

Tema 2. Conceptos Básicos sobre Materiales Energéticos

Índice del Tema:

1. EXPLOSIÓN
2. EXPLOSIONES QUÍMICAS: DETONACIÓN Y DEFLAGRACIÓN
TRÁNSITO DETONACIÓN-DEFLAGRACIÓN (TDD)
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

1. Explosión

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.

Tipos de explosiones

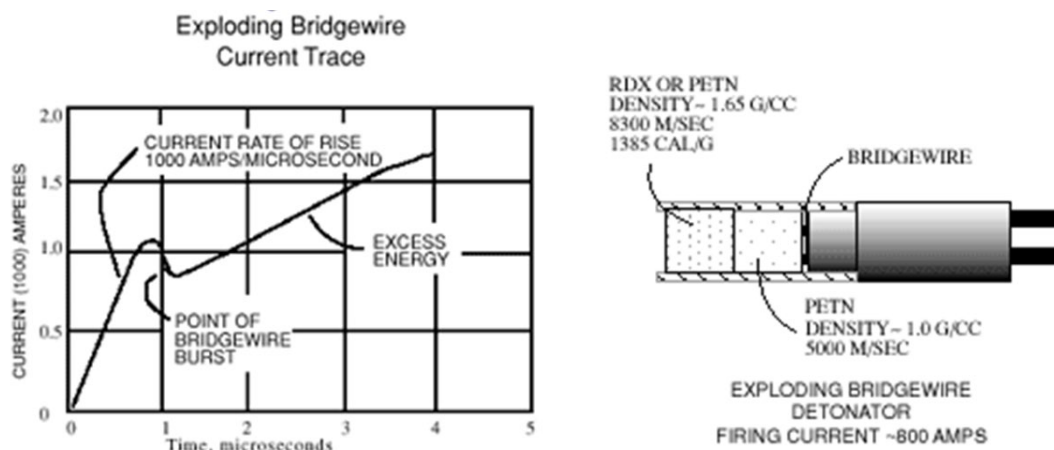
En función de la fuente de liberación de energía se pueden distinguir:

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

Muestra de estas 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.

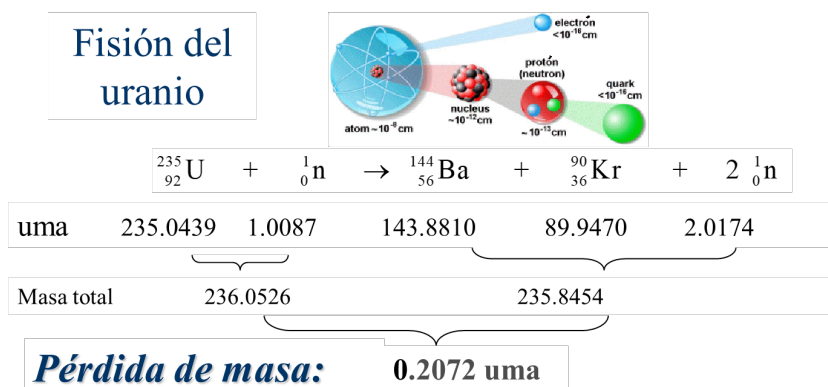
Como ejemplo se tiene el calentamiento brusco del puente de un detonador EBW; la rápida descarga de una corriente de alta intensidad sobre una resistencia de un material denso – oro- hace que este se sublime, explotando violentamente e iniciando una carga de un explosivo secundario.



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.

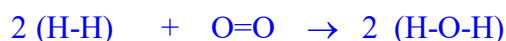
Ejemplos son las reacciones de fisión o fusión en las que la energía proviene de la pérdida de masa de los productos con respecto a la de los reactivos y su conversión en energía de acuerdo con el principio de equivalencia de Einstein. Como ejemplo tienen la siguiente reacción de fisión del uranio con número másico (nº de protones + neutrones) 235.



Una posible reacción de fisión de uranio 235. Dado que 1 uma = 1.6605 x 10⁻²⁷ kg, la pérdida de masa resulta ser de 3.4406 x 10⁻²⁸ kg. Según el principio de equivalencia de masa y energía de Einstein la liberación de energía es igual a: 3.4406 x 10⁻²⁸ kg x (2.998 10⁸ m/s)² = 3.092 x 10⁻¹¹ 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.



