazoic acid
N       1.119000   -0.142000    0.000100
N      -0.107900    0.024200   -0.000300
N      -1.238900    0.009300    0.000200
H       1.595100    0.759500    0.000200
```

Cation hydrazinium

```
7
hydrazinium cation
N      -0.045900    0.787800    0.000000
H       0.455300    1.102300    0.828800
H       0.455300    1.102300   -0.828800
N      -0.045900   -0.661100    0.000000
H       0.875200   -1.124800    0.000000
H      -0.571600   -0.983400    0.820800
H      -0.571600   -0.983400   -0.820800
```

Hydrazine

```
6
hydrazine
N       0.000000    0.717400   -0.075500
H      -0.227000    1.101600    0.839200
H       0.937700    1.020600   -0.310600
N       0.000000   -0.717400   -0.075500
H       0.227000   -1.101600    0.839200
H      -0.937700   -1.020600   -0.310600
```

Méthylamine

```
7
methylamine
C      -0.706900   -0.000000    0.017700
N       0.752400   -0.000000   -0.123600
H      -1.117900    0.879100   -0.485800
H      -1.084300   -0.001000    1.052800
H      -1.118200   -0.877900   -0.487700
H       1.147400   -0.812100    0.339700
H       1.147400    0.812100    0.339700
```

Nitrométhane

```
7
nitromethane
C       1.326400   -0.007200   -0.002600
N      -0.176600    0.000000   -0.011500
O      -0.723100    1.090600    0.003100
O      -0.737600   -1.083100    0.003200
H       1.667800    0.865700   -0.551900
H       1.661900   -0.941200   -0.443500
H       1.634100    0.058300    1.041000
```

N,N-diméthylhydrazine

```
12
N,N-dimethylhydrazine
N      -0.006900    0.019400   -0.380400
N       0.460000    1.297000    0.053900
C       0.849100   -1.073100    0.065100
```

```
C      -1.384400   -0.149000    0.059900
H       1.259600    1.545500   -0.520000
H       0.785200    1.247100    1.026300
H       1.857900   -0.932800   -0.331100
H       0.915000   -1.138100    1.169000
H       0.465200   -2.024700   -0.312000
H      -1.783700   -1.082400   -0.345000
H      -1.480900   -0.181600    1.161700
H      -1.978100    0.685000   -0.312700
```

Anion tétrazolate

```
6
tetrazolate anion
N       0.330200   -1.116800    0.000000
N      -0.940400   -0.660500   -0.000100
N      -0.940500    0.660300   -0.000100
N       0.330000    1.116900    0.000000
C       1.066100    0.000100    0.000100
H       2.149300    0.000200    0.000300
```

1H-tétrazole

```
7
1H-tetrazole
N       0.660700    0.822600    0.000100
N      -0.686200    0.934900   -0.000300
N      -1.143300   -0.267700    0.000400
N      -0.131400   -1.183600   -0.000500
C       0.979200   -0.485800    0.000200
H       1.242900    1.646200    0.000100
H       1.983300   -0.875400    0.000200
```

Cation 2,2-diméthyltriazanium

```
15
2,2-dimethyltriazanium cation
C      -1.244700    0.845500    0.050500
N       0.000000   -0.007300    0.000000
C       1.244600    0.845600   -0.050500
N       0.136000   -0.903000    1.130000
N      -0.135900   -0.903100   -1.130000
```

```
H      -2.101100    0.176200    0.077200
H      -1.281700    1.472900   -0.840000
H      -1.197000    1.466500    0.943100
H       2.101100    0.176500   -0.077100
H       1.196900    1.466600   -0.943200
H       1.281600    1.473100    0.839900
H      -0.690800   -1.499300    1.132200
H       0.150700   -0.343100    1.980200
H      -0.150900   -0.343200   -1.980200
H       0.691100   -1.499100   -1.132300
```

Anion 5-aminotétrazolate

```
8
5-aminotetrazolate anion
N       0.149900    1.116000   -0.010400
N       1.429800    0.655300    0.017400
N       1.429900   -0.655200    0.017200
N       0.150000   -1.116000   -0.010300
C      -0.576800   -0.000000   -0.029900
N      -1.994700   -0.000100   -0.095200
H      -2.347200   -0.826400    0.374800
H      -2.347100    0.826900    0.373700
```

5-amino-1H-tétrazole

