

# Tema 2. Conceptos Básicos sobre Materiales Energéticos

---

## Índice del Tema:

1. EXPLOSIÓN
2. EXPLOSIONES QUÍMICAS: DETONACIÓN Y DEFLAGRACIÓN
3. EXPLOSIVOS-MATERIALES ENERGÉTICOS
4. ESQUEMA DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LOS EXPLOSIVOS
5. MODELO DE EXPLOSIÓN TÉRMICA DE SEMENOV
6. MECANISMO DE PROPAGACIÓN DE LA DETONACIÓN
7. TRÁNSITO DEFLAGRACIÓN-DETONACIÓN
8. LA ENERGÍA DE LOS EXPLOSIVOS
9. Fundamentos de la teoría de la detonación

## 1.Explusión

---

De acuerdo con Berthelot (1883) una explosión es un fenómeno caracterizado por una expansión repentina de gases a un volumen mucho mayor que el inicial.

Dicho fenómeno - al que generalmente nos referimos por sus efectos devastadores: destrucción, fuego, llamas, proyección, ruido (onda aérea) y vibraciones en el terreno (onda sísmica)- está causado por la liberación súbita de la energía –potencial, cinética, eléctrica, química o atómica- contenida en una fuente, generándose en sus inmediaciones una onda de presión.

### 1.1 Tipos de explosiones

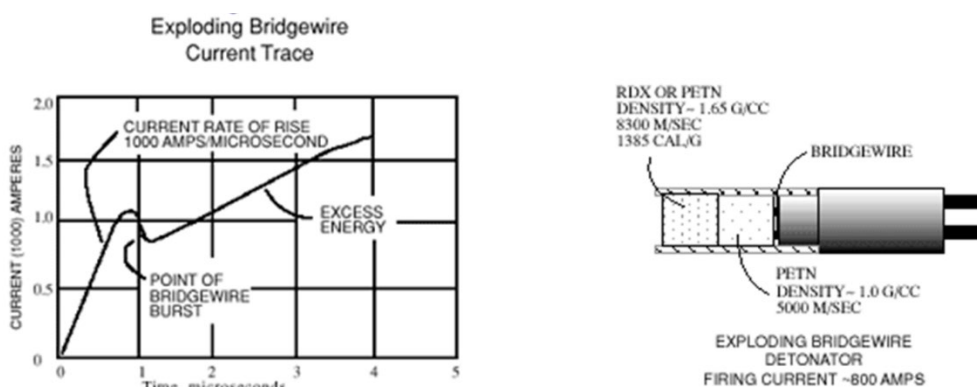
En función de la fuente de liberación de energía se pueden distinguir:

Explosiones Mecánicas: debidas, por ejemplo, a la liberación súbita de la energía interna de un gas.

Muestra de éstas son las BLEVE (boiling liquid expanding vapor explosion). Un recipiente que contiene gas licuado a la presión de vapor; si se produce la ruptura del recipiente, el líquido de su interior entra en ebullición rápidamente. La transformación masiva a fase gaseosa provoca la explosión del depósito. Si el gas es combustible puede además iniciarse una explosión química.

Explosiones Eléctricas: en este caso la fuente es una corriente eléctrica.

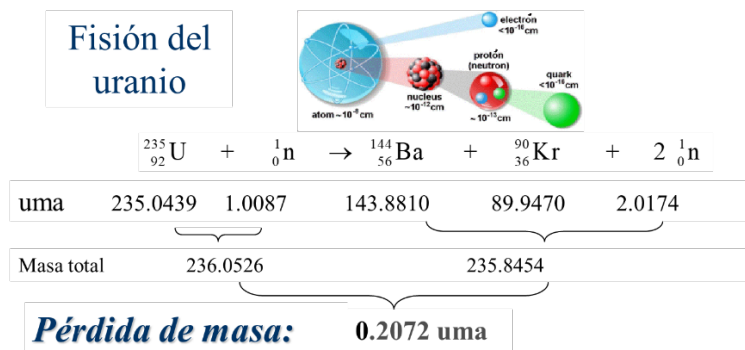
Como ejemplo se tiene el calentamiento brusco del puente de un detonador EBW; la rápida descarga de una corriente de alta intensidad sobre una resistencia de un material denso – oro- hace que este se sublime, explotando violentamente e iniciando una carga de un explosivo secundario.



**Curva de descarga de corriente sobre el puente y esquema de un detonador EBW**

Explosiones Nucleares: debidas a la liberación de la energía de enlace de los nucleones que forman el núcleo del átomo (reacciones nucleares). Los nucleones del átomo se reorganizan formando elementos más estables.

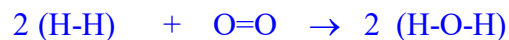
Ejemplos son las reacciones de fisión o fusión en las que la energía proviene de la pérdida de masa de los productos con respecto a la de los reactivos y su conversión en energía de acuerdo con el principio de equivalencia de Einstein. Como ejemplo tienen la siguiente reacción de fisión del uranio con número másico ( $n^\circ$  de protones + neutrones) 235.



Una posible reacción de fisión de uranio 235. Dado que  $1\text{ uma} = 1.6605 \times 10^{-27}\text{ kg}$ , la pérdida de masa resulta ser de  $3.4406 \times 10^{-28}\text{ kg}$ . Según el principio de equivalencia de masa y energía de Einstein la liberación de energía es igual a:  $3.4406 \times 10^{-28}\text{ kg} \times (2.998 \times 10^8\text{ m/s})^2 = 3.092 \times 10^{-11}\text{ J}$  por cada átomo de U

Explosiones Químicas: debidas a la liberación de la energía del enlace químico entre los átomos que forman la materia (reacciones químicas exotérmicas). Los átomos de las moléculas reaccionantes se reorganizan produciéndose otras más estables, con menor energía libre.

Por ejemplo, en la reacción de una mezcla de hidrógeno y oxígeno habrá liberación de energía si en la formación de los enlaces O-H del agua se produce más energía que la necesaria para romper los enlaces H-H y O=O. Y, efectivamente, la hay con un saldo neto de 242 kJ por cada mol de agua formada.



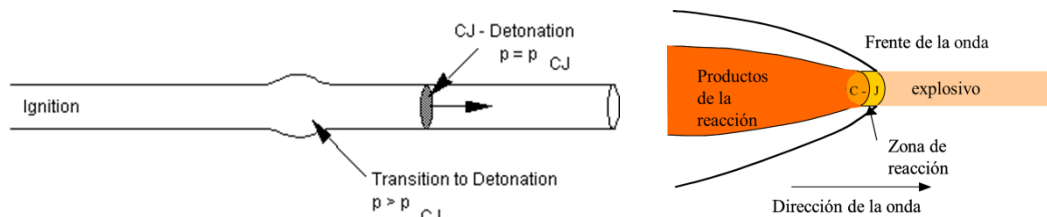
Reacción de oxidación completa del hidrógeno con oxígeno para formar agua. El valor medio de la energía liberada por átomo es igual a:  $\frac{484000}{(2 \times 2 + 2) \times N_A} = 1.34 \times 10^{-19}\text{ J}$ , doscientos millones de veces menor que la liberada en la reacción de fisión del uranio ( $N_A$  representa el nº de Avogadro:  $6.022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ )

## 2. Explosiones químicas: detonación y deflagración

El fenómeno de la detonación se reconoció a finales del siglo XIX (Mallard, Le Chatelier, Berthelot, Vieille...), cuando en el estudio de la propagación de llamas en mezclas gaseosas combustibles se observó dos regímenes de reacción bien distintos según fuese el modo de iniciación:

- Si se calentaba localmente la mezcla con una chispa se obtenía una velocidad de propagación de la llama del orden de unidades a decenas de m/s (deflagración)
- Si se utilizaba una pequeña carga explosiva se generaba rápidamente una onda de choque con una velocidad de propagación de 2-3 km/s (detonación)

Incluso en determinadas condiciones la combustión lenta inicial degeneraba en una onda de choque de forma espontánea, cuyo inicio quedaba marcado en el tubo que contenía la mezcla explosiva.



(izda.) Tránsito deflagración-detonación (TDD) y (dcha.) esquema de la detonación. La superficie C-J indica dónde se ha completado la reacción

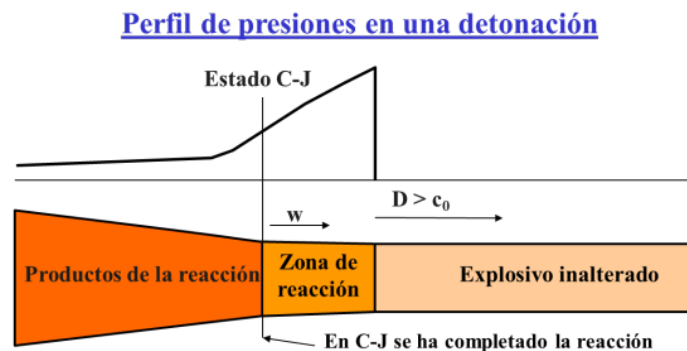
Shuster (1893) sugirió que la detonación era sostenida por una onda de choque que avanza por el explosivo, seguida por una zona de reacción química exotérmica que a su vez sostiene la onda de choque. Posteriormente, Chapman (1899) y Jouguet (1905), basándose en las ideas de Shuster, desarrollaron la teoría hidrodinámica de la detonación estacionaria unidimensional.

Así pues, la reacción de combustión podía manifestarse bajo dos regímenes diferentes: detonación y deflagración, caracterizados por la velocidad de propagación de la reacción, superior o inferior a la velocidad del sonido en el medio reaccionante, respectivamente.

El fenómeno de la **detonación** consiste en la propagación de una reacción química exotérmica tan rápida que:

- Genera una onda de choque en el propio medio reaccionante (onda de detonación) provocando esta a su vez la reacción química
- Emite gases a alta temperatura en un periodo de tiempo muy breve produciendo una elevada presión contra el medio circundante

La liberación súbita de la energía genera la onda de choque que a su vez provoca la reacción química al comprimir y calentar a los reactivos.



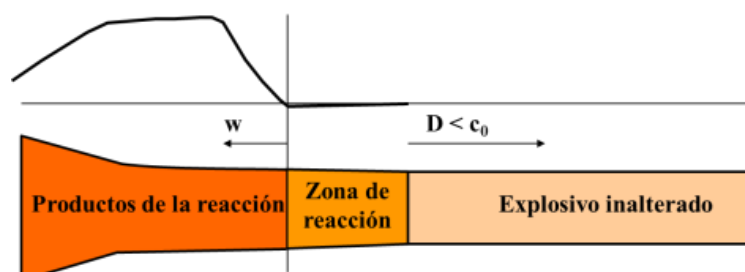
En la figura,  $D$  representa la velocidad de propagación de la reacción en el explosivo,  $c_0$  la del sonido en el explosivo y  $w$  es la velocidad inicial de los productos. Observe la discontinuidad en el perfil

En una **deflagración** la velocidad de propagación de la combustión es inferior a la velocidad del sonido del medio por el que se propaga, siendo el mecanismo de propagación la difusión de calor y materia en la zona del frente. No hay formación de onda de choque ni, por tanto, discontinuidad de las variables termodinámicas (presión, temperatura, densidad y volumen específico). La velocidad de propagación va a ser bastante dependiente de la presión, bien sea externa o la originada por el confinamiento que retrasa el escape de los gases de la reacción. Además, la sustancia deflagrante suele contener el oxígeno necesario para la oxidación no requiriendo el aporte de  $O_2$  del aire.

*Nota: en el uso cotidiano se emplea el término deflagración cuando, dada la rapidez de la combustión, la velocidad de producción de gases es tal que origina una explosión o*

sobrepresión capaz de ocasionar daños en su entorno. El término combustión se refiere entonces a una combustión tan lenta que no ocurre el fenómeno de explosión.

### Perfil de presiones en una deflagración



En la deflagración  $D$  y  $w$  tienen sentidos contrarios y no hay discontinuidad

Tanto en la detonación como en la deflagración se da la condición de espontaneidad: energía libre de Gibbs negativa, al producirse en ambos casos reacciones exotérmicas con producción de gases; pero se trata de fenómenos diferentes cuyas principales características distintivas se resumen en el siguiente cuadro.

DETONACIÓN	DEFLAGRACIÓN
La zona de reacción se desplaza por medio de la onda de choque a través de la cual la densidad, temperatura y presión del medio sufre una discontinuidad	La zona de reacción se desplaza por conductividad térmica con una variación continua de la densidad, temperatura y presión del medio reaccionante
La velocidad de propagación de la reacción es mayor que la velocidad del sonido en el medio reaccionante	La velocidad de propagación de la reacción es menor que la velocidad del sonido en el medio reaccionante
El sentido de la velocidad inicial de los productos de la reacción es el mismo que el de la propagación de la reacción (compresión)	El sentido de la velocidad inicial de los productos de la reacción es el contrario al de la propagación de la reacción (expansión)
Escala de la velocidad de propagación: km/s	*Escala de la velocidad de propagación: m/s
Escala de la presión: >GPa (explosivos sólidos)	Escala de la presión: <MPa
* En mezclas gaseosas, en la etapa previa al tránsito a detonación, puede alcanzar del orden del km/s	

### **Algunas características diferenciadoras de los fenómenos de detonación y deflagración**

Se presentan a continuación algunos órdenes de magnitud característicos del fenómeno de la detonación:

- Energía liberada (calor de explosión) del orden de (0.5–1.5) Mcal/kg
- Velocidad de detonación del orden de (2-9) km/s
- Presiones del orden de unidades a decenas de GPa
- Temperaturas de explosión de (2000-5000) K
- Volumen de gases en condiciones normales del orden de (600-1200) l/kg
- Potencias del orden de varios de GW/cm<sup>2</sup>

Note que no es tan singular la cantidad de energía generada como la rapidez con que se libera la misma (la potencia), que se traduce en unas presiones formidables.

### 3.Explosivos-Materiales Energéticos

---

En un sentido genérico explosivo es toda sustancia o dispositivo capaz de producir una explosión; ahora bien, conviene especificar a qué se refiere dicho término en el marco de la materia abordada.

#### 3.1 Definición, clasificaciones, composición y productos de reacción.

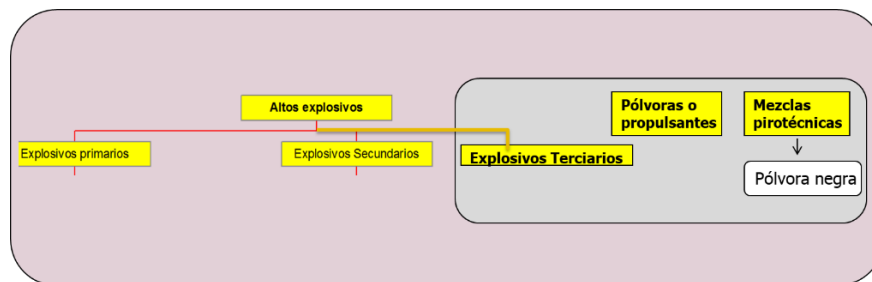
En este contexto, la acepción genérica del término explosivo hace referencia a *“aquellas sustancias o mezclas de ellas que pueden producir una explosión química”*. Aun así, en los epígrafes y temas posteriores se utilizará, las más de las veces, el término explosivo haciendo referencia a aquellas sustancias utilizadas para fragmentar la roca en las voladuras, esto es, las que detonan.

Se denominan altos explosivos o explosivos rompedores a aquellas sustancias o mezclas de sustancias cuyo régimen de descomposición - el esperado en su uso- es el de detonación mientras que se denominan como pólvoras (sentido coloquial), propulsantes o propelentes a aquellas otras cuyo régimen es el de deflagración o combustión lenta.

Dichas acepciones reflejan fundamentalmente el uso de cada sustancia o mezcla explosiva pues muchos de los propulsantes pueden detonar del mismo modo que los altos explosivos pueden deflagrar – y, por ejemplo, posteriormente pasar al régimen de detonación-; y ambos, propulsantes y explosivos, pueden, simplemente, arder a presión atmosférica. Esto va a depender, además de su composición y estado, del modo de iniciación y del confinamiento de la sustancia reaccionante.