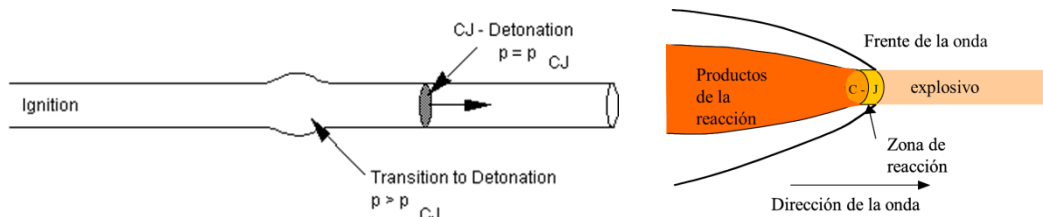
Reacción de oxidación completa del hidrógeno con oxígeno para formar agua. El valor medio de la energía liberada por átomo es igual a: $\frac{484000}{(2 \times 2 + 2) \times N_A} = 1.34 \times 10^{-19} \text{ J}$, doscientos millones de veces menor que la liberada en la reacción de fisión del uranio (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
- Si se utilizaba una pequeña carga explosiva se generaba rápidamente una onda de choque con una velocidad de propagación de 2-3 km/s

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



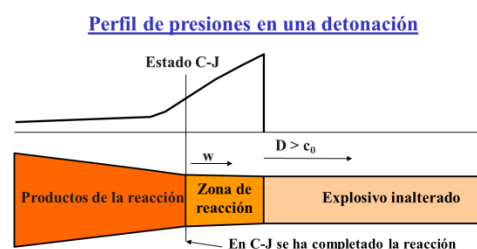
Tránsito deflagración-detonación (TDD) y esquema de la detonación. La superficie C-J indica dónde se ha completado la reacción

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.

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.

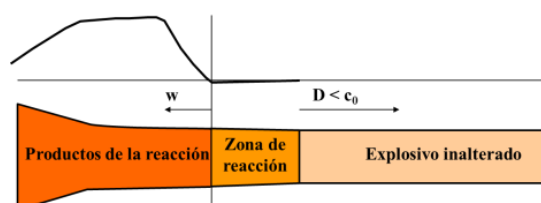


En la figura, D representa la velocidad de propagación de la reacción en el explosivo, c_0 la del sonido en el explosivo, y w es la velocidad inicial de los productos

La **deflagración** es una combustión particularmente rápida – pero su velocidad de propagación es inferior a la velocidad del sonido del medio por el que se propaga- siendo el mecanismo de propagación, por tanto, el correspondiente al de las combustiones: difusión de calor y materia. Deflagración es un término al que generalmente se hace referencia cuando, dada la rapidez de la combustión, la velocidad de producción de gases es tal que se origina una sobrepresión capaz de ocasionar daños (algunos autores la definen como una combustión que se propaga a una velocidad superior a la del sonido en el medio que lo rodea).

La sustancia reaccionante suele contener el oxígeno necesario para la oxidación y no hay ni formación de onda de choque en aquella ni, por tanto, discontinuidad de las variables termodinámicas (presión, temperatura, densidad y volumen específico). Por otra parte, la velocidad de propagación de una combustión es bastante dependiente de la presión, bien sea externa o la originada por el confinamiento al impedir el escape de los gases de la reacción.

Perfil de presiones en una deflagración



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

Así pues, aunque tanto en la detonación como en la deflagración se da la condición de espontaneidad (energía libre de Gibbs negativa, al ser en ambos casos reacciones exotérmicas con producción de gases) 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 (en sólidos)	Escala de la presión: <MPa
* En mezclas gaseosas, en la etapa previa al tránsito a detonación, puede alcanzar del orden del km/s	

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/cm²

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.

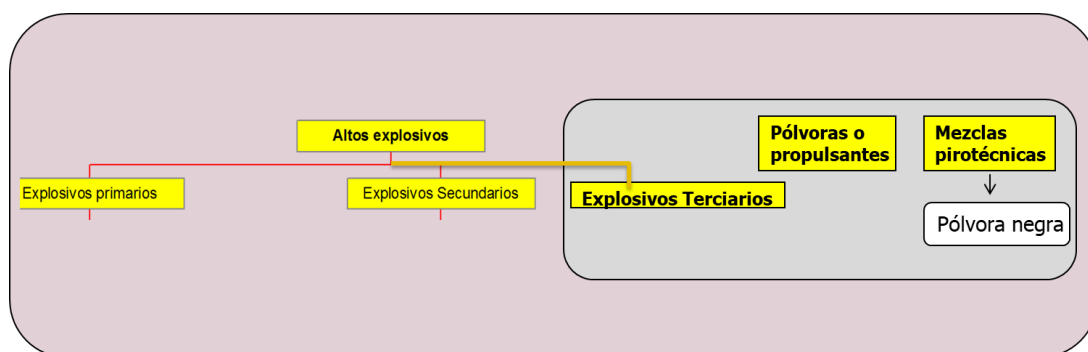
Definición, clasificaciones, composición y productos de reacción.