```
9
5-amino-1H-tetrazole
N       0.199700    1.027400   -0.006600
N       1.490900    0.574200    0.004500
N       1.411700   -0.702800    0.008900
N       0.117400   -1.133300    0.011200
C      -0.622600   -0.043200   -0.003500
N      -1.992700    0.008300   -0.079700
H       0.004900    2.014300   -0.062800
H      -2.414500   -0.900600    0.051400
H      -2.444500    0.729100    0.464500
```

Anion 5-nitrotétrazolate

```
8
5-nitrotetrazolate anion
N      -0.808800   -1.120000   -0.000100
N      -2.058100   -0.672100    0.000300
N      -2.058100    0.672100   -0.000600
N      -0.808800    1.120000    0.000300
C      -0.079000    0.000000    0.000200
N       1.361400   -0.000000    0.000500
O       1.942500    1.085600   -0.000200
O       1.942500   -1.085600   -0.000400
```

Anion dinitroamidure

```
7
dinitramide anion
N      -0.000000   -0.803400   -0.000000
N       1.158300   -0.056500   -0.050800
O       2.165100   -0.678900    0.318800
O       1.207800    1.079800   -0.528900
N      -1.158300   -0.056500    0.050700
O      -2.165100   -0.678900   -0.318800
O      -1.207800    1.079800    0.528900
```

Anion nitroformiate

```
10
nitroformate anion
C      -0.109800    0.000000   -0.002200
N      -0.710000   -1.248200   -0.000900
O      -1.940500   -1.366400    0.000800
O       0.074700   -2.224900   -0.001400
N       1.363800   -0.000400   -0.000100
O       1.931900    0.003100   -1.083000
O       1.928900   -0.004000    1.084400
N      -0.709400    1.248600    0.000100
O      -1.939800    1.367400   -0.000800
O       0.075900    2.224800    0.002500
```

Nitroforme

```
11
nitroform
C       0.000000   -0.000100   -0.548200
N      -1.304800   -0.601300   -0.043400
O      -1.842100   -0.068600    0.899700
O      -1.649600   -1.589900   -0.656600
N       1.173200   -0.829300   -0.043200
O       2.201700   -0.633100   -0.656400
O       0.980700   -1.561200    0.899600
N       0.131600    1.430600   -0.043500
O      -0.554500    2.222800   -0.655000
O       0.863800    1.630200    0.897600
H       0.000100   -0.000400   -1.631700
```

Anion 5,5'-azo*bis*tétrazolate

