

EXEMPLES DE REACTIONS DANGEREUSES

EXEMPLES DE DECOMPOSITION DE COMPOSES PEU STABLES

EXEMPLE : LE PYROCARBONATE DE DIETHYLE (DEPC)



Produit instable (très électrophile), très sensible à l'humidité, pouvant exploser s'il est mal stocké.

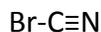
Sécurité :

- Stockage impératif au frigidaire à + 4°C à l'abri de l'humidité (parafilm), sous peine d'explosion spontanée à température ambiante. (Lire l'étiquette !)
- Protéger de l'humidité par un parafilm

Source : Sigma

(http://www.safcglob.com/etc/medialib/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/d5758pis.Par.0001.File.tmp/d5758pis.pdf)

AUTRE EXEMPLE : LE BROMURE DE CYANOGENE



	<p>Mention de danger : H300 : Mortel en cas d'ingestion H310 Mortel par contact avec la peau H314 Provoque des brûlures graves de la peau et des lésions oculaires H330 Mortel par inhalation H410 Très toxique pour les organismes aquatiques, provoque des effets durables</p> <p>Conseils de prudence : P260 : Ne pas respirer les poussières / fumées / gaz / brouillards / vapeurs / aérosols P273 : Eviter les rejets dans l'environnement P280 : Porter des gants de protection / des vêtements de protection / protection des yeux / du visage P284 : Porter une respiration respiratoire P302-350 : En cas de contact avec la peau : laver avec précaution et du savon et de l'eau</p>
---	---

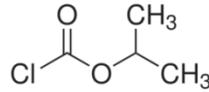
Utilisé dans la chimie des protéines, mais également dans certains gaz lacrymogène, ce produit peut se décomposer spontanément au stockage (indices d'un début de décomposition : **liquéfaction partielle et coloration jaunâtre !!!**).

Sécurité :

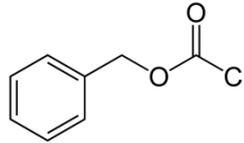
- Stockage au frigidaire
- Protéger de l'humidité par un parafilm
- Pas de stockage prolongé
- **Kit de détoxication pour cyanures** (Voir annexe *Kit de détoxication pour cyanures, séquence 4*)

Autres exemples d'explosions spontanées :

- Chlorocarbonate d'isopropyle



- Chlorocarbonate de benzyle

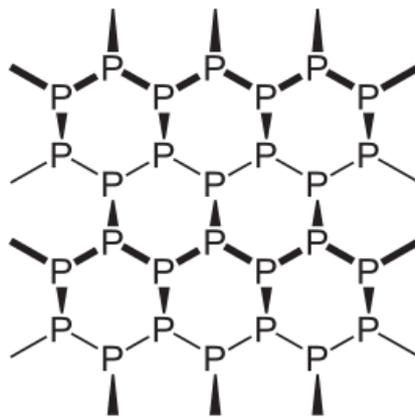


REACTION AVEC L'O₂ DE L'AIR : OXYDATION VIVE DU PHOSPHORE BLANC



Le phosphore blanc (P₄) est un solide cristallin blanc ou légèrement jaune, d'apparence cireuse. Il s'agit d'une forme allotropique du phosphore. L'allotropie est la faculté de certains corps simples d'exister sous plusieurs formes cristallines ou moléculaires différentes.

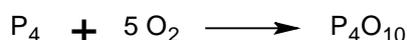
Exemple d'un autre allotrope du phosphore : le phosphore noir



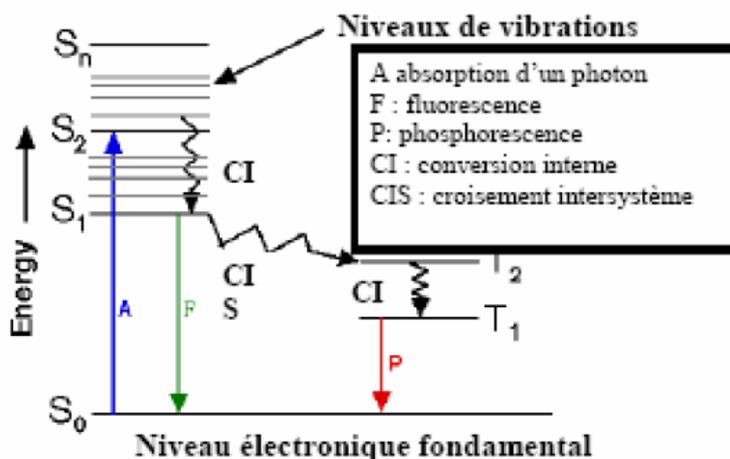
Propriétés physico-chimiques du phosphore blanc