Tanto los altos explosivos como los propulsantes quedan englobados en lo se denominan **materiales energéticos**: aquellos materiales que pueden liberar rápidamente una cantidad importante de energía por reacción química, y que incluye también a las mezclas pirotécnicas.



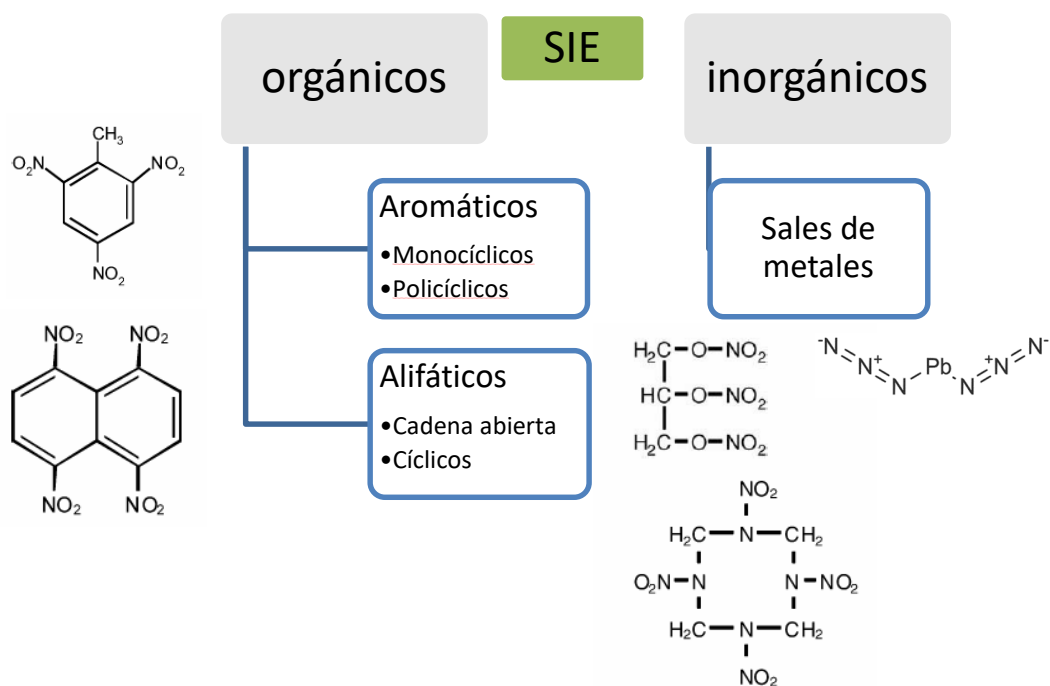


### Clasificación de los materiales energéticos

En el contexto de voladuras el término explosivo suele hacer referencia a los altos explosivos

Dentro de los materiales energéticos cabe hacer una distinción entre las **sustancias intrínsecamente explosivas (SIE)**: aquellas en las que la propia molécula de constitución contiene los elementos necesarios para que pueda producirse la reacción química, y el resto: **mezclas de oxidantes y combustibles** que pueden contener o no SIE.

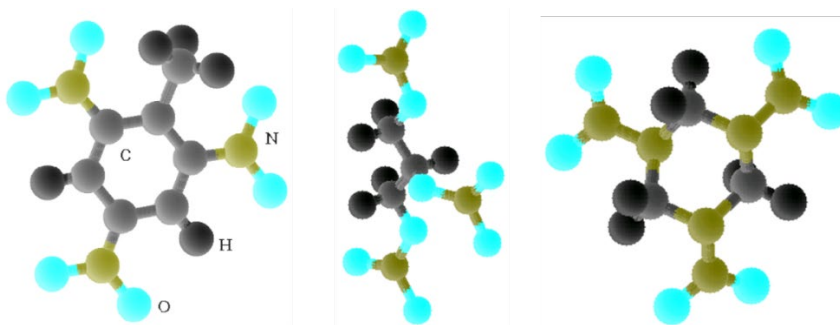
Las sustancias intrínsecamente explosivas pueden clasificarse por su composición y estructura según la figura adjunta.



### Clasificación de las SIE por su estructura

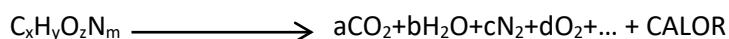
Las moléculas de las SIE contienen algún grupo funcional que les otorga el carácter explosivo, llamado grupo explosóforo:  $-N_3$  (Azida),  $-NO_2$  (Nitro),  $-ONO_2$  (Nitrato) u otros como clorato, perclorato, fulmínico... ( $-OClO_2$ ,  $-OClO_3$ ,  $-N=C-O-$ ).

La fórmula molecular de las SIE es, *en la mayoría de las ocasiones*, del tipo  $C_xH_yO_zN_m$ . La trilita (TNT), la nitroglicerina (NG) o el hexógeno (RDX) son algunos ejemplos.



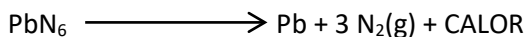
**Moléculas de TNT, NG y RDX. La distancia entre los elementos combustibles, C y H, y el oxidante, O, es tan sólo de unos angstroms**

Los átomos que actuarán como combustible (carbono e hidrógeno) se encuentran espacialmente muy cercanos al oxígeno lo que contribuye a la rapidez de la reacción de oxidación y de la propagación de la misma.



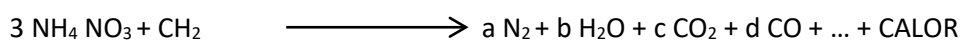
Los principales productos de la reacción son:  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $C$ ,  $NO_x$ ...

Aunque en la inmensa mayoría de las SIE se produce la oxidación por medio del oxígeno, esto no es así siempre. Por ejemplo, la descomposición de la azida de plomo (SIE):

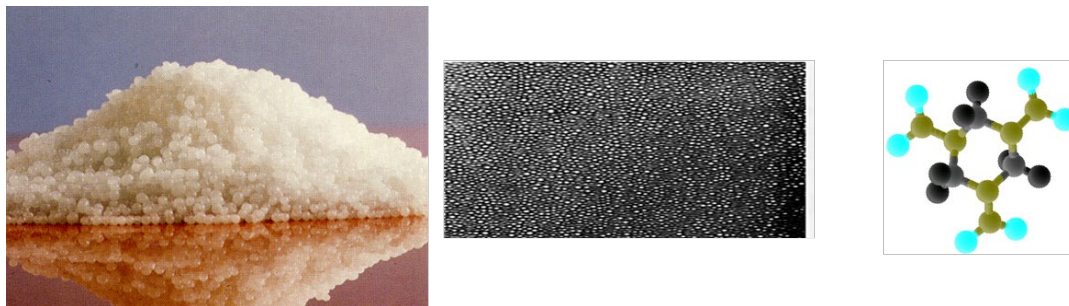


...libera la energía proveniente de su entalpía de formación.

En el caso de los explosivos formados por mezclas íntimas de combustibles y oxidantes, la reacción también es de oxidación-reducción. Por ejemplo, para el anfo:



Aun no habiendo, en las mezclas, un contacto tan íntimo como en las SIE, la velocidad de detonación sigue siendo formidable debido al mecanismo de activación y generación de puntos calientes que se expondrá en un epígrafe posterior.



Escala de tamaños: diámetro de un prill de anfo:  $10^{-3}$  m, de una gota de la solución oxidante de una emulsión explosiva:  $10^{-6}$  m, y de una molécula explosiva:  $10^{-9}$  m

También las reacciones de las mezclas pirotécnicas son del tipo *redox*. Por ejemplo, las reacciones de las termitas empleadas en soldadura:

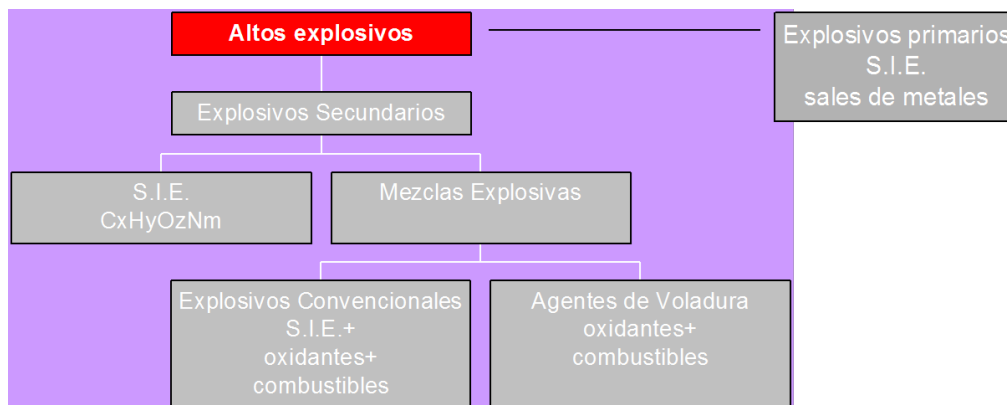


Todas estas reacciones - independientemente de que el régimen de descomposición sea una deflagración o una detonación- son reacciones de oxidación-reducción. Los átomos de los reactivos se reorganizan para formar moléculas más estables habiendo transferencia de electrones entre los elementos constituyentes (varía, pues, su estado de oxidación).

Dentro de los altos explosivos caben distinguir, por diferente sensibilidad y uso, entre los explosivos **primarios** y los secundarios. Los primeros suelen ser SIE inorgánicas, que, en términos generales, son más sensibles a estímulos subsónicos que los secundarios. Se utilizan en cantidades muy pequeñas como carga **iniciadora** de un explosivo secundario. Entre los explosivos **secundarios** se distinguen entre aquellos que son **SIE** y aquellos que son mezclas explosivas. Los primeros participan en la composición de algunos **accesorios de voladura** (cordón detonante, detonadores y multiplicadores) y de algunas **mezclas explosivas**.

Estas últimas son las que propiamente se emplean para **fragmentar la roca** una vez introducidas en los barrenos, previamente perforados en el macizo, e iniciadas con algún

accesorio de voladura. Dentro de las mezclas explosivas se tienen los **explosivos convencionales** y los agentes de voladura. Los convencionales **llevan en su composición alguna SIE** mientras que los **agentes de voladura** son **mezclas, dispersiones o emulsiones de unas sustancias oxidantes y otras combustibles**. Los agentes de voladura son bastante más insensibles que las anteriores familias.



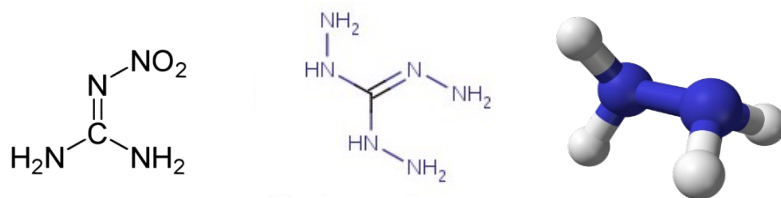
**Clasificación de los altos explosivos**

Los altos explosivos incluyen también los explosivos terciarios que son sustancias extremadamente difíciles de hacerlas detonar como, por ejemplo, el mono-trinitrotolueno o el nitrato amónico. Su sensibilidad puede aumentar con la presencia de impurezas o por el aporte de algún combustible (caso del nitrato amónico).

En cuanto a los propulsores, ya se ha indicado que son materiales energéticos cuyo régimen de descomposición es el de deflagración, de uso como propulsores o propelentes de cohetes o proyectiles. Hay una gran variedad de subfamilias siendo las principales:

- Pólvoras sin humo
  - Simple base: nitrocelulosa + aditivos
  - Doble base: + nitroglicerina
  - Triple base: + nitroguanidina
- Pólvoras de Baja Vulnerabilidad (LOVA)
  - RDX, HMX o TAGN (triamino guanidina) micronizados y embebidos en un polímero
- Propulsores compuestos (compositas)
  - Dispersiones de componentes oxidantes (perclorato amónico) y reductores (aluminio) con la granulometría apropiada, en una matriz polimérica (polibutadieno, poliuretano, etc.) que a su vez actúa como reductor

- Propulsantes líquidos
  - Monopropelente (peróxido de hidrógeno, hidrazina)
  - Bicomponente ( $H_2 + O_2$ )



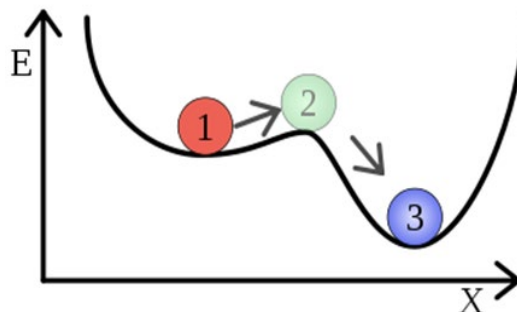
**Moléculas de nitroguanidina, triamino guanidina e hidrazina**

Finalmente, las mezclas pirotécnicas son mezclas íntimas de sustancias oxidantes y combustibles que reaccionan exotérmicamente originando una cantidad importante de productos sólidos y/o líquidos. Sus usos son variados: pastas de retardo, fuegos artificiales, señalización, soldadura, iluminación..., así como su constitución: cloratos, nitratos, óxidos, metales, combustibles orgánicos... que dependerá del efecto deseado (retardo, sonoros, luminosos, térmico, fumígenos, iluminantes...).

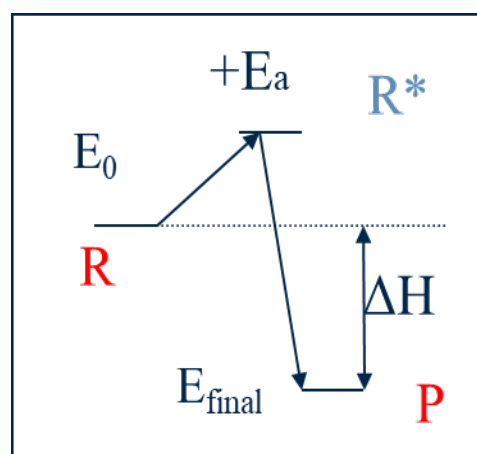
Algunas mezclas están incorporadas en algunos de los componentes de los accesorios de voladura (cerilla iniciadora y pasta de retardo de los detonadores, en el núcleo de la mecha lenta o en el cordón de ignición). También se emplea, en la minería de la roca ornamental, la pólvora negra (una mezcla ternaria de nitrato potásico, azufre y carbón vegetal) como explosivo, por su efecto de empuje sobre material frente al gran poder rompedor que manifiestan los altos explosivos. Otro ejemplo es la ya mencionada reacción termita del óxido cúprico con aluminio, utilizada alguna vez en pequeñas voladuras (v.g. taqueo, pequeños bancos). Los gases producidos se condensan rápidamente en sólidos y líquidos por lo que las proyecciones del material fragmentado son menores que si se utiliza un alto explosivo dado que estos generan una gran cantidad de gases.

## 4. Esquema de descomposición térmica de los explosivos

A pesar de su aparente estabilidad en las condiciones habituales de trabajo, los explosivos son sustancias cuyas moléculas están en un estado de equilibrio metaestable o localmente estable (1) -mínimo local de energía  $E_0$ -, de tal suerte que el aporte de una cierta cantidad de energía permite que los elementos alcancen un estado de estabilidad mayor (3), tras la reacción química, formando nuevas moléculas (en la figura de la derecha, X representa la coordenada de la reacción: su progreso).