```
12
5,5'-azobistetrazolate anion
N       0.401700   -0.488300   -0.000100
N      -0.401700    0.488300   -0.000100
N       2.679000   -1.140700   -0.001100
N       3.854500   -0.515400   -0.000300
N       3.653600    0.809900    0.000400
N       2.346000    1.068000    0.001100
C       1.762400   -0.149600   -0.000000
N      -2.346000   -1.068000    0.000900
N      -3.653600   -0.809900    0.000900
N      -3.854500    0.515400   -0.000900
N      -2.679000    1.140700   -0.000600
C      -1.762400    0.149500   -0.000100
```

Cation triazanium

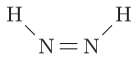
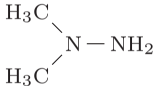
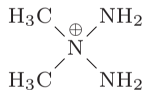
```
9
triazanium cation
N       0.001100    0.502300    0.058700
N       1.258100   -0.168800   -0.044700
N      -1.165200   -0.343400   -0.105300
H       0.026700    1.042300    0.936000
H      -0.020800    1.190800   -0.702100
H       1.378600   -0.764400    0.772200
```

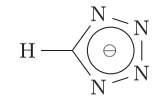
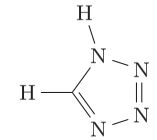
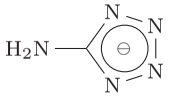
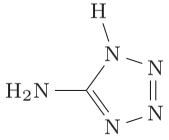
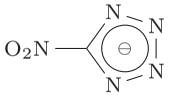
H	1.221300	-0.751700	-0.880200
H	-1.278600	-0.897700	0.741700
H	-1.985800	0.250300	-0.228400

Annexe D

Enthalpies calculées

Toutes les enthalpies calculées sont reportées ici en unités atomiques (hartree) ; les valeurs expérimentales (en phase gazeuse également), lorsqu'elles sont disponibles, sont quant à elles exprimées en kJ/mol et accompagnées de leur source bibliographique. La multiplicité de spin est également indiquée ; elle vaut $2\,\mathrm{S} + 1$, où S est le spin électronique.

Composés	2 S + 1	B3LYP/6-311+G(2d,p)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd) //B3LYP/6-311+G(2d,p)	B3LYP/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2d,p)	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2d,p)	CBS-QB3	ΔH_f^0 exp.
H	doublet	−0,49979593	−0,499896982	−0,499899676	−0,4974612	−0,497457	218,0 [61]
C	triplet	−37,85508087	−37,85511129	−37,85670131	−37,7794655	−37,783017	716,7 [61]
N	quadruplet	−54,59836336	−54,59836336	−54,60053068	−54,5145639	−54,518176	472,7 [61]
O	triplet	−75,08769949	−75,08855483	−75,0918196	−74,9765923	−74,985269	249,2 [61]
H^+	singulet	0,00236	0,00236	0,00236	0,00236	0,00236	1536,2 [61]
NH_3	singulet	−56,546215315	−56,549916063	−56,551224096	−56,442905217	−56,456370	−45,9 [61]
NH_4^+	singulet	−56,867880988	−56,871128694	−56,872726973	−56,765387966	−56,779383	630,2 [244]
CH_4	singulet	−40,487103053	−40,489597134	−40,490629954	−40,393142521	−40,406191	−74,9 [61]
	singulet	−110,641811995	−110,647328068	−110,650069962	−110,448101189	−110,472440	213,0 [61]
N_3^-	singulet	−164,275738017	−164,283316603	−164,287348854	−163,983247308	−164,022094	180,7 [245]
HN_3	singulet	−164,816057970	−164,824995451	−164,829227386	−164,525887410	−164,564028	294,1 [245]
NH_2-NH_2	singulet	−111,856014876	−111,862287400	−111,864659825	−111,654380461	−111,680372	95,4 [61]
$NH_2-NH_3^+$	singulet					−112,007347	
CH_3-NH_2	singulet	−95,828444611	−95,834066171	−95,836004477	−95,638721256	−95,664104	−23,0 [61]