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.

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.

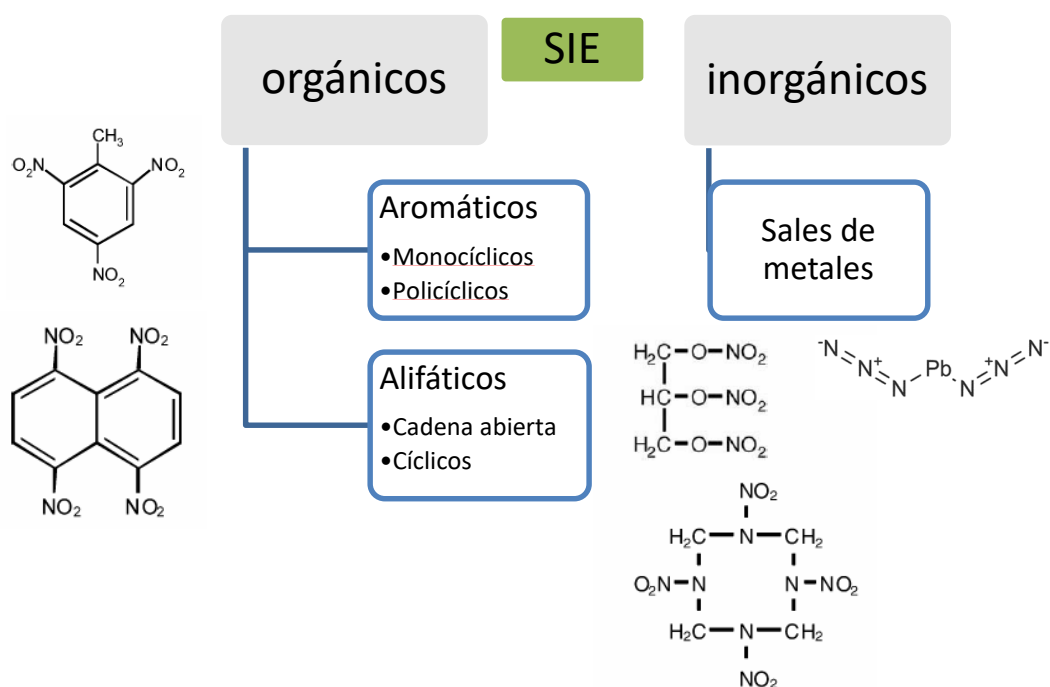


Clasificación de los materiales energéticos

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.

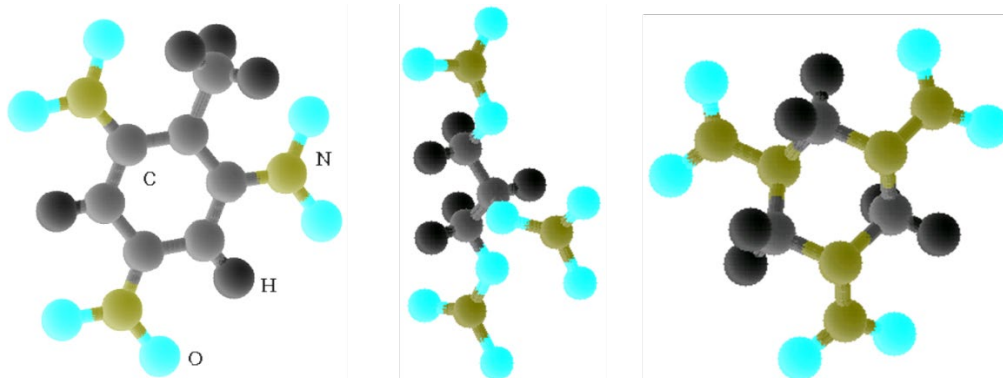
Las sustancias intrínsecamente explosivas pueden clasificarse por su composición y estructura según la figura adjunta.