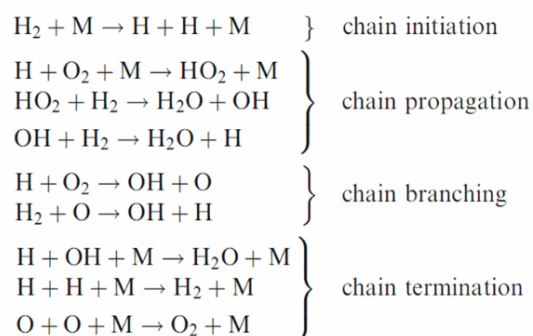


Se denomina energía de activación a la energía mínima necesaria para que las moléculas puedan alcanzar el Estado de Transición ( $+E_a$ ) o estado de mínima energía potencial necesaria para que sea posible el inicio de la reacción entre las moléculas. O

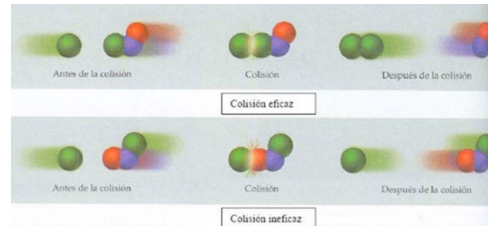
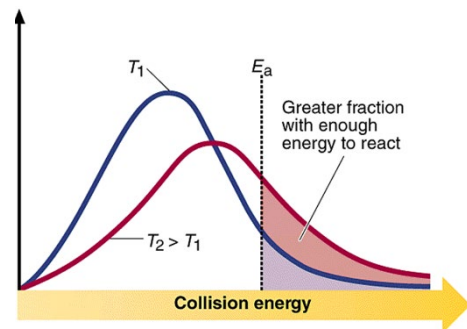


sea, la barrera de energía potencial requerida para romper los enlaces necesarios que den lugar al comienzo de la reacción, generándose el denominado complejo activado  $R^*$ .

El complejo activado hace referencia al conjunto de estructuras intermedias que persisten durante la formación y rotura de los enlaces químicos que se producen durante la reacción y que culmina con la formación de los productos. O sea, que entre el inicio de reacción de los reactivos (R) y la formación de los productos (P) se producen decenas o centenares de reacciones elementales, algunas reversibles otras no..., que representan el complejo activado.



Si  $E_0$  representa el nivel medio de energía cinética de las moléculas, que caracterizamos con la temperatura del sistema  $T$ , algunas de ellas tendrán un valor superior a  $E_0$  y otras un valor inferior. El modelo más sencillo que representa la función de distribución de energía de las moléculas de un sistema es el de MAXWELL-BOLTZMANN. En el eje de ordenadas se representa la proporción de moléculas que tienen una determinada energía cinética (eje de abscisas). La proporción de moléculas con energía suficiente para alcanzar el estado  $+E_a$  depende de la temperatura media del sistema  $T$  (a mayor temperatura mayor proporción).



Algunas de las moléculas que alcanzan dicho estado chocarán con la orientación adecuada y reaccionarán. La velocidad de la reacción ( $K$ ) se puede modelar con la ecuación de Arrhenius que, en su versión más sencilla y con cinética de orden cero, es la siguiente:

$$K = -\frac{d\lambda}{dt} = Ze^{-E_a/RT}$$

En donde  $\lambda$  es la fracción del explosivo sin reaccionar (irá desde 1 hasta 0);  $Z$ , el factor pre-exponencial ( $s^{-1}$ ), es indicativa de la velocidad de choques efectivos; y el factor exponencial es indicativo de la proporción de moléculas que alcanzan el estado  $+E_a$ .

Por ejemplo, para la pentrita  $Z = 4.05565 \times 10^{16}s^{-1}$  y  $E_a = 174 \text{ kJ/mol}$ . Se va a calcular la proporción de explosivo que habrá reaccionado al cabo de un año suponiendo cinética de orden cero y que el calor liberado por las moléculas reaccionantes se disipa a través de la superficie del explosivo manteniéndose su temperatura constante e igual a 298K.

Sabiendo que:  $R = 8.314 \text{ J / (mol K)}$ , sin más que introducir los valores correspondientes en la ecuación de Arrhenius se tiene:

$K = 1.28 \times 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ , y dado que un año contiene  $3.1536 \times 10^7 \text{ s}$ , integrando la ecuación en  $\lambda$  se obtiene que la fracción que ha reaccionado resulta ser:  $1 - \lambda = 4.04 \times 10^{-7}$

$= 4 \times 10^{-5} \%$  de la masa explosiva. O sea, en unos 2500 años habrá reaccionado un 1%. Esto explica la estabilidad de las sustancias explosivas en las condiciones habituales de trabajo.



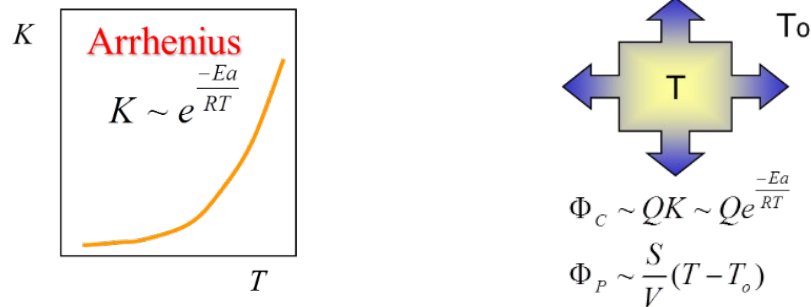
Para que la reacción exotérmica se propague debe haber una cierta concentración de las sustancias reaccionantes, deben estar en íntimo contacto y debe haber también una buena transferencia de la energía liberada al resto de moléculas reaccionantes. Mas el carácter exotérmico de una reacción no garantiza que ocurra el fenómeno de explosión. Por ejemplo, la combustión de pellets es una reacción de oxidación exotérmica que se propaga con relativa lentitud aun cumpliendo todas las condiciones anteriormente expuestas.

Así pues, concentración, contacto íntimo entre moléculas reaccionantes y exotermicidad de la reacción son condiciones necesarias, pero no suficientes, para que ocurra el fenómeno de la explosión. Para que la reacción química desemboque en una explosión es requisito adicional que aquella se acelere alcanzando una alta velocidad de producción de gases. El modelo de explosión térmica de Semenov, que se mostrará a continuación, expone las condiciones en las que es posible que ocurra el fenómeno de explosión.



## 5. Modelo de explosión térmica de Semenov

De acuerdo con Semenov, la energía (Q) liberada en la reacción, actúa como catalizador de la misma al elevar la T de la masa explosiva, dado que la velocidad de reacción (K) se incrementa fuertemente con aquella:



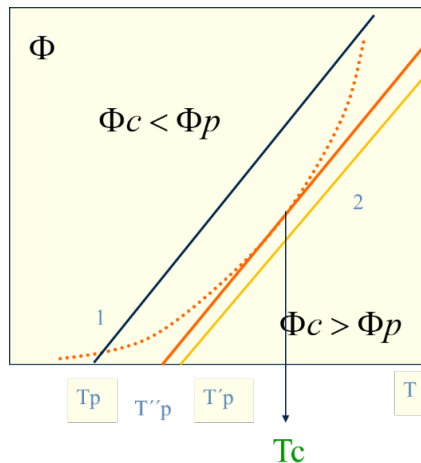
Esquema ilustrativo de los modelos de flujo de calor utilizados por Semenov

Para establecer el criterio de cuándo se producirá la explosión, Semenov introdujo el balance entre el flujo de calor generado por la reacción ( $\Phi_c$ , exponencial en T) y el flujo de pérdidas de calor ( $\Phi_p$ , lineal en T) en la frontera del explosivo, de acuerdo con los modelos:

$$\Phi_c = Q\rho Z e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \Phi_p = k \frac{S}{V} (T - T_p)$$

En donde, Q es el calor de reacción (J/kg),  $\rho$  es la densidad (kg/m<sup>3</sup>), S es la superficie (m<sup>2</sup>), V el volumen (m<sup>3</sup>), k el coeficiente de transmisión de calor, W / (m<sup>2</sup> K) y  $T_p$  es la temperatura externa.

*Si el flujo de calor generado por la reacción es mayor que el flujo de pérdidas por la frontera, aumentará la energía interna del sistema y, por tanto, su temperatura acelerándose la reacción*



**Gráfico ilustrativo de los posibles resultados del modelo convectivo de Semenov**

En la figura se observa que la recta de pérdidas de la izquierda (1) origina una temperatura de equilibrio estable definida por el punto de su intersección inferior con la curva que representa el flujo de producción de calor (línea discontinua). La recta de pérdidas de la derecha (2), en cambio, está siempre por debajo de la curva de producción de calor por lo que la propagación de la reacción se acelerará.

Del gráfico también se deduce que para cada sustancia explosiva, con una determinada forma y tamaño (fíjese en el término correspondiente a la superficie específica  $s/v$  en el flujo de pérdidas), existe una temperatura crítica ( $T_c$ ) – la llamada temperatura de auto-ignición o de auto-inflamación que corresponde al punto de tangencia entre los modelos de flujos de calor del gráfico- a partir de la cual se producirá una aceleración de la descomposición del explosivo que en su caso podría desembocar en una detonación. Note que el equilibrio en ese punto es inestable.

Concentración y contacto íntimo entre las moléculas reaccionantes son factores que favorecen la producción de energía y, por tanto, la posibilidad de producirse una explosión. Esta posibilidad también se favorece cuando se tiene almacenadas grandes cantidades de graneles de sustancias explosivas ya que disminuye la pendiente de pérdidas – disminuye la relación  $s/v$ -. De hecho, una regla fundamental en la destrucción de los explosivos por combustión, aunque se realice en lotes con cantidades muy moderadas, es no apilarlos nunca –los cartuchos deben estar dispersos en la cama de fuego o en el caso cordón

detonante, este debe cortarse en tiras; no se quema el carrete dado que podría iniciarse por el auto-confinamiento producido-

De lo expuesto se infiere que un calentamiento local del explosivo (por fricción, choque o calor, por ejemplo) al ocasionar un incremento de la velocidad de la reacción en las inmediaciones, puede producir la descomposición global del explosivo por la acción autocatalítica descrita. Los restos de explosivo que pueden quedar tras la voladura en la pila entre las piedras o, incluso, en los fondos de barreno pueden causar accidentes, en el primer caso, durante la carga al ser pellizcados por la pala o ser golpeados entre las piedras o, en el segundo caso, si se **re-perfora el fondo de barreno** –práctica ésta, **prohibida**-.

La temperatura crítica puede obtenerse a partir de ensayos térmicos, en los que una pequeña muestra de explosivo se somete a un calentamiento hasta que reacciona cuando se alcanza una determinada temperatura  $T_p$ . Igualando los flujos de calor y sus derivadas se tiene:

$$k \frac{S}{V} (T_c - T_p) = Q \rho Z e^{-\frac{E_a}{RT_c}} \quad k \frac{S}{V} = Q \rho \frac{E_a}{RT_c^2} Z e^{-\frac{E_a}{RT_c}}$$

Dividiendo la primera expresión entre la segunda:

$$(T_c - T_p) = \frac{RT_c^2}{E_a}$$

Expresión cuadrática que de forma aproximada se puede resolver:  $(T_c - T_p) \approx \frac{RT_p^2}{E_a}$

Por ejemplo, la pentrita reacciona cuando se alcanzan 196°C ( $T_p = 469K$ ), y resolviendo la ecuación anterior se tiene  $T_c = 206.5^\circ C$  (479.5K).

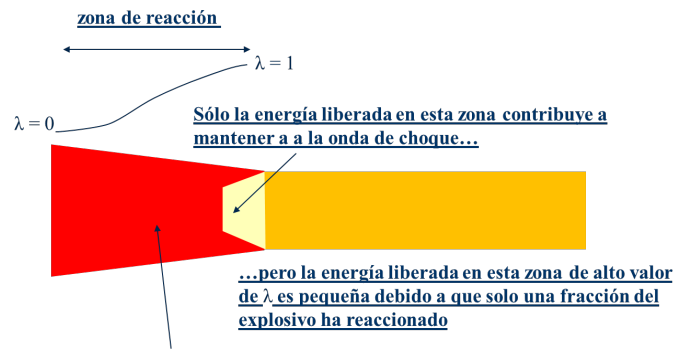
## 6. Mecanismo de propagación de la detonación

---

Ya se indicó anteriormente que en una detonación la onda de choque produce que el explosivo reaccione lo suficientemente rápido como para que la energía química que libera, también muy rápidamente, mantenga la onda de choque estacionaria. La onda de choque provoca el calentamiento del explosivo al comprimirlo, y si el incremento de temperatura alcanzado es lo suficientemente elevado como para iniciar y propagar la reacción rápidamente liberando, a su vez, inmediatamente la energía química, dicha energía mantendrá a la onda la detonación.

La mayoría de las SIE tienen un calor de detonación (Q) y una presión de detonación (P) muy elevadas por lo que el paso de la onda de choque provoca un fuerte incremento de la temperatura. Además, tienen una elevada velocidad de reacción (K). Estas circunstancias podrían explicar la propagación de la detonación considerando que la onda de choque produce un fuerte calentamiento aproximadamente **homogéneo** de la masa explosiva tras su paso. Mas en el caso de los explosivos industriales esto no es así.

En efecto, estos últimos tienen una P y una Q menor que la de las SIE, por lo que el **incremento medio de temperatura** que se produce, tras el paso de la onda, es considerablemente menor. Además, su cinético-química es relativamente lenta por lo que la relativa lentitud con que se liberaría la energía de la reacción no haría posible mantener estable el régimen de detonación bajo la hipótesis de calentamiento homogéneo. Adicionalmente habría que considerar las pérdidas de presión y temperatura que ocasionaría la expansión de los gases al progresar la reacción lentamente. Estas pérdidas de energía, que serían muy importantes si la reacción no progresa con la suficiente rapidez, repercutirían, de nuevo, en una disminución de la velocidad de la reacción.

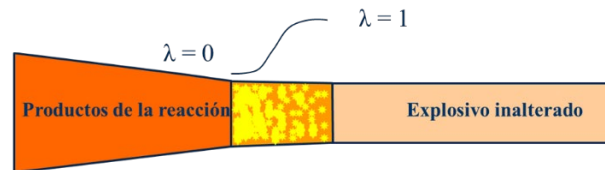
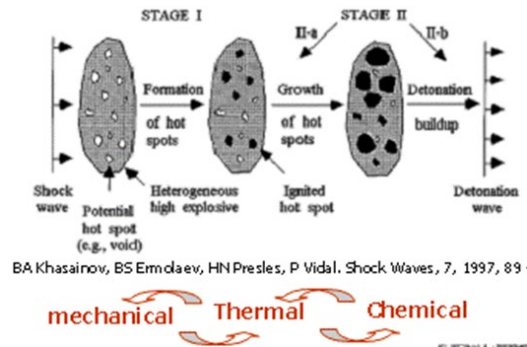


**Caso de que la reacción progrese lentamente. La P y T han disminuido por la expansión de los gases y la energía liberada en la zona roja no contribuye ("alcanza") a la onda de detonación ( $D - W > C$ ). La zona roja entre los gases en expansión y la zona amarilla adyacente al frente, indica el alcance de las rarefacciones**

Note, que cuanto menor es el diámetro de la carga explosiva, los efectos de los bordes se hacen sentir más acusadamente sobre el frente, ya que las ondas de rarefacción (de caída de presión) alcanzan a una mayor proporción de aquel (imagine el caso contrario: en una carga con un diámetro infinito el efecto de las pérdidas laterales de energía por la rarefacción que causa la expansión de los gases sería despreciable frente al total de energía liberada). El diámetro de la carga por debajo del cual la detonación es incapaz de progresar dado que, debido a las pérdidas laterales, no se libera suficiente energía lo suficientemente rápido como para sostener la detonación se denomina como **diámetro crítico**. Por ejemplo, el diámetro crítico del anfo es de unos 50 mm (algo menor cuando está confinado en un barreno).