CH_3-NO_2	singulet	−245,044107525	−245,055356754	−245,060907350	−244,630939894	−244,687439	−74,9 [245]
	singulet	−190,438678443	−190,449341126	−190,452807009	−190,070188805	−190,120341	83,3 [246]
	singulet	−246,112290542	−246,126284082	−246,130588054	−245,655628161	−245,716887	

Composés	2 S + 1	B3LYP/6-311+G(2d,p)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd) //B3LYP/6-311+G(2d,p)	B3LYP/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2d,p)	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2d,p)	CBS-QB3	ΔH_f^0 exp.
	singulet	−257,758008218	−257,769459852	−257,774497647	−257,297436430	−257,363010	200,4 [247]
	singulet	−258,281424191	−258,294620078	−258,299994712	−257,821326098	−257,884663	
	singulet	−313,117306106	−313,131910828	−313,137764345	−312,561334952	−312,639815	
	singulet	−313,645716624	−313,662183305	−313,668410717	−313,088529963	−313,165057	323,8 [198]
	singulet	−462,338699642	−462,357986253	−462,367498610		−461,667862	

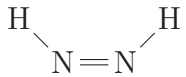
Composés	2 S + 1	B3LYP/6-311+G(2d,p)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd) //B3LYP/6-311+G(2d,p)	B3LYP/aug-cc-pVTZ //B3LYP/6-311+G(2d,p)	CBS-QB3	ΔH_f^0 exp.
	singulet	−465,118292413	−465,136516316	−465,147575804	−464,469923	
	singulet	−653,638346114	−653,665074996	−653,679413529	−652,725361	
	singulet	−654,120216085	−654,149293533	−654,163308016	−653,220066	−0,8 [248]
	singulet	−623,738687245	−623,765117044	−623,776942551	−622,793478	
	singulet				−167,249478	

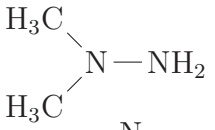
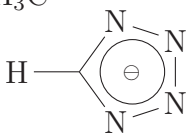
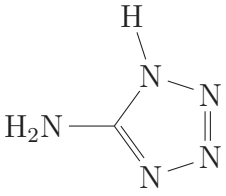
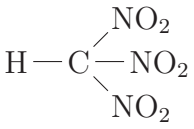
Annexe E

Vérification de la méthode

The computational chemistry challenge:
Nobody believes in calculation, except the guy who did it.
Everybody believes in experiment, except the guy who did it.
Do both, and nobody believes in anything.

La méthode composite CBS-QB3 relève d'un niveau de théorie élevé, *a priori* bien suffisant pour conduire à des résultats fiables, surtout en ce qui concerne des espèces constituées d'éléments des deux premières périodes. De plus, pour chaque composé, la réaction d'atomisation est unique et sans équivoque. Par conséquent, la qualité des résultats obtenus de cette manière n'est pas vraiment sujette à caution. Cependant, cette procédure n'a été « validée » que par comparaisons avec les résultats expérimentaux de ce travail... et inversement. Des vérifications par rapport aux données d'autres auteurs, disponibles dans la littérature, sont nécessaires pour plus d'objectivité. À cet effet, les tableaux suivants présentent les composés de l'annexe D pour lesquels des valeurs expérimentales sont disponibles, avec en vis-à-vis, les valeurs calculées correspondantes.

Composé	ΔH_f^0 (gaz) en kJ/mol	
	CBS-QB3 / atomisation	littérature
NH_3	$-43,8$	$-45,9$ [61]
NH_4^+	$632,2$	$630,2$ [244]
CH_4	$-74,2$	$-74,9$ [61]
	$223,1$	$213,0$ [61]
N_3^-	$190,5$	$180,7$ [245]
HN_3	$291,7$	$294,1$ [245]
$NH_2{-}NH_2$	$99,8$	$95,4$ [61]
$CH_3{-}NH_2$	$-19,6$	$-23,0$ [61]
$CH_3{-}NO_2$	$-82,5$	$-74,9$ [245]

Composé	ΔH_f^0 (gaz) en kJ/mol	
	CBS-QB3 / atomisation	littérature
	83, 9	83, 3 [246]
	174, 1	200, 4 [247]