<i>Masse molaire</i>	123,89
<i>Point de fusion</i>	44,1 °C
<i>Point d'ébullition</i>	280,5 °C à la pression atmosphérique
<i>Densité (D₄²⁰)</i>	1,82
<i>Densité de vapeur (air = 1)</i>	4,42
<i>Tensions de vapeur</i>	0,0037 kPa à 21 °C 0,13 kPa à 76,6 °C
<i>Température d'auto-ignition</i>	30 °C (35 à 46 °C en air sec)

Ce composé chimique peut être utilisé en tant que fumigène. En effet, au contact de l'oxygène, ce composé va s'oxyder spontanément selon la réaction suivante :



Remarque : Cette oxydation est accompagnée d'une inflammation ainsi que d'une émission de phosphorescence. Lors de l'oxydation, les espèces vont passer d'un état fondamental à un état excité. Lors du retour à l'état fondamental, il y a émission de photon. La différence entre fluorescence et phosphorescence provient du fait que le retour à l'état fondamental par phosphorescence débute à un niveau d'énergie plus bas (T1) que lors de l'émission par fluorescence (S1).



Le pentoxyde de phosphore va ensuite réagir avec l'eau présente dans l'air pour former de l'acide phosphorique :



Enthalpie de réaction : $\Delta H = -2986 \text{ kJ}\cdot\text{mol}$

Le nuage blanc et épais de gouttelettes d'acide phosphorique permet de créer un écran de fumée très efficace notamment contre les systèmes d'imagerie thermique. Le droit international humanitaire (Convention de Genève) n'interdit pas les fumigènes au phosphore blanc, mais recommande de ne l'utiliser qu'avec parcimonie en raison de son importante dangerosité pour les êtres vivants. En effet, le nuage d'acide phosphorique concentré cause de

graves brûlures externes (par contact cutané) et internes (par inhalation ou ingestion). D'autre part, le phosphore blanc, s'il est ingéré ou inhalé, s'oxyde et provoque des lésions au niveau des muqueuses (telles que la bouche ou les yeux) ou encore au niveau des poumons.

En 2009, Israël utilisa des obus fumigènes au phosphore blanc sur la bande de Gaza. Il s'agissait, d'après l'organisation humanitaire Human Right Watch d'une utilisation du phosphore blanc en tant qu'arme chimique selon le DIH, puisque son utilisation dans un lieu densément peuplé n'était pas justifiable.

PRESENCE D'UN GROUPE EXPLOSOPHORE

(Voir Annexe *Instabilité des molécules*, paragraphe 3.4.7)

PRESENCE D'UN GROUPEMENT EXPLOSOPHORE NITRE –NO OU – NO₂

La nitroglycérine:

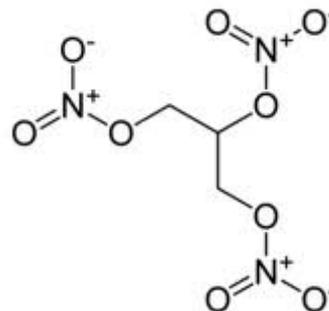
La nitroglycérine est utilisée dans la fabrication d'explosifs, et plus particulièrement de la dynamite, dont on se sert dans les industries de construction et de démolition. Elle peut également avoir un usage médical, comme vasodilatateur. Elle a été brevetée par Alfred Nobel.

Il s'agit d'un explosif nitré, en effet trois groupes NO₂ sont fixés par estérification sur la molécule de glycérol.



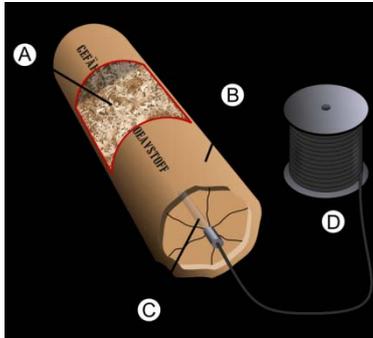
C'est un composé chimique liquide, dense, incolore, huileux, explosif et hautement toxique.