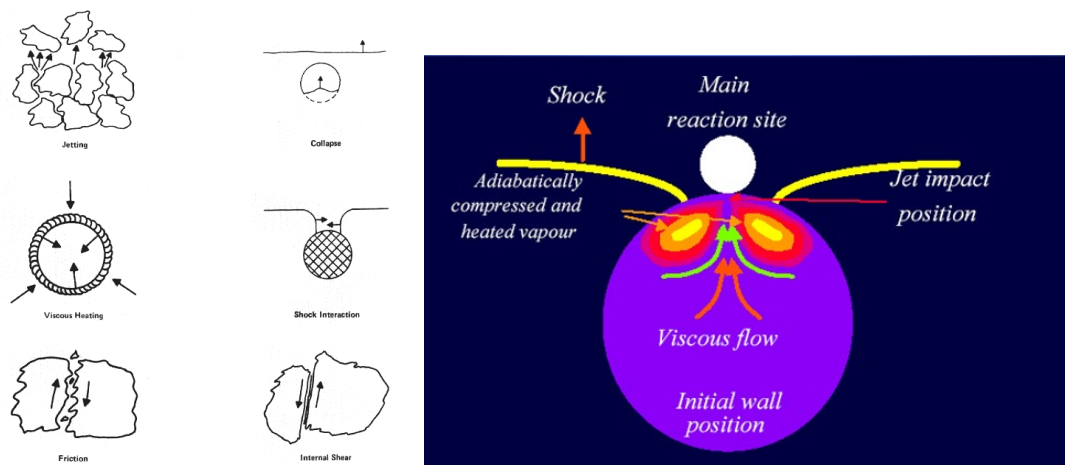
Retornando al mecanismo de propagación de la detonación, hoy en día se explica mediante **la teoría de los puntos calientes (hot spots)** de Bowden y Yoffe **tanto para las SIE como para los explosivos industriales**.

Según esta teoría, la descomposición se propaga a partir de pequeños centros de reacción (tamaño de micrómetro a decena de micrómetros) que alcanzan grandes temperaturas (600K-1000K). Estos centros de reacción se *activan* o surgen en la masa explosiva con el paso de la onda de choque, propagándose la reacción química muy rápidamente en sus inmediaciones, lo que provoca a su vez, por la súbita liberación de la energía, el nacimiento y la activación de otros nuevos.



**El paso de la onda de choque activa hot spots en donde se alcanzan grandes temperaturas liberándose la energía muy rápidamente lo que genera y activa nuevos hot spots**

Son varios los mecanismos que producen puntos calientes: aceleración e impacto a alta velocidad de material inter-granular, deformación plástica de superficies puntiagudas que impactan, interacción de ondas de choque en material denso y duro, fricción entre cristales, concentración de cortantes y, en general, aquellos fenómenos irreversibles ocurridos o activados por el paso de la onda y que generan gran disipación de calor produciendo una elevación local de la temperatura muy por encima de la temperatura media. Actualmente se acepta que estos mecanismos también rigen la propagación de la detonación en los explosivos militares (SIE).



**Mecanismos de activación de los puntos calientes. A la derecha compresión de burbujas de gas**

En el caso de **los explosivos industriales** son muy importantes los mecanismos que se derivan por la inclusión en la masa explosiva de **pequeñas burbujas de aire o de gas** (bien mediante la adición de micro-perlitas huecas de vidrio o plástico, bien sin ocluir). Los mecanismos de activación en este caso son el calentamiento adiabático de las burbujas por la compresión súbita más el producido por flujo viscoso, y por el choque violento de material derivado del efecto Munroe (la zona de entrada de la onda de choque en la burbuja adquiere una velocidad másica del orden del km/s que impacta con el material del otro extremo de la burbuja).

La teoría de los puntos calientes influyó en el desarrollo de los explosivos industriales de baja sensibilidad no deseada (v.g. hidrogeles y emulsiones): la sensibilización de estos explosivos se realiza incorporando micro-burbujas de gas o aire, micro-esferas de plástico o vidrio, y/o diminutas partículas de aluminio (hidrogeles) que actuarán como puntos calientes. También, en las gomas se incorporan burbujas de aire durante el amasado de la pasta, y en los ANFOS el aire se encuentra ocluido en los poros del nitrato amónico.

El tamaño de los puntos no debe ser muy grande (no se alcanzarían temperaturas requeridas para la rápida descomposición), ni muy pequeño pues la energía disipada en los alrededores no sería suficiente para propagar la explosión. Por otra parte, cuanto mayor es la presión de la onda de detonación mayor número de centros de reacción activados: se activan o incorporan otros nuevos de mayor tamaño, así como otros de menor tamaño al alcanzar mayor energía (caso de los explosivos militares –SIE).

La teoría de los puntos calientes permite explicar algunos fenómenos, aparentemente contradictorios, que se observan experimentalmente. Por ejemplo, en las SIE el diámetro crítico disminuye con el aumento de densidad. Estos explosivos tienen una energía y presión de detonación muy elevada, son poco dependientes de la activación de hot spots vía micro-burbujas, y un aumento de la densidad implica una mayor energía por unidad de volumen.

En los explosivos industriales, sin embargo, el diámetro crítico decrece cuanto menor sea su densidad -dentro de ciertos límites. La propagación de estos explosivos es muy dependiente de que se puedan activar un número suficiente de hot spots vía micro-huecos, y a menor densidad mayor es el número de cavidades, micro-burbujas y poros que podrán actuar como tales.

También se observa un comportamiento diferente de los explosivos en lo referente a la relación entre su velocidad de detonación y su densidad. En las SIE la velocidad crece casi linealmente con la densidad (dado que implica mayor energía por unidad de volumen). En los explosivos industriales la velocidad, inicialmente, también crece con la densidad, pero alcanzado un cierto valor la velocidad decrece debido a la disminución de hot spots potenciales, e incluso alcanzada la llamada densidad crítica el explosivo se desensibiliza.

El fenómeno denominado “dead-pressing”, o muerte por presión, ocurre cuando explosivo es sometido a altas presiones: aumenta su densidad, desaparecen las burbujas y el explosivo se desensibiliza, pudiendo fallar la detonación -esto ocurre, lógicamente, cuando el explosivo se sensibiliza por dichas burbujas-. Por ejemplo, la densidad crítica del ANFO, a partir de la cual se desensibiliza perdiendo su aptitud a detonar, es del orden de 1.2 g/cc.

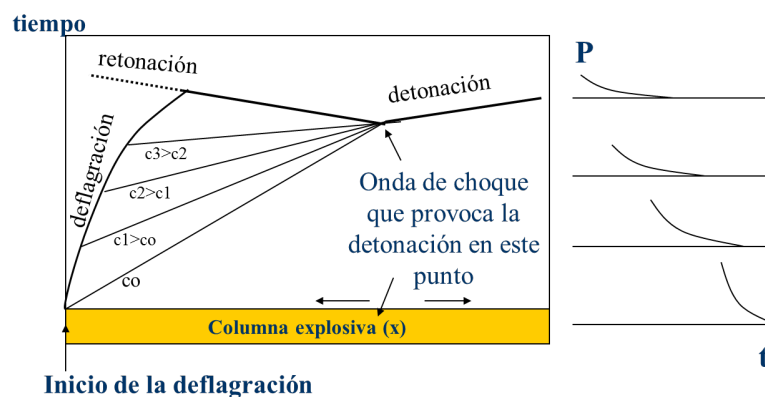
Algunos casos en los que puede alcanzarse la densidad crítica son:

- En barrenos profundos sometido a altas presiones hidrostáticas
- Si la onda de alta presión de un barreno alcanza a otro barreno cercano (por ejemplo, en caso de presencia de agua), o en barrenos muy cercanos
- En barrenos con carga desacoplada: la onda puede transmitirse a mayor velocidad por el aire que por el propio explosivo comprimiendo el explosivo antes de que llegue el frente de reacción (**efecto canal**)



## 7.Tránsito deflagración-detonación - TDD

En el estudio experimental de propagación de llamas a finales del siglo XIX se observó que en algunas condiciones se producía un salto brusco de la combustión a una detonación por delante del frente de la llama, originándose una onda de detonación y otra de retonación, esta última hacia el frente de la combustión. El tránsito de una deflagración a una detonación puede explicarse, según el modelo debajo ilustrado, por la aceleración de la llama que provocará ondas de compresión sobre el explosivo aun sin reaccionar. Estas ondas se superponen al ir propagándose cada vez por un medio ligeramente más denso. La captura de unas ondas a otras puede originar una onda de presión lo suficientemente energética como para inducir la detonación debido al calentamiento adiabático del medio explosivo..., activándose y generándose un número suficiente de puntos calientes.



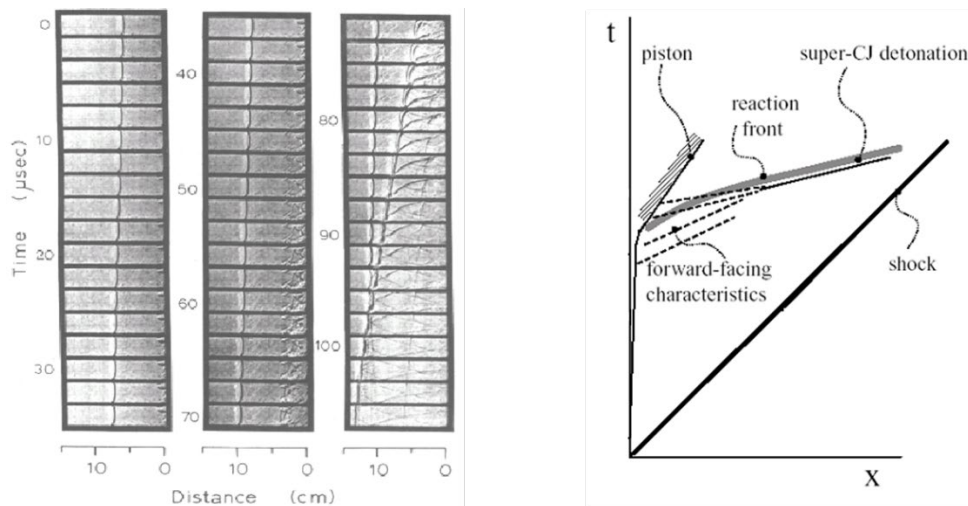
**Esquema del tránsito deflagración-detonación. La aceleración de la llama produce un tren de ondas compresivas en la columna de explosivo, superponiéndose unas con otras al viajar a mayor velocidad ( $c_i$ )**

La aceleración de la deflagración puede ser consecuencia de la rotura de los granos del explosivo: aumentará la superficie que reacciona; por aumento de la presión debido al confinamiento: dado que la velocidad de combustión aumenta con aquella, aumentará la velocidad de producción de gases; y por otra serie de mecanismos más complejos.

De este modelo se deduce el concepto de **masa crítica** por debajo de la cual no es posible el DDT o tránsito deflagración-detonación.

Las características físicas y termoquímicas del explosivo: tamaño de grano, densidad, cinético-química, velocidad de combustión, sensibilidad... además del (auto)confinamiento son factores que influirán en el tránsito. Así, menor tamaño de grano (mayor superficie específica), mayor velocidad de combustión y mayor confinamiento de la sustancia son factores que contribuirán a aumentar el flujo de producción de gases. Por otra parte, la posibilidad de que ocurra la transición también se favorecerá cuanto mayor sea la cantidad de explosivo, menor sea su relación  $s/v$  y cuanto más sensible sea a la iniciación.

Finalmente, se ilustra el fenómeno de transición de una onda de choque a una detonación (SDT) para el caso de explosivos homogéneos.

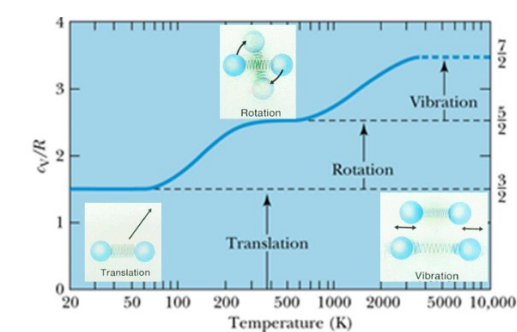


## 8. La energía de los explosivos

### 8.1 Energía interna

Todas las sustancias tienen una **energía interna**, que es la energía que poseen en virtud de la presencia, posición relativa y movimiento interno de las moléculas, átomos y demás partículas que las constituyen. Dicha energía se presenta como energía cinética y como energía potencial.

La **energía cinética**, debida al movimiento: translacional, rotacional, vibracional de las partículas, es indicativa de la temperatura media de la sustancia. Por ejemplo, en la hipótesis de sustancia ideal se supone que toda su energía interna es únicamente de origen térmico:  $E = \int C_v dT$ , en donde  $C_v$ , el calor específico de la sustancia a volumen constante:  $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v$ , es función únicamente de la temperatura  $T$ . Así, para gases ideales  $C_v$  depende de los grados de libertad excitados ( $N$ ):  $C_v = N/2 \times R$ . En la figura siguiente se muestra como ejemplo el caso del  $H_2$ :

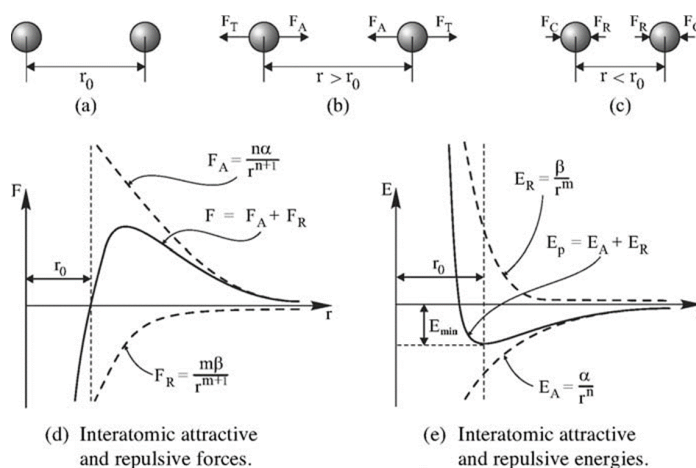


Conforme aumenta la  $T$ , aumentan los grados de excitados y el valor de  $C_v$

Otros términos relacionados con la energía/calor específico son los calores de transición de fase: el calor latente de fusión, de vaporización, de sublimación y el de cambio de estructura cristalina.

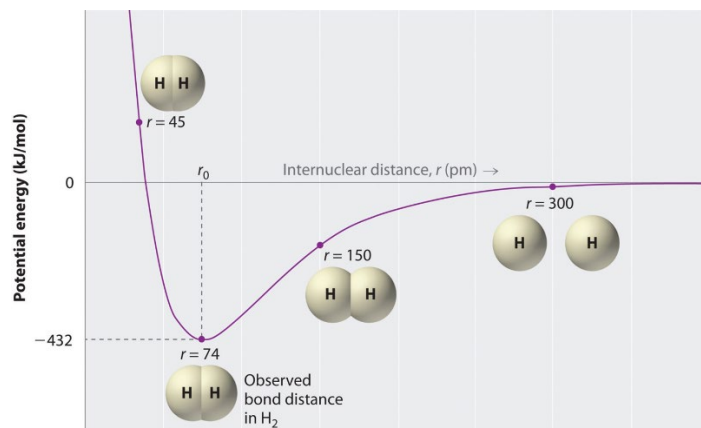
La **energía potencial** interna es debida a las fuerzas atractivas/repulsivas entre las moléculas, átomos, electrones, núcleos, nucleones... (elástica, química y atómica).

En la figura siguiente se muestra el modelo de **potencial intermolecular** de Lennard-Jones (12-6) que se emplea para caracterizar la **energía elástica** de carácter electrostático entre dos moléculas.



El potencial de Lennard-Jones ( $E_p$ ) tiene una componente atractiva y otra repulsiva que varían con la distancia ( $r$ ) entre las moléculas ( $F = -dE_p/dr$ ), con un mínimo en la posición de equilibrio ( $r_0$ )

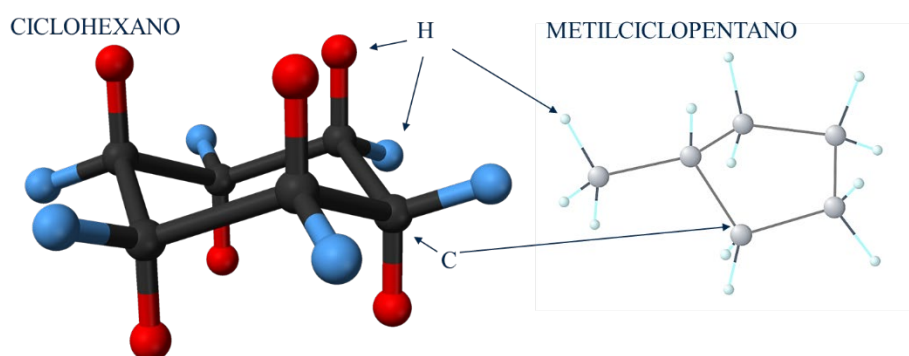
Y en la siguiente, se muestra el potencial de Morse empleado para representar la energía **potencial intramolecular** de una molécula diatómica debido a las fuerzas de **enlace químico**, que son también de carácter electrostático, pero considerablemente mayores que las intermoleculares.