	324, 1	323, 8 [198]
	−20, 8	−0, 8 [248]

Dans l'ensemble, l'accord entre les valeurs calculées et expérimentales est relativement bon, voire excellent, en particulier pour les composés les plus petits. Par contre, pour l'anion tétrazolate et le nitroforme, l'écart est plus important. Avant d'en conclure quoi que ce soit sur la procédure de calcul pour ces deux composés, d'autres sources expérimentales sont nécessaire pour vérifier si les enthalpies de formation reportées sont suffisamment précises. Si l'écart persistait avec ces nouvelles données, il conviendrait alors de comparer les paramètres géométriques (longueurs de liaisons, angles et angles dièdres) calculés et expérimentaux, afin de déterminer la cause de ces différences. Cependant, ces données expérimentales en phase gazeuse sont rarement disponibles, en particulier pour des espèces chargées comme l'anion tétrazolate ou plus « exotiques » comme le nitroforme.

En conclusion, eu égard aux résultats obtenus pour les composés de cette étude et surtout pour ceux de la littérature (écart global moindre), il apparaît clairement que la méthode composite CBS-QB3 associée à des réactions d'atomisation permet le calcul des enthalpies de formation en phase gazeuse de manière fiable.

Annexe F

Fiches d'épreuve BAM

Avec le dispositif de test de sensibilité à l'impact d'OZM Research, il est tout à fait possible d'obtenir les mêmes niveaux d'énergie qu'avec l'appareil de Reichel & Partner (utilisé dans la norme NF T70-500 [34]). Par contre, l'appareil de test de sensibilité à la friction d'OZM Research et celui de Reichel & Partner (utilisé dans la norme NF T70-503 [35]) ne permettent pas d'obtenir les mêmes niveaux de force. En effet, pour ces deux dispositifs, les masses fournies et leurs positions possibles (encoches) sur le bras de charge sont différentes. Le tableau ci-dessous met en regard, pour chaque niveau F, la force appliquée pour chaque appareil et la différence correspondante Δ, selon l'équation F.1.

$$\Delta = \frac{F_{\mathrm{OZM}} - F_{\mathrm{R\&P}}}{F_{\mathrm{OZM}}} \times 100 \tag{F.1}$$

Niveau F	$F_{\mathrm{R\&P}}$ (N)	F_{OZM} (N)	Δ	Niveau F	$F_{\mathrm{R\&P}}$ (N)	F_{OZM} (N)	Δ
1	4,9	5	2,0 %	17	47,1	48	1,9 %
2	5,9	6	1,7 %	18	54,9	56	2,0 %
3	6,9	7	1,4 %	19	62,8	64	1,9 %
4	7,8	8	2,5 %	20	70,6	72	1,9 %
5	8,8	9	2,2 %	21	78,5	80	1,9 %
6	9,8	10	2,0 %	22	94,2	96	1,9 %
7	11,8	12	1,7 %	23	110	112	1,8 %
8	13,7	14	2,1 %	24	126	128	1,6 %
9	15,7	16	1,9 %	25	141	144	2,1 %
10	17,7	18	1,7 %	26	157	160	1,9 %
11	19,6	20	2,0 %	27	177	180	1,7 %
12	23,5	24	2,1 %	28	212	216	1,9 %
13	27,5	28	1,8 %	29	247	252	2,0 %
14	31,4	32	1,9 %	30	283	288	1,7 %
15	35,5	36	1,4 %	31	318	324	1,9 %
16	39,2	40	2,0 %	32	353	360	1,9 %

Les pages suivantes comportent les fiches de prise d'essais élaborées afin de faciliter l'utilisation des appareils, sans avoir à se reporter constamment aux textes des normes.

Laboratoire Hydrazines et Composés Énergétiques Polyazotés (UMR 5278)

SENSIBILITÉ AU FROTTEMENT - ÉPREUVE À L'APPAREIL BAM

Norme AFNOR NF T 70-503 de novembre 2007 (1er tirage) - adaptée pour appareil OZM (voir résumé ci-dessous)