Clasificación de las SIE por su estructura

Las moléculas de las SIE contienen algún grupo funcional que les otorga el carácter explosivo: $-N_3$ (Azida), $-NO_2$ (Nitro), $-ONO_2$ (Nitrato) u otros ($-OCIO_2$, $-OCIO_3$, $-N=C\ldots$).

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.



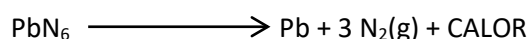
Moléculas de TNT, NG y RDX. La distancia entre los elementos combustibles, C y H, y el O es tan sólo de unos angstroms

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.



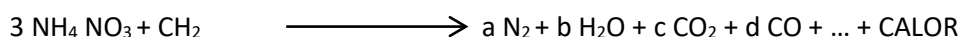
Los principales productos de la reacción son: CO_2 , H_2O , N_2 , O_2 , CO , H_2 , C , NO_x ...

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):

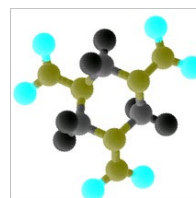
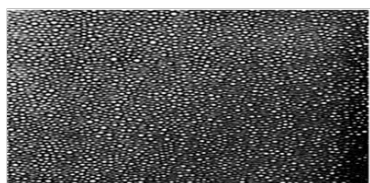


...libera la energía proveniente de su entalpía de formación.

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

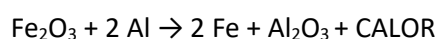


Aun no habiendo, en las mezclas, un contacto tan íntimo como en las SIE, la velocidad de detonación sigue siendo formidable debido al mecanismo de activación y generación de puntos calientes que se expondrá en un epígrafe posterior.



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:

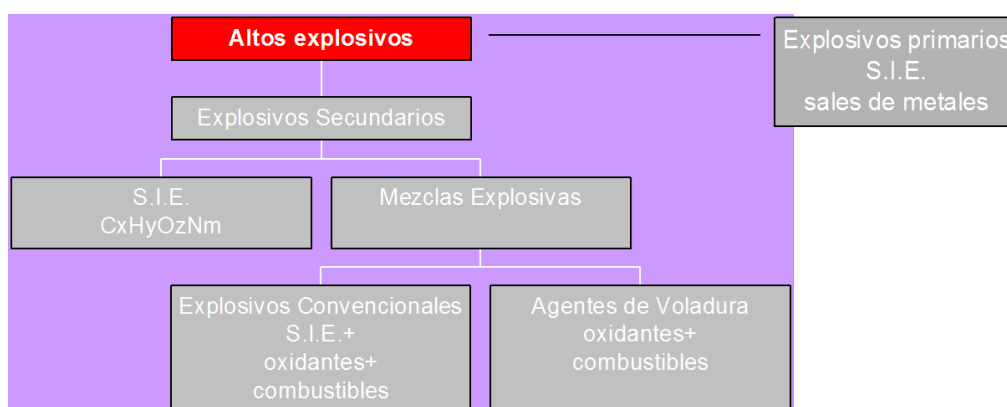


Todas estas reacciones - independientemente de que el régimen de descomposición sea una combustión, una deflagración o una detonación- son reacciones de oxidación-reducción. Los átomos de los reactivos se reorganizan para formar moléculas más estables

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.



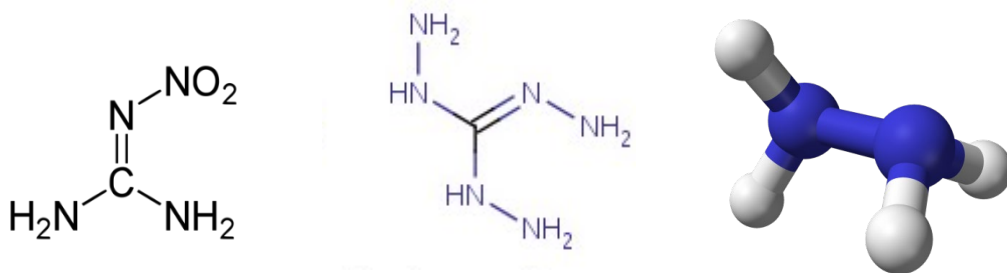
Clasificación de los altos explosivos

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 combustión-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
- Propulsantes 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 ($H_2 + O_2$)



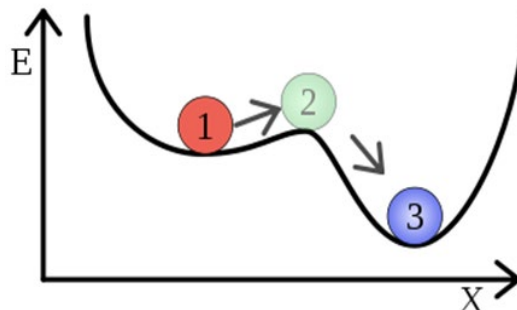
Moléculas de nitroguanidina, triamino guanidina e hidrazina

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...).