**Energía potencial de enlace químico: para romper el enlace H-H se requieren 432 kJ/mol**

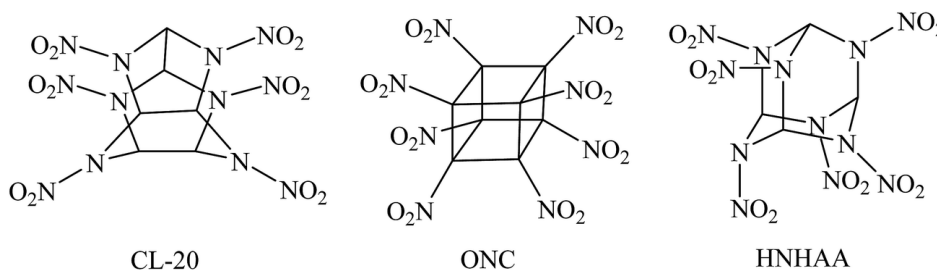
Naturalmente, para moléculas poliatómicas el modelo de interacción entre los átomos es más complicado pues las fuerzas de enlace entre cada dos átomos dependen también del resto de enlaces de la molécula.

Además, la energía de la molécula también va a depender de la **configuración geométrica de los átomos** en la misma. Por ejemplo, el ciclohexano y el metilciclopentano tienen los mismos átomos y enlaces ( $C_6H_{12}$ ), pero diferentes energías, estando ambos en el mismo estado termodinámico, debido a la diferente disposición espacial de los átomos. Esta energía se denomina **energía de tensión** (*deformación - strain*).



**La entalpía estándar de formación del metilciclopentano es mayor que la del ciclohexano debido a la diferente disposición espacial de los átomos**

La contribución de la energía de tensión en algunas moléculas explosivas con estructuras en forma de anillo (*ring*) o de jaula (*cage*) es importante.



**Algunas moléculas explosivas con alta energía de tensión debido a la configuración geométrica de los átomos**

La energía interna de un sistema en equilibrio (al igual que la entalpía o la entropía, por ejemplo) es función, únicamente, del estado termodinámico en el que se encuentre. La relación matemática que liga las funciones y/o variables termodinámicas entre sí se denomina ecuación de estado (v.g., para gases con comportamiento ideal:  $PV = nRT$ ).

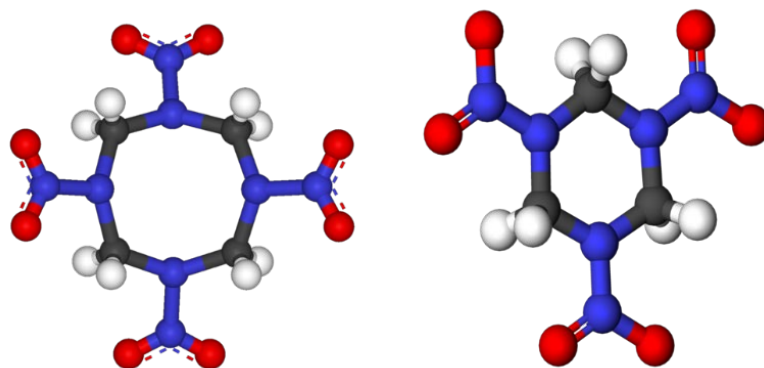
## 8.2 Energía de enlace

Ya se ha mencionado el término de energía de enlace químico y conviene precisarlo: es la energía requerida para la rotura del enlace químico entre átomos de una molécula supuesto estado gaseoso (en un estado termodinámico dado: v.g. 1 atm y 298K). Este concepto es claro y de aplicación directa para moléculas sencillas covalentes, como se vio anteriormente para el caso de la molécula del gas  $H_2$ . Habitualmente se hace referencia a ella como entalpía de enlace.

Para moléculas más complejas la cuestión se complica. Por ejemplo, en la molécula, también sencilla, del  $H_2O$  hay dos enlaces O-H, y la energía requerida para romper el primero de ellos (493.4 kJ/mol) es mayor que la requerida para romper el segundo (424.4 kJ/mol), siendo entonces el valor medio: 463 kJ/mol. Pueden imaginarse que, con la infinidad de moléculas existentes, no se conoce el valor preciso de la energía de enlace para cada uno de los enlaces de cada molécula -aunque existe alguna técnica, más o menos precisa, que permite estimar la energía total de enlace de una molécula como suma de valores tabulados de la energía de enlace de los grupos de átomos - v.g. C- $CH_3$ : -10 kcal/mol, O - C -  $NO_2$ : -19.4 kcal/mol- que la componen. Note también, que la energía de cada enlace será función del mecanismo de rotura de la molécula.

La energía de enlace, por tanto, ofrece tan sólo un valor aproximado de la misma, ya que no tiene en cuenta, para cada molécula en particular, la geometría de la misma y el efecto de las fuerzas del resto de los átomos que forman la molécula, así como el de las moléculas cercanas.

● H-OH	502 kJ/mol
● H-O	427 kJ/mol
● H-OOH	431 kJ/mol
● Average =	459 kJ/mol for O-H



La energía de enlace entre dos átomos varía de unas moléculas a otras e incluso también dentro de la misma molécula

Al igual que ocurre con la energía cinética y potencial macroscópica de los cuerpos: que para determinarla se define un sistema de referencia y se mide la diferencia entre la energía en el estado considerado y el de referencia..., la **energía Interna** (térmica-elástica y química) de una sustancia siempre viene **definida con respecto un estado estándar de referencia** que hay que definir de antemano (como se verá en el epígrafe siguiente).

### 8.3 Calor de reacción

Sea el siguiente proceso que ocurre en un sistema cerrado a P constante:



st1 y st2 representan los estados Termodinámicos (P, T, V: presión, temperatura y volumen), de productos y reactivos, respectivamente, del sistema.

Del primer principio de la termodinámica\* se tiene:

$$E_p(st2) - E_R(st1) = Q_p - P (V2 - V1)$$

\* en los razonamientos se va despreciar el trabajo degradado por fricción

En donde el subíndice P representa los productos y el R los reactivos.  $Q_p$  es el calor comunicado o recibido en el proceso, a presión constante, y  $E_k(st)$  representa la suma de la energía interna de los constituyentes de los productos o reactivos.

Por ejemplo, si hay varios constituyentes en los reactivos y productos será:  $E_R = \sum_R n_i E_i$  y  $E_P = \sum_P n_j E_j$  en donde  $n_k$  y  $E_k$  representan el número de moles y la energía específica (por mol) de cada especie.

La entalpía se define como:  $H = E + P V$ , y de acuerdo con la ecuación anterior:

$$Q_p = H_P(st2) - H_R(st1) = \Delta H$$

Luego el calor comunicado o recibido a presión contante es igual a la variación de entalpía del sistema. De la definición de entalpía:  $\Delta H = \Delta E + \Delta (P V)$ .

Si  $(st^o)$  representa el estado de referencia de energías la ecuación anterior puede expresarse como:

$$Q_p = [H_P(st2) - H_P(st^o)] - [H_R(st1) - H_R(st^o)] + [H_P(st^o) - H_R(st^o)]$$

En el caso de que productos y reactivos estén en el estado  $(st^o)$ , se tiene:

$$Q_p = [H_P(st^o) - H_R(st^o)] = Q_{p0}$$

En donde  $Q_{p0}$  representa el calor de reacción a presión constante debido a la variación de la entalpía tras la reacción química. Entonces todo el  $Q_{p0}$  ha sido comunicado o cedido ( $Q_p$ ).

Fíjense que la entalpía de los productos puede expresarse como la suma de dos componentes: la térmica y elástica  $[H_P(st2) - H_P(st^o)]$  debida a la diferencia de su estado termodinámico  $(st2)$  con respecto al de referencia  $(st^o)$ ; y la química  $[H_P(st^o) - H_R(st^o)]$  debida a la reacción química.

Si, en vez de a presión constante, se repite el razonamiento a volumen constante se tiene:

$$Q_v = E_P(st2) - E_R(st1) = \Delta E$$

$$Q_{v0} = E_P(st^o) - E_R(st^o)$$

En donde  $Q_{v0}$  es el calor de reacción a volumen constante debido a la variación de la energía interna tras la reacción química.

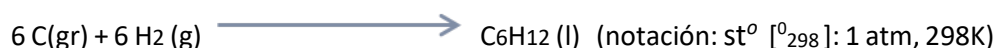


Como quiera que en las reacciones exotérmicas la variación de entalpía/energía es negativa, se suele adoptar el convenio de utilizar calor de reacción con signo positivo para dichas reacciones. Entonces  $Q_{p0} = -\Delta H$  y  $Q_{v0} = -\Delta E$ .

Se define **entalpía/energía de formación** de una sustancia como la diferencia entre la entalpía/energía de la sustancia y la de los elementos que la constituyen, esto es, la entalpía/energía de la reacción correspondiente a la formación de la sustancia a partir de los elementos que la constituyen, v.g.:



Es de gran interés la entalpía de formación de una sustancia estando los elementos y la sustancia en unas condiciones estándar (usualmente:  $P = 1 \text{ atm}$  o  $100 \text{ kPa}$ , temperatura de referencia de  $298 \text{ K}$  -tb. se utiliza  $0 \text{ K}$ ), y los elementos en su estado de agregación más común en dichas condiciones. En este caso se denomina entalpía/energía estándar de formación. Se asume comportamiento ideal en el estado estándar definido (gases ideales, y sólidos y líquidos incompresibles). Por ejemplo, se define el estado estándar a  $1 \text{ atm}$  y una temperatura de referencia de  $298 \text{ K}$  en la reacción anterior:



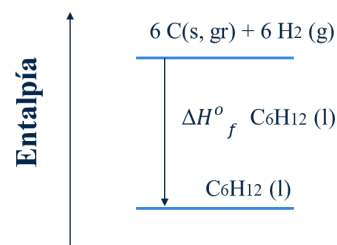
Las abreviaturas indican:

s: sólido, l: líquido, g: gas; gr: grafito [es el estado más común del carbono a  $1 \text{ atm}$ ,  $298\text{K}$ ; otras formas de expresarlo que se encuentran en algunos textos:  $\text{C(s, gr)}$ ,  $\text{C(s)}$  o  $\text{C(gr)}$ ].

La entalpía estándar de formación del ciclohexano será:

$$\Delta H_{298}^o \text{ C}_6\text{H}_{12} \text{ (l)} = H_{298}^o \text{ C}_6\text{H}_{12} \text{ (l)} - 6 H_{298}^o \text{ C(gr)} - 6 H_{298}^o \text{ H}_2 \text{ (g)}$$

El “o” indica estado estándar de  $1 \text{ atm}$ , y a los elementos en dicho estado estándar se les asigna una entalpía igual a 0.



De lo expuesto anteriormente se obtiene la relación entre la entalpía y energía estándar de formación:

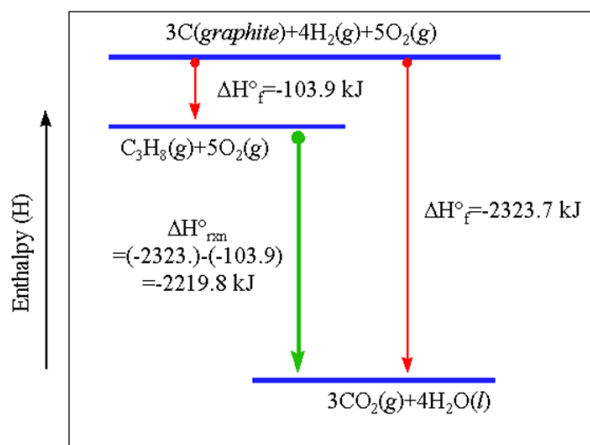
$$\Delta H_{298}^0 = \Delta E_{298}^0 + P \Delta V = \Delta E_{298}^0 + \Delta nRT \quad (P = 1 \text{ atm, luego } \Delta P=0):$$

El calor de reacción se obtiene como diferencia entre las entalpías estándar de formación de los productos y reactivos (ley de Hess):

A presión constante:  $\Delta H^0 = H_P(st^0) - H_R(st^0) =$

$$\sum \Delta H_{298}^0 \text{ productos} - \sum \Delta H_{298}^0 \text{ reactivos}$$

A la derecha se muestra como ejemplo la combustión completa del propano. Note que una vez definido el estado estándar como referencia, la entalpía de una reacción se obtiene sin más que aplicar la ley Hess.



La entalpía/energía estándar de formación de la mayoría de las sustancias de interés están tabuladas (en libros, enciclopedias, páginas web especializadas y artículos).

La entalpía estándar de formación está relacionada con la energía de enlace de las moléculas. Por ejemplo, en la reacción de formación del agua (fíjese que en este caso particular corresponde a la reacción de oxidación del hidrógeno):



$$-Q_{po} = \Delta H^0 = \Delta H_{298}^0 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) - 0 - 0 = -57,8 \text{ kcal/mol (valor tabulado)}$$

Si se realiza el cálculo a partir del balance entre la energía requerida para romper los enlaces del hidrógeno y del oxígeno con la generada en la formación del agua:

Energía de enlace	$\Delta H_{bond}^0$ (kJ/mol)
H-H	436
O=O	496
O-H (media)	463

$$Q_{po} = 2 \times 463 - \frac{1}{2} \times 496 - 1 \times 436 = 242 \text{ kJ/mol} = 57,9 \text{ kcal/mol}$$

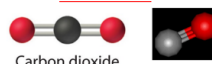
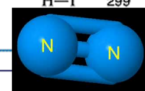
Por otra parte, si se desea obtener  $Q_{vo}$ . De  $\Delta H_{298}^o = \Delta E_{298}^o + P \Delta V = \Delta E_{298}^o + \Delta n R T$ , se tiene:

$$Q_{vo} = Q_{po} + \Delta n R T = 57.8 - 1/2 * 1.987/1000 * 298 = 57.5 \text{ kcal/mol}$$

La entalpía estándar de una reacción se interpreta como la diferencia entre las citadas energías de enlace (recuerden el estado de agregación gaseoso, así como que las estimaciones de las energías de enlace están sujetas a un error mayor). Note, de nuevo, el subíndice “o” para indicar que el cálculo se ha realizado en condiciones estándar.

En la figura se muestran algunos ejemplos del valor de la energía media de enlace recalando algunos de los enlaces que normalmente se encuentran en los explosivos. Note que, aunque el triple enlace del CO tiene un valor muy elevado, genera más energía la combustión completa del carbono a  $CO_2$  ya que forma dos dobles enlaces. Por otra parte, fíjese la alta estabilidad (energía de enlace) de la molécula del  $N_2$ .

Single Bonds		
C—H 413	N—H 391	O—H 463
C—C 348	N—N 163	O—O 146
C—N 293	N—O 201	O—F 190
C—O 358	N—F 272	O—Cl 203
C—F 485	N—Cl 200	O—I 234
C—Cl 328	N—Br 243	
C—Br 276		S—H 339
C—I 240	H—H 436	S—F 327
C—S 259	H—F 567	S—Cl 253
	H—Cl 431	S—Br 218
	H—Br 366	S—S 266
	H—I 299	
Si—H 323		
Si—Si 226		
Si—C 301		
Si—O 368		
Multiple Bonds		
C=C 614		
C≡C 839		
C=N 615		
C≡N 891		
C=O 799		
C≡O 1072		
	N≡N 941	
		O <sub>2</sub> 495
		S=O 523
		S=S 418



Aunque generalmente se piensa que la energía de los explosivos proviene exclusivamente de la oxidación del carbono y del hidrogeno con el oxígeno, parte de la energía proviene de la formación del  $N_2$ , dado que el valor de las energías de los enlaces, que forma el N con otros átomos (C, H, N, O) de la molécula explosiva, es menor (su importancia variará en función de la molécula considerada).