Version d'octobre 2011 (Valérian Forquet)

Nom et formule du produit	Référence
	Mise en forme
	Remarques

Conditions générales de l'épreuve		
Température :	°C	Lot de plaquettes :
Hygrométrie :	%HR	Lot de crayons :

Date de réalisation de l'épreuve :
Opérateur :

Préparation de l'épreuve
1) Allumer l'appareil : ON > toucher l'écran de démarrage OZM > "motor power supply" > next.
2) Vérifier que le bras de charge est **équilibré**, **sans crochet porte-masse et avec un crayon**. Bouger le contre-poids au besoin.
3) Vérifier que le chariot porte-plaquette fait bien un seul va-et-vient entre les repères en noir. Les aligner (molette) au besoin.

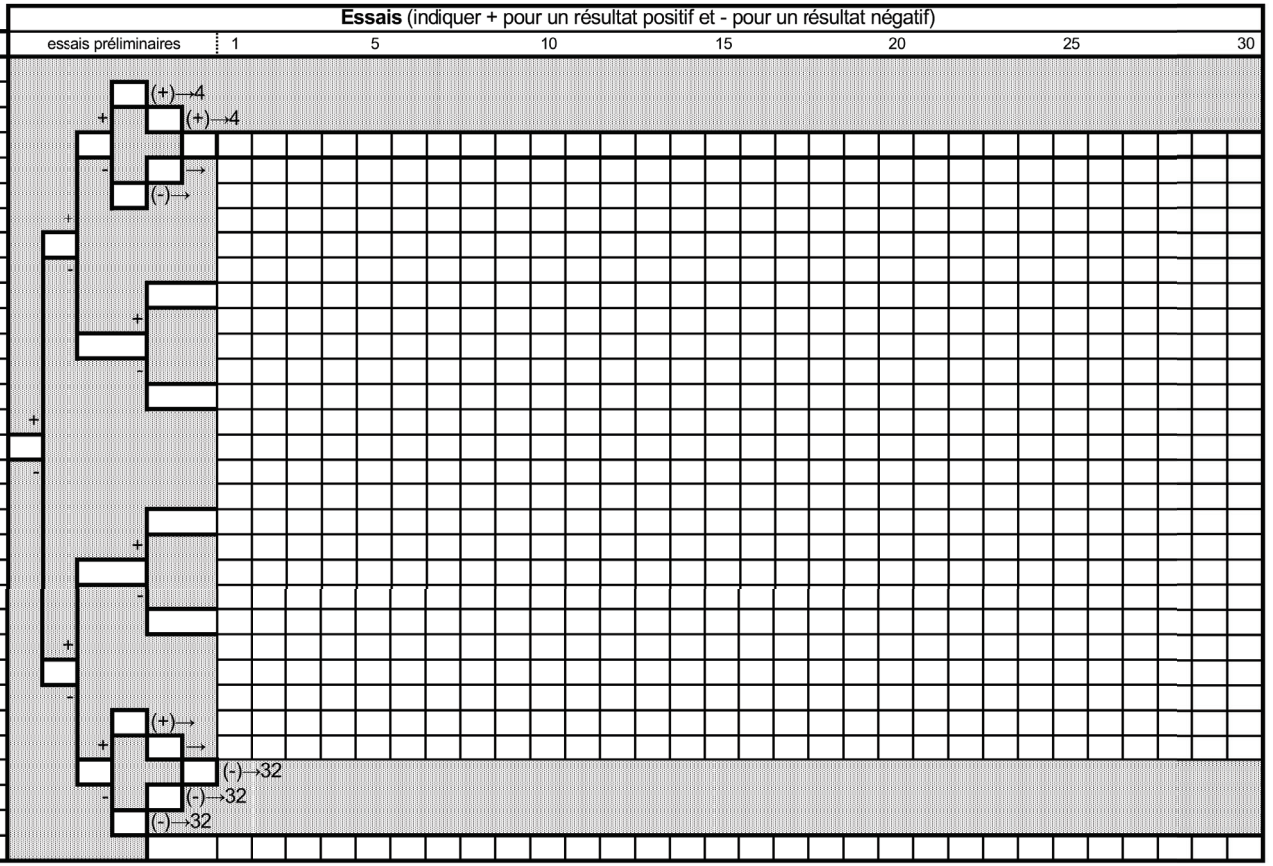
Conduite de l'épreuve
Prise d'essai : utiliser le calibre en Téflon (broyage et tamisage à 0,5 mm des solides).
Utiliser les plaquettes jusqu'à 3 fois par face à des endroits différents et les crayons 1 fois par extrémité.
Les dispositifs usagés doivent être rincés avec le solvant adéquat (↦ déchet liquide) et éliminés avec les déchets solides.

Type de réaction positive observée (cocher la case correspondante)
[ ] changement de couleur **et** odeur
[ ] fumée **et** odeur
[ ] crépitement
[ ] flamme
[ ] bruit d'explosion

Précisions sur méthode Bruceton
1) nombre **pair** d'essais (4 à 7 niveaux)
2) début ↔ fin : **1 niveau d'écart**
3) niveau sup. si + et niveau inf. si -

Résultat : Bruceton (« up and down ») → indice de sensibilité à la friction (moyenne des essais en N) : **ISF** = _____ N.
ou Epreuve à énergie constante (niveau 4 ou 32) → nombre de résultats positifs / nombre d'essais : ___ / ___ à ___ N.

Masse / position sur le bras de levier	Niveau F	F (N)
B1 / 1	1	5
B1 / 2	2	6
B1 / 3	3	7
B1 / 4	4	8
B1 / 5	5	9
B1 / 6 ou B2 / 1	6	10
B2 / 2	7	12
B2 / 3	8	14
B2 / 4	9	16
B2 / 5	10	18
B2 / 6 ou B3 / 1	11	20
B3 / 2	12	24
B3 / 3	13	28
B3 / 4	14	32
B3 / 5	15	36
B3 / 6 ou B5 / 1	16	40
B5 / 2	17	48
B5 / 3	18	56
B5 / 4	19	64
B5 / 5	20	72
B5 / 6 ou B7 / 1	21	80
B7 / 2	22	96
B7 / 3	23	112
B7 / 4	24	128
B7 / 5	25	144
B7 / 6	26	160
B9 / 1	27	180
B9 / 2	28	216
B9 / 3	29	252
B9 / 4	30	288
B9 / 5	31	324
B9 / 6	32	360



Laboratoire Hydrazines et Composés Énergétiques Polyazotés (UMR 5278)

SENSIBILITÉ AU CHOC - ÉPREUVE AU MOUTON DE CHOC BAM

Norme AFNOR NF T 70-500 de novembre 2007 (4e tirage) - légèrement adaptée (voir résumé ci-dessous)

Version d'octobre 2011 (Valérian Forquet)

Nom et formule du produit	Référence
	Mise en forme
	Remarques

Conditions générales de l'épreuve		
Température :	°C	Lot de bagues :
Hygrométrie :	%HR	Lot de gallets :

Date de réalisation de l'épreuve :
Opérateur :

Préparation de l'épreuve
1) Vérifier que les embouts et les vis des masses sont **bien serrés** ; **dégraisser** les embouts ainsi que l'enclume.
2) **Dégraisser** à l'éthanol un nombre adéquat de bagues et de cylindres en acier (au moins 20 dispositifs).
3) **Faire le zéro** pour chaque masse (repère rouge sur le 0 de la règle) avec un ensemble bague + cylindres **vide** sur l'enclume.

Conduite de l'épreuve
Prise d'essai : **15 mg** (broyage et tamisage à 1 mm au besoin ; éviter les cristaux). Pour les liquides, consulter la norme.