- Masse molaire : 227 g/mol
- T° d'explosion : 218 °C
- Solubilité dans l'eau : faible
- Masse volumique : 1 5931 g·cm⁻³ à 20 °C
- T° d'auto-inflammation : 270 °C
- Vitesse de détonation (cylindre de 30 mm) environ 7 500 m/s
- Pression de vapeur saturante à 20 °C : 0,03 Pa



La nitroglycérine est une matière très sensible à la friction, aux chocs, aux élévations de température et aux étincelles. Elle tire ses propriétés explosives de la présence des trois groupes explosophores NO₂. Ils rendent la

molécule hautement instable car elle possède à la fois des groupes oxydants et réducteurs qui peuvent réagir entre eux. On peut comparer la nitroglycérine à un mélange stœchiométrique de comburant et de carburant. C'est un explosif primaire, elle a une faible énergie d'activation : une petite stimulation entraîne sa décomposition. La nitroglycérine peut se décomposer selon deux types d'explosions, mais toujours à une vitesse supersonique : il s'agit donc de détonations. Lors de sa combustion, il se forme des fumées toxiques comprenant des oxydes d'azote.



D'après le nouvel étiquetage (règlement CLP), la nitroglycérine est régie par les phrases de dangers suivantes :

- H200 : Explosif instable ;
- H300 : Mortel en cas d'ingestion ;



- H310 : Mortel par contact cutané ;
- H330 : Mortel par inhalation ;
- H373 : Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée ;
- H411 : Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme.

La nitroglycérine, qui compose les bâtons de dynamite, a été très utilisée depuis 1866, notamment dans l'industrie minière, jusqu'à son remplacement par des explosifs plus puissants et plus faciles à manipuler comme les plastics.

Schéma d'un bâton de dynamite :

- A. Sciure (ou tout autre type de matériau absorbant) trempée dans de la nitroglycérine ;
- B. Revêtement de protection entourant la matière explosive ;
- C. Détonateur ;
- D. Câble électrique connecté au détonateur.

Le perchlorate d'ammonium est un puissant oxydant. On l'obtient par réaction de l'ammoniac NH_3 avec l'acide perchlorique HClO_4 . Il est très utilisé en astronautique dans toute une classe de propegols composites propulsant les missiles balistiques intercontinentaux ou équipant les « boosters » de la navette spatiale et de la plupart des lanceurs commerciaux.

Il est classé par la réglementation comme produit pouvant exploser en mélange avec des matières combustibles (R9).

Les matières oxydantes peuvent :

- Accélérer la propagation d'un incendie et en augmenter l'intensité;
- Provoquer la combustion rapide de substances qui, normalement, ne brûlent pas facilement dans l'air;
- Entraîner l'inflammation spontanée de matières combustibles en l'absence d'une source d'inflammation apparente comme une étincelle ou une flamme.

Les conséquences du contact d'une matière oxydante avec une substance combustible dépendent surtout de la stabilité chimique de la première : moins la matière oxydante est stable, plus la probabilité de réaction dangereuse est grande.

Exemple : l'explosion de l'usine AZF

Le 21 septembre 2001, l'usine AZF de Toulouse est détruite par l'explosion d'un stock de 300 tonnes de nitrate d'ammonium, entraînant la mort de 31 personnes, faisant 2 500 blessés et de lourds dégâts matériels.



Conséquences de la catastrophe AZF : Cratère, vue aérienne et dégâts après l'explosion.

L'usine produisait en grande partie des ammonitrates agricoles et en plus petite quantité des nitrates d'ammonium industriels mais aussi de la mélamine, des résines et des produits chlorés tel que l'ATCC et le DCCNA. La fabrication de l'ensemble des produits était issue de la production d'ammoniaque, la synthèse d'ammoniaque réalisée à partir du gaz naturel provenant de Lacq.

Ne correspondant pas aux spécifications commerciales clients, ces ammonitrates étaient stockés en attente d'expédition vers d'autres usines du groupe Total, où ils seraient utilisés pour la fabrication d'engrais composés. A ce jour, toute la lumière n'a pas été faite sur les causes exactes ayant déclenchées la catastrophe.

Sources :

http://www.cchst.ca/oshanswers/chemicals/oxidizing/oxidizing_hazards.html#_1_2

<http://www.azf.fr/la-catastrophe/le-21-septembre-2001-800235.html>

http://fr.wikipedia.org/wiki/Explosion_de_l%27usine_AZF_de_Toulouse