De todo lo expuesto anteriormente, se puede concluir que la energía de una sustancia en un estado Termodinámico (T), se puede expresar como:

$$E_T = \underbrace{(E^T - E_{298}^o)}_{\text{energía térmica y elástica (calor sensible)}} + \underbrace{\Delta E_{298}^o}_{\substack{\text{Estado estándar} \\ \text{Temperatura de} \\ \text{referencia}}}$$

energía Química

El primer término de la derecha, calor sensible, representa la diferencia de la energía de la sustancia en su estado (T) con respecto al estándar. El calor sensible de muchas sustancias

de interés viene tabulado – o en forma de ecuaciones- en función de la temperatura (a una presión igual a la atmosférica).

El segundo término de la derecha representa la energía química que proviene de la rotura y formación de enlaces químicos en dicho estado estándar. Así pues, la energía (o entalpía) estándar de formación se emplea como referencia para el cálculo de la energía química (Q) liberada en las reacciones exotérmicas.

Si se trabaja con valores específicos (e, h: representan energía por unidad de masa) la ecuación anterior se representará como:

$$e_T = [e^T - e_{298}^0] + [\Delta e_{298}^0]$$

Por ejemplo, en un proceso en el que los reactivos estén en el estado estándar ( $T^0$ ), dado que su energía sensible es 0, el cambio en energía interna se podrá expresar como:



$$\begin{aligned} e_{P,T} - e_{R,T^0} &= \sum_P e_T - \sum_R \Delta e_{298}^0 = \\ &= \sum_P [(e^T - e_{298}^0) + \Delta e_{298}^0] - \sum_R [\Delta e_{298}^0] = \\ &= \sum_P (e^T - e_{298}^0) - Q_{vo} \end{aligned}$$

$Q_{vo}$  representará energía por unidad de masa.

En un proceso adiabático a volumen constante [ $Q_v = 0 = e_{P,T} - e_{R,T^0}$ ] se tiene:

$$\sum_P (e^T - e_{298}^0) = Q_{vo}$$

Luego en un proceso adiabático a volumen constante la energía liberada por la reacción química se emplea en aumentar la energía interna (presión y temperatura) de los productos.

Si se desea expresar empleando entalpías en vez de con energías:

$$\sum_P (e^T - e_{298}^0) = \sum_P (h^T - h_{298}^0) - n R (T - 298) = Q_{vo}$$

En donde n es el nº de moles de productos gaseosos por unidad de masa.

De  $Q_{vo} = Q_{po} + \Delta n R T$ , se tiene:

$$Q_{vo} = Q_{po} + \Delta n R 298 = - [\sum_P \Delta h_{298}^0 - \sum_R \Delta h_{298}^0] + \Delta n R 298$$

Si los reactivos son sólidos  $\Delta n$  es igual a n. Combinando las ecuaciones anteriores:

$$\sum_P [(h^T - h_{298}^0) + \Delta h_{298}^0] - \sum_R \Delta h_{298}^0 - n R (T - 298) - n R 298 = 0$$

$$\sum_P [(h^T - h_{298}^0) + \Delta h_{298}^0] - \sum_R \Delta h_{298}^0 - n R T = 0, \text{ o simplemente:}$$

$$e_{P,T} - e_{R,T^0} = 0 \text{ se puede expresar como } h_{P,T} - h_{R,T^0} = n R T$$

Si el proceso es adiabático a presión constante [ $Q_p = 0 = h_{P,T} - h_{R,T^0}$ ] se tiene:

$$\sum_P (h^T - h_{298}^0) = Q_{po}$$

Luego en un proceso adiabático a presión constante la energía liberada por la reacción química se emplea en aumentar la entalpía de los productos.

Se denomina:

- **Calor de combustión:** a la diferencia entre las entalpías estándar de formación de los productos y de los reactivos supuesto que estos pasan al estado de máxima oxidación (lo que implica que hay suficiente oxígeno para la combustión completa) [se supone formación de agua en estado gaseoso]
- **Calor de detonación:** a la diferencia entre las entalpías estándar de formación de los productos –que se forman en el estado de detonación CJ- y de los reactivos [se suele suponer el H<sub>2</sub>O (g)]

- **Calor de explosión:** a la diferencia entre las energías estándar de formación de los productos –que se forman en el estado de volumen constante - y de los reactivos [se suele suponer el  $\text{H}_2\text{O}$  (g)]

## 9.Fundamentos de la teoría de la detonación

---

### 9.1 Introducción

La ciencia de los explosivos es un acoplamiento entre la hidrodinámica y la química (termoquímica, cinética-química, ecuaciones de estado –EoS-, mecánica estadística...).

La hidrodinámica estudia el comportamiento de los fluidos en movimiento; la termoquímica aplica la termodinámica al estudio de los intercambios de energía en las reacciones químicas; la cinética-química estudia los mecanismos de las reacciones químicas y sus velocidades de reacción; las ecuaciones de estado pretenden modelar el comportamiento de la materia a altas presiones y temperaturas...

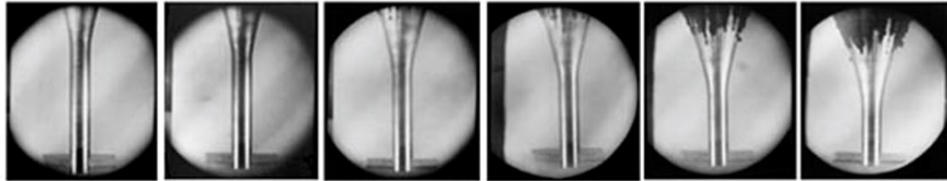
Aunque estas disciplinas están bien desarrolladas son muchas incógnitas acerca de los aspectos termo-mecánicos, EoS y reacciones químicas que ocurren en el transcurso de la detonación, debido al relativo escaso y complejo trabajo experimental realizado:

- Micromecanismos que causan la detonación
- Reacciones y su cinética en las condiciones de detonación
- Comportamiento de los gases a altas temperaturas y presiones: EoS
- Composición final de los productos y su estado

Dicha complejidad se debe a la dificultad de extraer información experimental de un fenómeno que ocurre en escalas de tiempo muy pequeñas, en el que se originan unas presiones y temperaturas de decenas de GPa y miles de grados. Además, históricamente, no ha habido un excesivo interés de estas investigaciones en los campos prácticos de aplicación, en donde se trabaja con reglas sencillas empíricas o semiempíricas.

Si bien los avances científicos y tecnológicos de las últimas décadas han permitido inferir algunas propiedades de los explosivos, combinando para ello, la información indirecta que proporciona la experimentación, con modelos teóricos, la teoría de la detonación sigue en

fase de desarrollo, motivado, en parte, por la aparición de aplicaciones más complejas de los explosivos tanto en el ámbito militar como en el civil (soldadura por choque, armamento sofisticado para concentrar la energía para atravesar los blindajes, aplicaciones civiles en el campo de la aeronáutica, de la automoción...).



Test del cilindro para calibrar EoS (JWL)

## 9.2 El modelo de detonación ideal

La determinación de los parámetros de la detonación:  $P$  (presión),  $T$  (temperatura),  $D$  (velocidad de detonación),  $W$  (velocidad inicial de los gases),  $v$  (volumen específico que es el inverso de la densidad:  $1/\rho$ ),  $e$  (energía interna específica) y  $Q$  (calor de detonación) es un problema muy complejo al ser dependientes de muchas propiedades físicas y químicas del explosivo, así como de las condiciones en las que se produzca el fenómeno:

- Composición, tamaño de grano y densidad del explosivo
- Velocidad y grado de la reacción
- Diámetro y confinamiento de la carga

El modelo de la detonación ideal parte de una serie de hipótesis que facilitan la formulación de dicho modelo:

- La reacción se completa de forma instantánea: no habrá pérdidas de energía por expansión de los gases ni por conducción de calor
- La onda de detonación es plana, unidimensional
- Se ha alcanzado el régimen estacionario ( $D$  es constante)



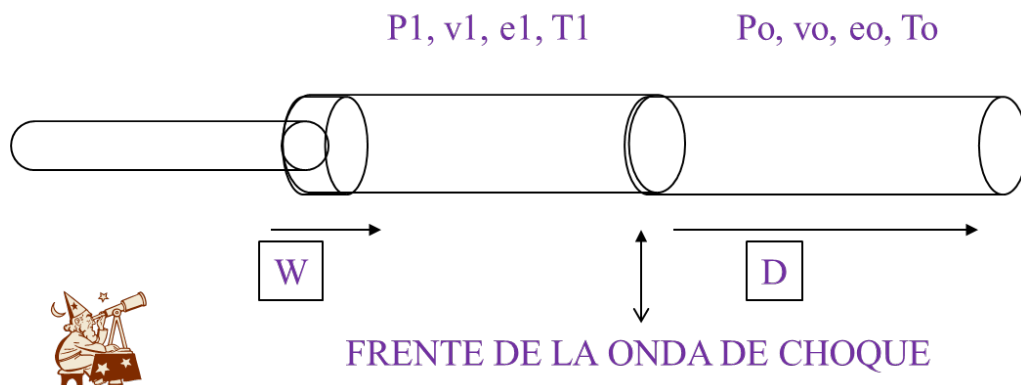
- Los gases de la reacción están en equilibrio termodinámico (se puede aplicar una EoS)
- Los fenómenos de difusión, viscosos y las fuerzas resistentes son despreciables

Su interés práctico estriba en que la velocidad de detonación obtenida con este modelo concuerda bastante bien con la velocidad de detonación ideal obtenida a partir de los ensayos experimentales, cuyo margen de error –en la medida- es menor del 1%.

La presión de detonación la estima razonablemente bien teniendo en cuenta que en su determinación experimental hay un margen de error bastante mayor que en la de la determinación de la velocidad.

### 9.3 Ecuaciones de Rankine-Hugoniot: caso no reactivo

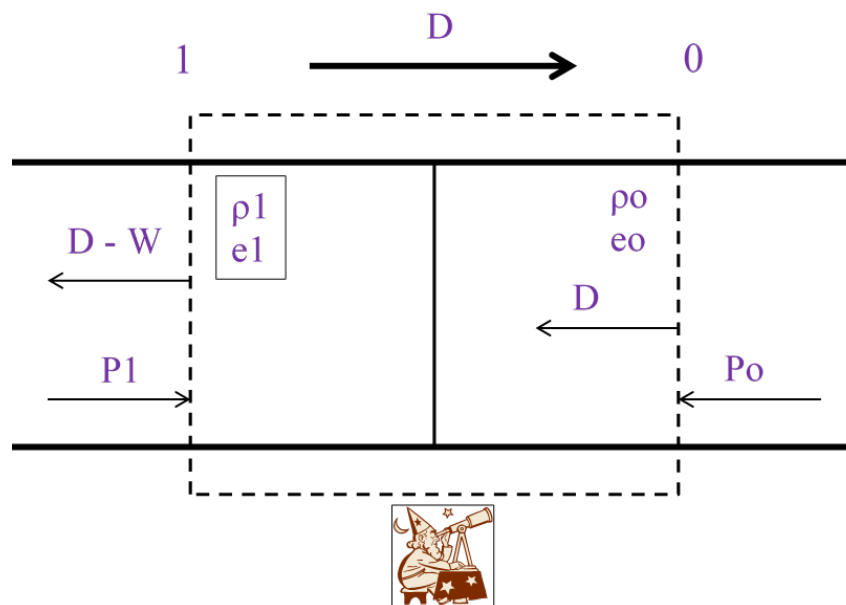
En primer lugar, se van a deducir las ecuaciones que modelan la propagación de una onda de choque por un fluido (nuestro explosivo) **no reactivo** inicialmente en reposo, confinado en un tubo indeformable. Pueden suponer que la onda se generó por el desplazamiento de un pistón por el interior del tubo (el pistón se mueve a velocidad constante  $W$ ).



Propagación de una onda de choque en un gas confinado en un tubo indeformable, generada por un pistón que se mueve con velocidad  $W$  con respecto al observador

Ya que el fenómeno es estacionario ( $D$  es constante), se puede escoger como sistema de referencia el lagrangiano definido por la propia onda de choque. Entonces:

- El frente de la onda se encuentra en reposo
- El explosivo en su estado inicial se acerca hacia él desde la derecha con velocidad  $D$
- Al atravesar el frente, el explosivo comprimido (no se convierte en productos dado que estamos examinando el fenómeno no reactivo: no hay reacción química) se aleja de él hacia la izquierda con velocidad  $D-W$



**Visto desde la onda de choque, el material fluye por la superficie de referencia 0 hacia la izquierda con velocidad  $D$  y sale por la superficie 1 a velocidad  $D-W$**

Se introducen dos superficies (0/1) de referencia y sobre ellas se van a aplicar las leyes de conservación (masa, momento y energía) para obtener las ecuaciones hidrodinámicas del fenómeno.

### **Conservación de la masa**

Para un intervalo de tiempo  $t$ : la masa que entra a través de la superficie  $S$  en 0 es igual a la que sale a través de  $S$  en 1:

$$\rho_o * D * S * t = \rho_1 * (D - W) * S * t$$

$$\rho_o D = \rho_1 (D - W)$$

### **Conservación del momento**

La variación del momento (masa x velocidad) entre las superficies (0) y (1), es debida al impulso que originan las fuerzas de presión (ver figura anterior):

$$\Delta (m * v) = -[\rho_1 (D - W)(D - W) - \rho_o D D] * S * t$$

$$\int F dt = (P_1 - P_o) * S * t$$

Igualando las expresiones anteriores:

$$P_1 - P_o = \rho_o D W$$

### **Conservación de la energía**

Sin más que aplicar el teorema de Bernouilli, igualando los flujos de energía se tiene:

$$e_o + \frac{D^2}{2} + \frac{P_o}{\rho_o} = e_1 + \frac{(D - W)^2}{2} + \frac{P_1}{\rho_1}$$

A las ecuaciones de conservación obtenidas se les denomina ecuaciones de Hugoniot-Rankine. Hay 3 incógnitas ( $p_1$ ,  $P$  y  $D$ ) y 3 ecuaciones, dado que  $W$  es conocida y  $e$  estará ligada a las variables termodinámicas con la ecuación de estado (v.g.  $e = e(P, \rho)$ ).

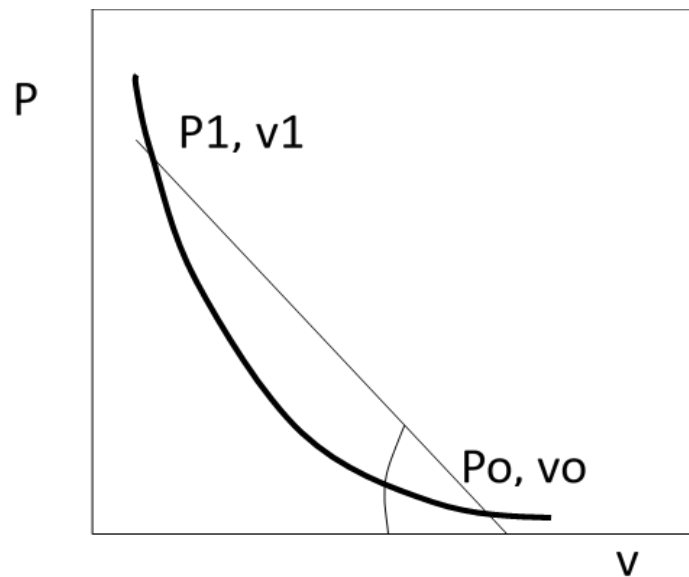
De las ecuaciones anteriores se obtienen las siguientes relaciones:

$$W = (v_0 - v_1) \sqrt{\frac{P_1 - P_0}{v_0 - v_1}}$$

$$D = v_0 \sqrt{\frac{P_1 - P_0}{v_0 - v_1}}$$

... y la denominada adiabática de Hugoniot no reactiva:

$$e_1 - e_0 = \frac{1}{2} (P_1 + P_0) (v_0 - v_1)$$



**Hugoniot no reactiva**

La Hugoniot representa los posibles estados finales del fluido en función de la velocidad de la onda de choque  $D$  (o de la velocidad del pistón  $W$ ). Aquella queda determinada por la pendiente ( $\alpha$ ) de la recta que une el estado inicial con el final, denominada recta de Rayleigh, dado que:  $D = v_0 (\tan \alpha)^{1/2}$  (véase la ecuación de  $D$ ).