Les couples masse / indice de hauteur grisés sont ceux à utiliser préférentiellement (expérience perso : éviter la masse 0,5 kg).
Exception : utiliser la **même masse** pour la conduite des essais (hors essais préliminaires). Masse de travail : ____ kg.
Les dispositifs usagés sont ouverts, rincés avec le solvant adéquat (→ déchet liquide) et éliminés avec les déchets solides.
Ne **pas réutiliser** un dispositif après un test négatif ; en préparer un nouveau pour chaque test.

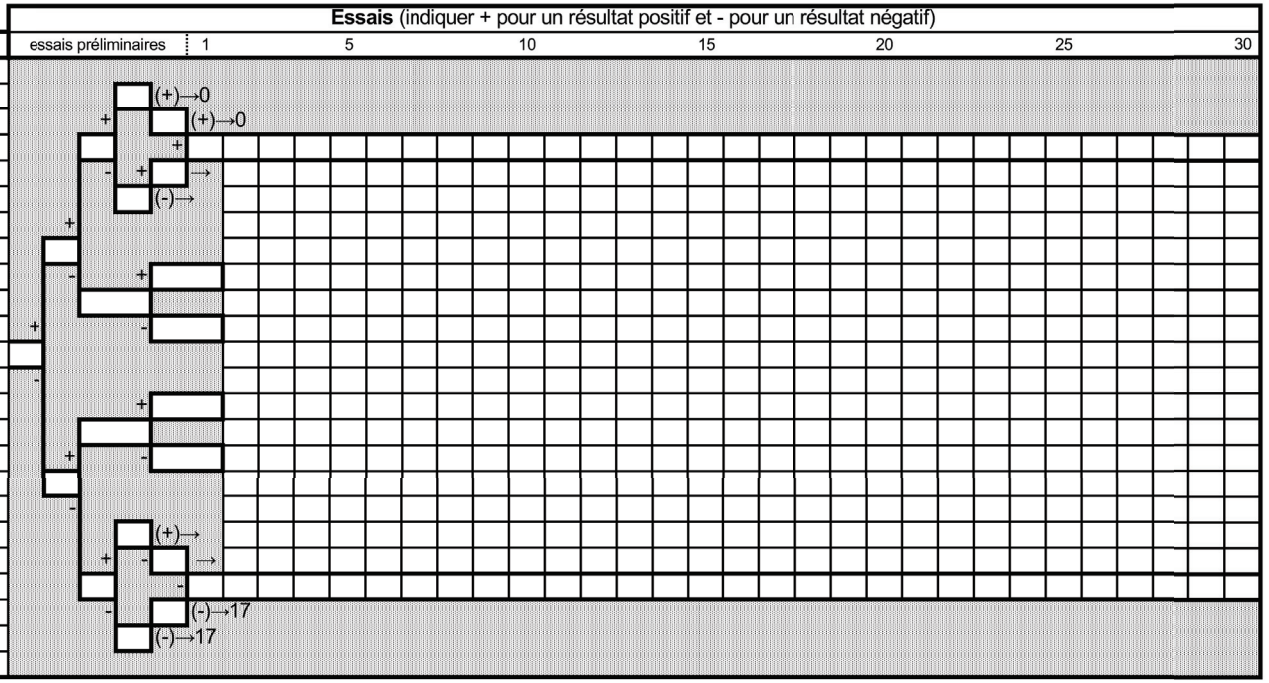
Type de réaction positive observée (cocher la case correspondante)
[ ] changement de couleur **et** odeur
[ ] fumée **et** odeur
[ ] traces sur les cylindres et/ou la bague
[ ] flamme
[ ] bruit d'explosion

Précisions sur méthode Bruceton
1) nombre **pair** d'essais (4 à 7 niveaux)
2) début ↔ fin : **1 niveau d'écart**
3) niveau sup. si + et niveau inf. si -

Résultat : Bruceton (« up and down ») → indice de sensibilité à l'impact (moyenne des essais en J) : **ISI** = _____ J.
ou Epreuve à énergie constante (niveau 0 ou 17) → nombre de résultats positifs / nombre d'essais : ___ / ___ à ___ J.

Entretien : nettoyer et graisser (WD-40) l'appareil et les masses ; vérifier le serrage des masses. Vider le compresseur d'air.

Masse / indice de hauteur					Niveau E	E (J)
0,5 kg / 0					-3	0,501
0,5 kg / 1					-2	0,631
0,5 kg / 2					-1	0,794
0,5 kg / 3	1 kg / 0				0	1,00
0,5 kg / 4	1 kg / 1				1	1,26
0,5 kg / 5	1 kg / 2				2	1,58
0,5 kg / 6	1 kg / 3	2 kg / 0			3	2,00
0,5 kg / 7	1 kg / 4	2 kg / 1			4	2,51
0,5 kg / 8	1 kg / 5	2 kg / 2			5	3,16
0,5 kg / 9	1 kg / 6	2 kg / 3			6	3,98
0,5 kg / 10	1 kg / 7	2 kg / 4	5 kg / 0		7	5,01
	1 kg / 8	2 kg / 5	5 kg / 1		8	6,31
	1 kg / 9	2 kg / 6	5 kg / 2		9	7,94
	1 kg / 10	2 kg / 7	5 kg / 3	10 kg / 0	10	10,00
		2 kg / 8	5 kg / 4	10 kg / 1	11	12,59
		2 kg / 9	5 kg / 5	10 kg / 2	12	15,85
		2 kg / 10	5 kg / 6	10 kg / 3	13	19,95
			5 kg / 7	10 kg / 4	14	25,12
			5 kg / 8	10 kg / 5	15	31,62
			5 kg / 9	10 kg / 6	16	39,81
			5 kg / 10	10 kg / 7	17	50,12
				10 kg / 8	18	63,10
				10 kg / 9	19	79,43
				10 kg / 10	20	100,00



Indice de hauteur :	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Hauteur (m) :	0,102	0,128	0,162	0,203	0,256	0,322	0,406	0,511	0,643	0,810	1,019

Composés polyazotés dérivés d'hydrazines : synthèse, caractérisation et modélisation quantique des performances énergétiques

La synthèse de composés énergétiques fortement azotés, à partir des réactifs et des processus issus de la chimie des hydrazines, a permis une nouvelle approche de composés de type HEDM (*High Energy Density Materials*) pour la propulsion spatiale. En effet, la formation de diazote (N≡N) à partir d'une liaison N=N libère de grandes quantités d'énergie, et davantage depuis une liaison N−N. L'amination de la diméthylhydrazine dissymétrique (UDMH) a conduit à un sel de 2,2-diméthyltriazanium, possédant trois atomes d'azote reliés uniquement par des liaisons sigma. L'anion inorganique de départ a ensuite été échangé avec des anions énergétiques à plus haut taux d'azote — 5-aminotétrazolate, 5-nitrotétrazolate, 5,5'-azo*bis*tétrazolate, azoture, nitroformiate et dinitroamidure. Pour des