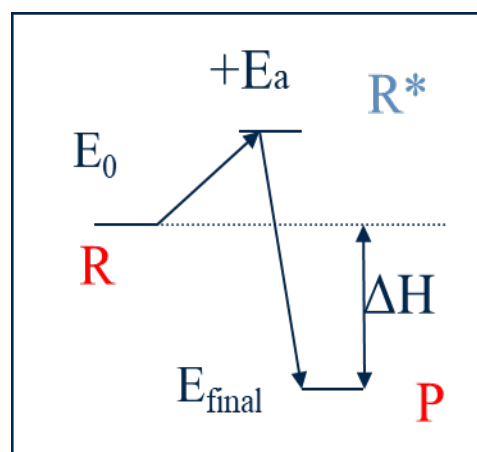
Algunas de estas mezclas están incorporadas en algunos de los componentes de los accesorios de voladura (cerilla iniciadora y pasta de retardo de los detonadores, en el núcleo de la mecha lenta o en el cordón de ignición). También se emplea, en la minería de la roca ornamental, la pólvora negra (una 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

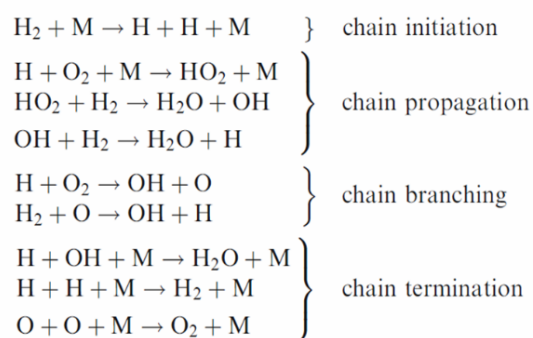
A pesar de su aparente estabilidad en las condiciones habituales de trabajo, los explosivos son sustancias cuyas moléculas están en un estado de equilibrio meta-estable o localmente estable (1) -mínimo local de energía E_0 -, de tal suerte que el aporte de una cierta cantidad de energía permite que los 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).



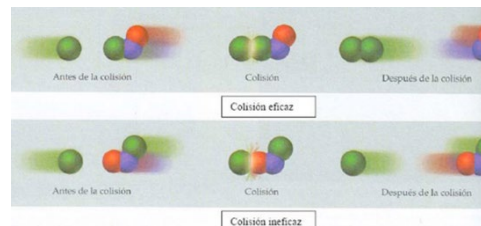
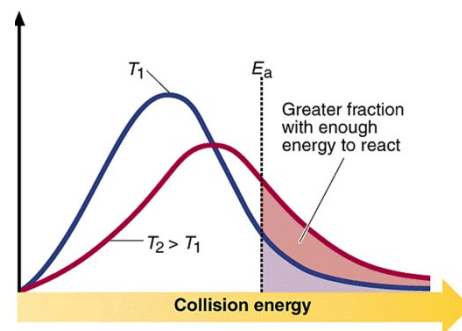
Se denomina energía de activación a la energía mínima necesaria para que las moléculas puedan alcanzar el Estado de Transición ($+E_a$) o estado de mínima energía potencial necesaria para que sea posible el inicio de la reacción entre las moléculas. O sea, la barrera de energía potencial requerida para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

$K = 1.28 \times 10^{-14} s^{-1}$, y dado que un año contiene $3.1536 \times 10^7 s$, integrando la ecuación en λ 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.

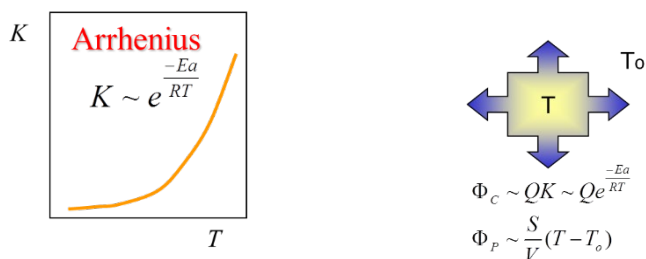


Para que la reacción exotérmica se propague debe haber una cierta concentración de las sustancias reaccionantes, deben estar en íntimo contacto y debe haber también una buena transferencia de la energía liberada al resto de moléculas reaccionantes. Mas el carácter exotérmico de una reacción no garantiza que ocurra el fenómeno de explosión. Por ejemplo, una combustión 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 (Φ_c , exponencial en T) y el flujo de pérdidas de calor (Φ_p , lineal en T) en la frontera del explosivo, de acuerdo con los modelos:

$$\Phi_c = Q\rho Ze^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \Phi_p = k \frac{s}{v}(T - T_p)$$