Comprueben que la adiabática pasa por el estado inicial ( $P_0, v_0$ ), pero no representa el camino seguido por el proceso que corresponde a la recta de Rayleigh.

Como en una onda de choque se cumple que  $P_1 \gg P_0$ , el valor de esta última se puede despreciar demostrándose fácilmente que:  $e_1 - e_0 \approx \frac{1}{2} W^2$ . El trabajo realizado por el pistón se reparte equitativamente entre aumentar la energía interna (presión y temperatura) y la energía cinética del sistema.

De las ecuaciones anteriores también puede deducirse la expresión de la velocidad del sonido en un medio teniendo en cuenta que esta corresponde a la velocidad de propagación una perturbación de pequeña magnitud. En este caso:  $P_1 - P_0 \ll P_0$  y  $v_1 - v_0 \ll v_0$ , pudiéndose entonces sustituir las diferencias por diferenciales y la semisuma de presiones por la presión media.

De la Hugoniot se tiene que:  $de = p dv$ , de lo que se deduce, de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica ( $de = TdS - pdv$ ), que en este caso el fenómeno es isentrópico. De la ecuación de D, introduciendo los diferenciales se tiene:

$$D^2 = -v^2 \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_s = \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s$$

Noten que la adiabática de Hugoniot no es isentrópica. En un fenómeno adiabático las presiones y temperaturas alcanzadas son bastante mayores que si el fenómeno hubiera seguido el camino isentrópico (recuerden la importancia, en la generación de los puntos calientes, del calentamiento adiabático de las micro-burbujas de gas).

## 9.4 Ecuaciones de Rankine-Hugoniot: caso reactivo e hipótesis CJ

En el caso reactivo, la energía liberada por la reacción química exotérmica es la que hace las veces del pistón soportando la propagación de la *onda de detonación*. La adiabática deducida anteriormente sigue siendo aplicable una vez introducida en la ecuación la energía química de forma explícita.

Según se expuso anteriormente, en un proceso adiabático a volumen constante *la variación de la energía interna entre los productos de la reacción y los reactivos es igual al calor de reacción a volumen constante*:

$$\sum_P (e^T - e_{298}^0) = Q_{vo}$$

Y, supuesto que el estado de referencia es el estado estándar a una temperatura de referencia de 298K,  $Q_{vo}$  es igual a la diferencia entre las energías estándar de formación de los productos ( $\Delta e_{p,298}^0$ ) y reactivos ( $\Delta e_{r,298}^0$ ):

$$Q_{vo} = -(\Delta e_{p,298}^0 - \Delta e_{r,298}^0) = -\left[ \sum_i^P n_i \Delta E_{i,298}^0 - \sum_j^R n_j \Delta E_{j,298}^0 \right]$$

Los subíndices  $i$  simplemente hacen referencia al desglose de los productos (P) y reactivos (R) en sus componentes (v.g. agua, monóxido de carbono, hidrógeno... habidos en los productos).

También ve vio que la energía puede escribirse como la suma de la energía elástica/térmica más la energía química:

$$e_T = [e^T - e_{298}^0] + [\Delta e_{298}^0]$$

Entonces, supuesto que el estado inicial del explosivo es el estándar, y llamando  $e'$  a la energía de los productos en el estado estándar ( $e_{298}^0$ ), se tiene:

$$e_0 = \Delta e_{r,298}^0$$

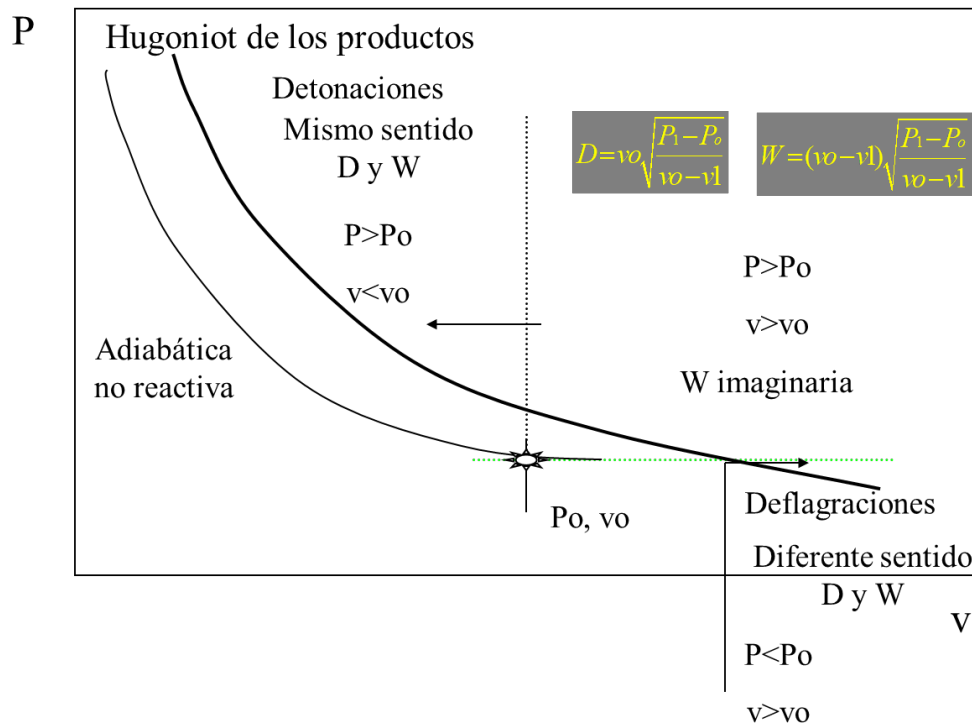
$$e_1 = [e^T - e']_p + \Delta e_{p,298}^0$$

Si más que introducir las energías en la Hugoniot no reactiva se llega a la ecuación reactiva:

$$[e^T - e']_p = \frac{1}{2} (P_1 + P_0)(v_0 - v_1) + Q_{vo}$$

Noten que  $e'$  varía con el estado final de los productos ( $p, v, T$ ) dado que la composición de los productos de la reacción dependerá de dicho estado.

La Hugoniot reactiva representa los posibles estados finales de los productos de la reacción y, a diferencia de la no reactiva, no pasa por el estado inicial de los reactivos.



#### Espacio de soluciones de la Hugoniot reactiva

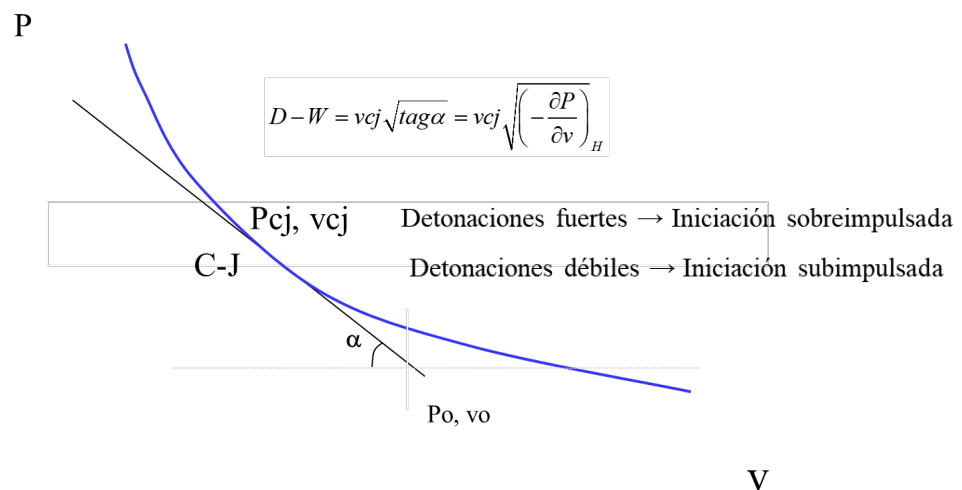
La Hugoniot reactiva delimita en el espacio (p, v) tres zonas. Una central que no ofrece solución matemática. Otra, en la zona de la derecha, en la que D y W tienen diferente sentido y que corresponde al espacio de soluciones de las deflagraciones “ideales”.

Finalmente, la zona de la izquierda, en la que la velocidad de detonación y la velocidad inicial de los gases tienen el mismo sentido, corresponde al espacio de soluciones de las detonaciones.

De las infinitas soluciones posibles, Chapman y Jouguet hicieron la hipótesis de que la solución (denominada CJ) correspondía al punto de tangencia de la recta de Rayleigh con la Hugoniot de los productos— también se cumple en CJ la tangencia de dicha recta a la isentrópica de los productos.

En dicho estado se obtiene la mínima velocidad de detonación posible ( $D = v_o (\tan \alpha)^{1/2}$ ), cumpliéndose además la relación:  $D - W = c$ , en donde  $c$  es la velocidad de propagación del sonido en los productos.

Entonces, la onda de detonación no es más que una perturbación sónica con respecto a los gases producidos en la reacción: los gases ven alejarse a la onda de detonación a la velocidad de propagación del sonido en los mismos.



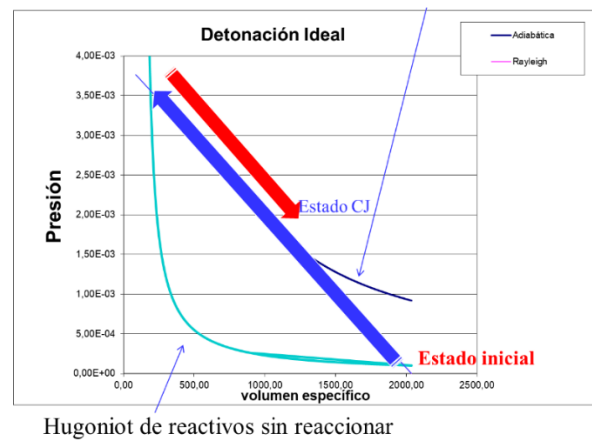
#### Hipótesis CJ (solución en el punto de tangencia entre la recta de Rayleigh y la Hugoniot)

El estado CJ es el único que presenta comportamiento estable. Cualquiera otra velocidad superior a la mínima ofrece dos soluciones posibles; una, por encima, a la izquierda de CJ en la que se obtienen detonaciones fuertes, dinámicamente inestables dado que las rarefacciones que siguen a la onda de choque alcanzan al frente de la onda de detonación; otra por debajo, a la derecha, en las que se obtienen las detonaciones débiles, termodinámicamente improbables al tener menor entropía que las fuertes.

Si se combina la Hugoniot no reactiva con la reactiva se tienen las bases del modelo ZND (acrónimo formado por las iniciales de los apellidos de los tres sabios científicos que desarrollaron el modelo de forma independiente: Y. B. Zel'dovich, John von Neumann and Werner Döring), según el cual los reactivos pasan inicialmente al punto de intersección entre la recta de Rayleigh y la no reactiva y, posteriormente, al estado CJ de la Hugoniot



reactiva -si la reacción es completa (el modelo permite contemplar el caso de grado de reacción parcial).



**Modelo ZND (contempla la Hugoniot no reactiva y la reactiva).**

## 9.5 Esquema de la metodología de la resolución de las ecuaciones

Con las tres ecuaciones de conservación y la condición CJ tenemos un sistema de cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas explícitas ( $D$ ,  $W$ ,  $P_{CJ}$ ,  $v_{CJ}$ ) con solución única para un estado inicial (o) dado:

$$\rho_o D = \rho_1 (D - W)$$

$$P_1 - P_o = \rho_o D W$$

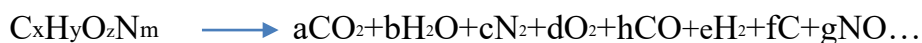
$$[e_T - e']_p = \frac{1}{2} (P_1 + P_o) (v_0 - v_1) + Q v_o$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{H,S} = \frac{P - P_o}{v - v_o}$$

El comportamiento de los productos queda determinado con la EoS [v.g.:  $f(p,v,T)=0$ ;  $e=e(p,v,T)$ ] y la energía será calculable, junto con  $Q_{vo}$ , si se conoce la composición de los productos de la reacción en el estado termodinámico CJ.

La derivada, en principio, sería calculable con la ecuación de la isentrópica. En la práctica, con EoS complejas, esto no es posible siendo necesario calcular la Hugoniot completa y trazar la tangente desde el estado inicial a dicha Hugoniot para así obtener el estado CJ.

La ecuación de descomposición de un explosivo de composición conocida:  $C_xH_yO_zN_m$  será de la forma:



En función de los productos supuestos se tendrán más o menos incógnitas ( $a, b, c, d, \dots$ ). El número de incógnitas ( $N_p$ ), será igual al número de productos considerados. En el ejemplo anterior será:

$$n_i = a, b, c, d, e, f, g \text{ y } h, \text{ por lo que } N_p = 8$$

Por otra parte, se podrán plantear  $N_e$  balances de materia (uno por cada elemento presente en la composición del explosivo), dado que el número de moles (o la masa) de cada elemento en los reactivos debe ser igual al habido en los productos. Siguiendo con el ejemplo anterior,  **$N_e = x, y, m, z$** , y son cuatro las ecuaciones:

$$C: x = a + e + g \qquad N: m = 2c + h$$

$$H: y = 2b + 2f \qquad O: z = 2a + b + 2d + e + h$$

Para obtener la solución se requieren plantear  $N_p - N_e$  ecuaciones adicionales de equilibrio entre los productos. En el ejemplo serán:  $8 - 4 = 4$  ecuaciones las que hay que incluir, por ejemplo:





Cada reacción planteará una ecuación de la forma:

$$K1(T) = \frac{P \frac{e}{n} P \frac{b}{n}}{P \frac{a}{n} P \frac{f}{n}} \quad K2(T) = \frac{P_{\text{co}}^2}{P_{\text{co}_2}} = \frac{P^2 \left( \frac{e}{n} \right)^2}{P \frac{a}{n}} \quad \dots$$

En donde  $K_i(T) = K_i(n_i, P/n)$  son las constantes de equilibrio de cada reacción (sus valores están tabulados o en forma de ecuaciones en T), y n es el número total de moles de productos gaseosos.

En definitiva, se tendrán un sistema no lineal de Np ecuaciones y Np incógnitas (en el ejemplo, 8 ecuaciones con 8 incógnitas), resoluble una vez fijado un estado termodinámico final (P o v, T). Los pasos serán:

- Fijar un estado final v y una  $T^*$  estimada para dicho volumen específico.
- Con  $T^*$ , v, la EoS y las ecuaciones de materia y equilibrio ( $K_i$ ) se calcula la composición de equilibrio (a, b, c, d, e f, g, y h, en el ejemplo)

Por ejemplo, para gases ideales se tiene que:  $Pv = nRT$ , y entonces:  $P/n = RT^*/v$ , habiendo que resolver Np ecuaciones no lineales en  $n_i$ : las correspondientes a los balances de materia y las de equilibrio  $[K_i(T^*) = f(n_i, T^*/v)]$

- Conocidos los productos ( $n_i$  y n) se puede calcular Qvo:

$$Q_{vo} = - \left[ \sum_i^P n_i \Delta E_{i,298}^o - \sum_j^R n_j \Delta E_{j,298}^o \right]$$

- Con la EoS se calcula P [ $P = nRT^*/v$ , en el caso de comportamiento ideal]
- Con P y Qvo se resuelve la ecuación de la energía en T y se compara con la hipótesis inicial  $T^*$ :

$$[e^T - e']_p = \frac{1}{2}(P + P_0)(v_0 - v) + Qv_0$$

La expresión de  $[e^T - e']_p$  es conocida (de la EoS);  $P$  y  $v$  también, luego se trata de encontrar la  $T$  que iguale los dos miembros de la ecuación.