raisons de sécurité, l'échange d'ions impliquant l'anion azoture a été réalisé par électrodialyse et la sensibilité à l'impact ainsi qu'à la friction de ces sels a été évaluée selon les normes en vigueur. L'analyse des composés les plus riches en azote par calorimétrie de combustion a permis de déterminer leurs enthalpies de formation de manière fiable. Ces dernières ont ensuite été modélisées par des méthodes de chimie quantique et comparées aux procédures reportées dans la littérature, dont les aspects théoriques ont été discutés. La procédure conduisant aux enthalpies de formation en meilleure adéquation avec les valeurs expérimentales a été identifiée ; sa précision excède d'ailleurs celle de résultats récents d'équipes reconnues. Ainsi, les moyens mis en place dans le cadre de cette thèse permettront de progresser plus efficacement dans cette nouvelle thématique au laboratoire.

Mot-clés : composés énergétiques polyazotés, propulsion chimique, électrodialyse, calorimétrie de combustion, enthalpie de formation, modélisation moléculaire, triazanium, échange d'ions

Polynitrogen compounds derived from hydrazines: synthesis, characterization and quantum modeling of energetic performances

High nitrogen content energetic compounds, envisioned as a first step towards High Energy Density Materials (HEDM) for space propulsion, were prepared from hydrazine derivatives. Indeed, the formation of nitrogen gas (N≡N) from an N=N bond yields a lot of energy and even more from an N−N bond. Hence, an amination reaction on unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) yielded a 2,2-dimethyltriazanium salt, containing three consecutive single-bonded nitrogen atoms. The initial inorganic anion was then exchanged with the following nitrogen-rich anions in order to yield energetic salts: 5-aminotetrazolate, 5-nitrotetrazolate, 5,5'-azo*bis*tetrazolate, azide, nitroformate and dinitramide. For safety reasons, the ion metathesis of the azide salt was conducted by electrodialysis and the sensitivities of all compounds towards both impact and friction were evaluated in accordance with standard procedures. Reliable heats of formation of the compounds with the highest nitrogen content were obtained by oxygen bomb calorimetry. These values were then computed with quantum mechanical methods and compared with known procedures reported in the literature, whose theoretical backgrounds have been discussed. Consequently, the procedure resulting in the best match between calculated and experimental heats of formation was identified. The precision of the method used herein exceeds that of recent results from renowned research groups in this field. Thus, the various techniques introduced during the course of this work will enable our laboratory to progress more efficiently in this area of research.

Keywords: polynitrogen energetic compounds, chemical propulsion, electrodialysis, bomb calorimetry, heat of formation, molecular modeling, triazanium, ion metathesis

Laboratoire Hydrazines et Composés Énergétiques Polyazotés (UMR CNRS 5278) – bâtiment Bertholle, 3e étage – 22 avenue Gaston Berger – 69622 Villeurbanne cedex