Para sustancias ideales, para cada producto  $i$ :  $[e^T - e']_i = n_i \int_{T_0}^T C_{vi}(T) dT = n_i E_i(T)$ , en donde  $C_{vi}(T)$  y  $E_i(T)$  son la capacidad calorífica molar y la energía interna del producto  $i$ . Para cada producto, dichos valores vienen tabulados o como ecuaciones en  $T$

- Si  $|T - T^*| \approx 0$  se alcanzó la solución. Si no es así, se introduce la  $T$  recién calculada y se repite el proceso hasta que la diferencia de temperaturas entre dos iteraciones sea despreciable
- Se repite todo el proceso para otro  $v$  hasta obtener muchos puntos de la Hugoniot
- Se traza la tangente a la Hugoniot desde  $v_0$  y se obtiene  $P_{cj}$  y  $v_{cj}$
- Finalmente, se obtiene la  $D$  y la  $W$  a partir de las ecuaciones de conservación de la masa y del momento

Actualmente existen códigos numéricos que incluyen decenas de posibles productos e implementan EoS complejas, incluyendo las de los sólidos, y cuya estrategia para obtener la composición de equilibrio es minimizar la energía libre total de los productos:

- Se impone la condición de que la energía libre total de los productos sea mínima (derivada parcial de la energía libre con respecto al número de moles de cada producto) más las ecuaciones de los balances de materia
- Al igual que en el caso anterior, como la composición de los productos de la reacción no es conocida a priori, se trabaja introduciendo alguna hipótesis a priori e iterando

## 9.6 Cálculo simplificado de las características teóricas de los explosivos

La norma UNE 31.002 establece una metodología simplificada de cálculo de las características teóricas de los explosivos. Las hipótesis de cálculo son:

- Detonación ideal y estado del explosivo inicial igual al estándar (1 atm y 298 K)
- Se limitan los posibles productos de la reacción pre-estableciendo una jerarquía de formación de los mismos
- Se estiman los productos de descomposición en el estado de explosión ( $v=v_0$ ) y se supondrá válida la aproximación de sustancia ideal (energía interna únicamente térmica). Noten que en este estado la ecuación de la energía queda como:

$$[e^T - e']_p = Qv_0$$

- Para el cálculo de los parámetros en el estado detonación (P, v y D en CJ) se emplean las ecuaciones de Kamlet y Jacobs (este modelo se introduce en el tema 3) utilizando los productos calculados en el estado de explosión

Los ingredientes que van a formar parte de los explosivos serán:

- Compuestos con fórmula  $C_xH_yO_zN_m$ : Nitroglicerina, nitrocelulosa, celulosa, TNT...
- Nitratos y cloruros:  $NaNO_3$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $NH_4Cl$ ...
- Otros como: gasoil, aluminio, sílice, agua...:  $CH_2$ , Al,  $SiO_2$ ,  $H_2O$ ...

A partir de los porcentajes de los ingredientes y de sus respectivos pesos moleculares se obtendrá el número de moles de cada elemento por cada kilogramo de explosivo.

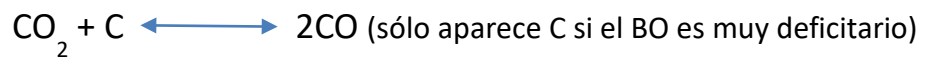
En cuanto a la jerarquía es la siguiente:

- En un principio se supondrá que hay oxígeno suficiente para que:
  - Los metales se oxiden (vg.:  $2Al + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow Al_2O_3$ ), los alcalinos (Na, K, Ca) formen el carbonato (vg.:  $2Na + \frac{1}{2} O_2 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3$ )
  - El hidrógeno y carbono se oxiden totalmente:  $H_2O$ ,  $CO_2$

- Los halógenos forman haluros:  $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{F}$  (o Cl) para dar HF (o HCl)
- El nitrógeno pasa a  $\text{N}_2$  y la sílice no se transforma ( $\text{SiO}_2$ )
- Con los productos supuestos para el explosivo considerado, igualando el número de moles de cada elemento a izquierda y derecha de la reacción obtendrá el número de moles de cada producto ( $n_i$ ), dejando el cálculo del  $\text{O}_2$  en último lugar
- Se calcula el exceso/defecto de oxígeno entre los reactivos y los productos, esto es, el Balance de Oxígeno (BO): diferencia entre el oxígeno contenido en el explosivo y el necesario para oxidar completamente todos sus elementos combustibles. Se expresa en % (en exceso o en defecto):

$$\text{BO \%} = 100 \times (\text{O}_{\text{explosivo}} - \text{O}_{\text{necesario}}) \times (16/1000) \quad (\text{O indica número de moles de oxígeno})$$

- Si el BO es  $\geq 0$  los productos son válidos
- Si el BO es negativo, se pone a cero el número de moles de oxígeno y se elimina parte de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  según las ecuaciones de equilibrio siguientes:



Hay que resolver el sistema no lineal de ecuaciones con una  $T^*$  inicial estimada ( $v$  es conocida ya que se trabaja en el estado de explosión  $v=v_0$ )

Con la composición de los productos ya se puede calcular:

$$Q_{vo} = - \left[ \sum_i^P n_i \Delta E_{i,298}^o - \sum_j^R n_j \Delta E_{j,298}^o \right]$$

A veces en las tablas vienen tabuladas las entalpías estándar de formación en vez de dar las energías estándar:

$$Q_{po} = - \left[ \sum_i^P n_i \Delta H_{i,298}^o - \sum_j^R n_j \Delta H_{j,298}^o \right]$$

El calor de explosión será:

$$Q_{vo} = Q_{po} + P \times \Delta v = Q_{po} + \Delta n \times R \times 298$$

Dado que se va a trabajar con explosivos sólidos sólo hay gases en los productos y  $\Delta n = n$ .

Examinen la ecuación de la energía en  $v = v_o$ :

$$[e^T - e']_p = Q_{vo}$$

El término de la izquierda es la diferencia entre la energía interna de los productos a la temperatura T y a 298 K, que viene tabulada en T o como una función de T para cada producto, y el de la derecha se ha calculado.

- Si el BO fue positivo o cero se calcula la T probando con diferentes valores hasta que se cumpla la ecuación de la energía
- Si fue negativo, después del paso anterior, hay que comparar la T obtenida con la hipótesis inicial  $T^*$  que se utilizó para determinar los productos, e iterar si es necesario en T calculando de nuevo los productos de la detonación hasta que los valores converjan

Conocidos los productos la determinación del volumen de gases y de los parámetros de detonación es inmediata.

Si un kilogramo de explosivo produce n moles de gases entonces el volumen de gases a 273 K será:  $V \text{ (l/kg)} = 22.4 \times n$ , y el volumen ocupado a la temperatura de referencia será:

$$V_{298K} \text{ (l/kg)} = 298/273 \times 22.4 \times n$$

Las ecuaciones utilizadas para estimar los parámetros de la detonación ( $P_{CJ}$ ,  $\rho_{CJ}$ ,  $D_{CJ}$ ...) son las de Kamlet y Jacobs (incluidas en el tema 3), derivadas del análisis estadístico de los resultados aplicando la BKW EoS (Becker-Kistiakowsky-Wilson Equation of State: una de las ecuaciones de estado existentes que pretenden modelar el comportamiento de los gases a elevada T y P) a una gran variedad de composiciones explosivas.

No es apropiado utilizar la EoS de los gases ideales ( $p v = n R T$ ) para la determinación de dichos parámetros.

Las ecuaciones son:

- $P_{CJ} \text{ (GPa)} = 7.614 \times 10^{-4} \times \rho_o^2 \times \Phi$  (la densidad del explosivo,  $\rho_o$ , en g/cc)
- $D_{CJ} \text{ (m/s)} = 22.328 \times \text{raíz}(\Phi) \times (1+1.3\rho_o)$  ( $n$ , nº de moles de gas, en mol/kg)
- $\Phi = n \times \text{raíz}(M) \times \text{raíz}(Q)$  (el calor de detonación,  $Q$ , en KJ/kg)
- $M = m_g/n$  ( $m_g$ , masa de los gases, en g/kg)
- $\rho_{CJ} = 1.47 \times \rho_o / (1 + 0.5625\rho_o)$

Las fórmulas de Kamlet y Jacobs son adecuadas para explosivos densos ( $>1$  g/cc), compuestos exclusivamente de C, H, O y N. Cuanto más alejados de estas condiciones peores serán las estimaciones.

Otros parámetros que pueden obtenerse son, por ejemplo, la energía específica ( $f$ ), concepto que se introducirá en el siguiente tema ( $f = n R T$ ), o la presión de explosión, una estimación de la presión de los gases una vez que se han expandido hasta alcanzar su volumen específico inicial:  $P = f/(v_o - \text{covolumen})$ , en la que el covolumen de los gases se estima a partir de la expresión:  $\text{covolumen} = 1,1 \times \text{EXP}(-0,473/v_o(\text{cc/g}))$  –en general, la presión de explosión puede obtenerse de la isentrópica de los gases que dependerá de la EoS utilizada.

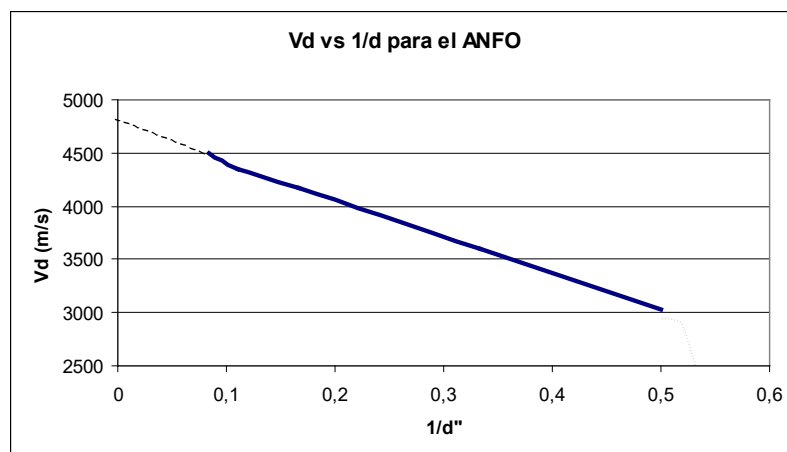
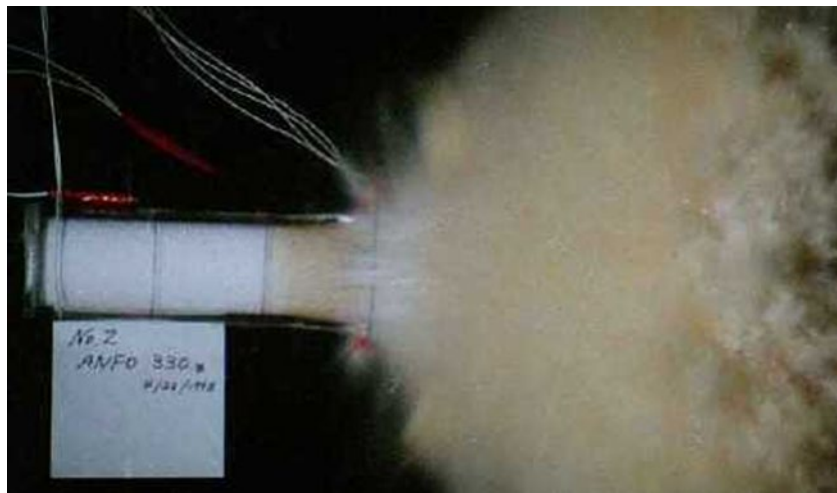
## 9.7 La detonación real

En las detonaciones reales existe una zona de reacción de cierta longitud función de la velocidad de la reacción química dependiente a su vez de la composición del explosivo, así como de otros factores: densidad, tamaño de grano, confinamiento...



Consecuencia de ello es que se van a producir unas pérdidas de energía laterales, curvándose el frente de detonación, y disminuyendo la velocidad de detonación con respecto a la velocidad ideal. La importancia de las pérdidas dependerá de la longitud de la zona de reacción, que en los explosivos varía desde centésimas de milímetro hasta varios centímetros (anfo).

Las pérdidas de energía también dependen de las condiciones en las que se produzca la detonación. Con cargas de pequeño diámetro las pérdidas relativas de energía son mayores que con mayores diámetros y puede llegarse al punto en el que no sea posible la propagación de una detonación estable (de ahí surge el concepto de diámetro crítico).

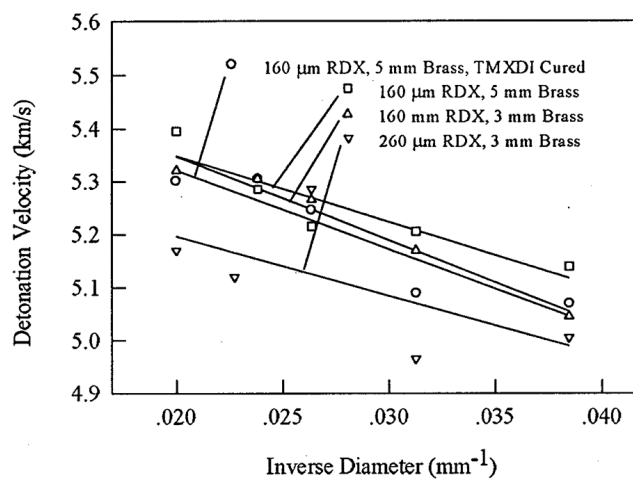


**Variación de la velocidad de detonación del anfo en función del inverso del calibre de la carga**

En términos genéricos, los explosivos industriales presentan largas zonas de reacción (unos más que otros) que se traduce en un elevado diámetro crítico y una velocidad de detonación bastante dependiente del diámetro.

Los explosivos militares presentan, en términos genéricos, pequeñas zonas de reacción (inferiores al milímetro en muchos casos) lo que les permite alcanzar prácticamente la velocidad de detonación ideal con diámetros de unos pocos centímetros (en algunos casos con diámetros inferiores al centímetro).

El efecto del confinamiento del explosivo es también importante dado que retrasa la expansión de los gases, disminuyendo las pérdidas de energía, por lo que en dichas condiciones la velocidad de detonación aumenta y el diámetro crítico disminuye.



**Efecto del tamaño de grano, del confinamiento y del diámetro de la carga en el PBXW-115 (RDX 20% más perclorato amónico, aluminio y polímero aglutinante). El diámetro crítico es de unos 80 mm (sin confinar) y de unos 20 mm (confinado)**

# CONTENIDO

---

Tema 2. Conceptos Básicos sobre Materiales Energéticos .....	1
1. Explosión.....	1
1.1 Tipos de explosiones.....	1
2. Explosiones químicas: detonación y deflagración.....	4
3. Explosivos-Materiales Energéticos .....	8
3.1 Definición, clasificaciones, composición y productos de reacción.....	8
4. Esquema de descomposición térmica de los explosivos.....	14
5. Modelo de explosión térmica de Semenov.....	17
6. Mecanismo de propagación de la detonación .....	20
7. Tránsito deflagración-detonación - TDD .....	25
8. La energía de los explosivos .....	27
8.1 Energía interna.....	27
8.2 Energía de enlace.....	30
8.3 Calor de reacción .....	31
9. Fundamentos de la teoría de la detonación .....	39
9.1 Introducción.....	39
9.2 El modelo de detonación ideal .....	40

9.3	Ecuaciones de Rankine-Hugoniot: caso no reactivo .....	41
9.4	Ecuaciones de Rankine-Hugoniot: caso reactivo e hipótesis CJ .....	45
9.5	Esquema de la metodología de la resolución de las ecuaciones.....	49
9.6	Cálculo simplificado de las características teóricas de los explosivos.....	53
9.7	La detonación real .....	56