En donde, Q es el calor de reacción (J/kg), ρ es la densidad (kg/m³), s es la superficie (m²), v el volumen (m³), k el coeficiente de transmisión de calor, W / (m² K) y T_p es la temperatura externa.

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

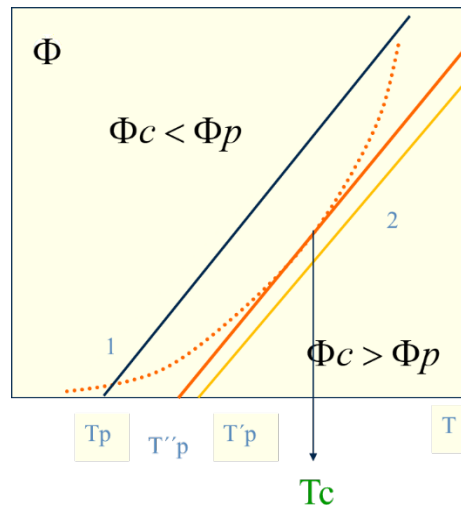


Gráfico ilustrativo de los posibles resultados del modelo convectivo de Semenov

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 carrito 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 auto-catalítica 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, **totalmente 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: $(T_c - T_p) \approx \frac{RT_p^2}{E_a}$

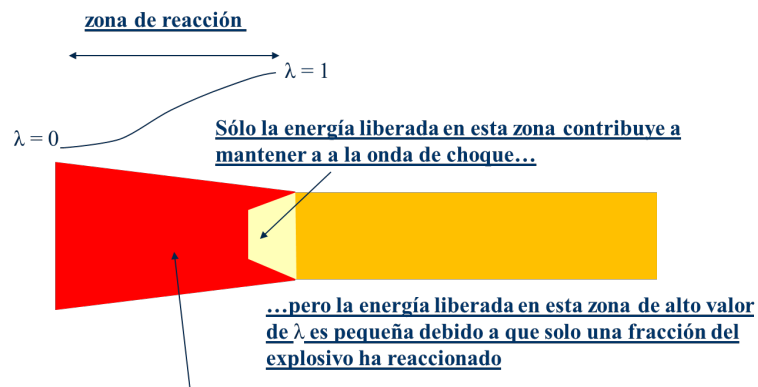
Por ejemplo, la pentrita reacciona cuando se alcanzan 196°C ($T_p = 469\text{K}$), y resolviendo la ecuación anterior se tiene $T_c = 206.5^\circ\text{C}$ (479.5K).

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.



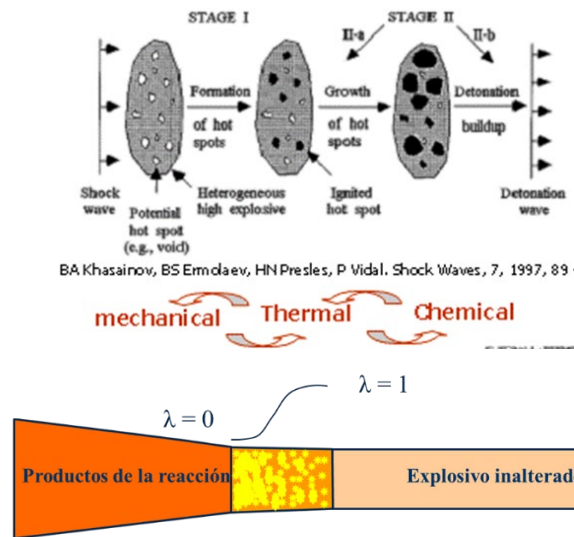
Caso de que la reacción progrese lentamente. La P y T han disminuido por la expansión de los gases y la energía liberada en la zona roja no contribuye ("alcanza") a la onda de detonación ($D - W > C$). La zona roja entre los gases en expansión y la zona amarilla adyacente al frente, indica el alcance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

Note, que cuanto menor es el diámetro de la carga, 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**.

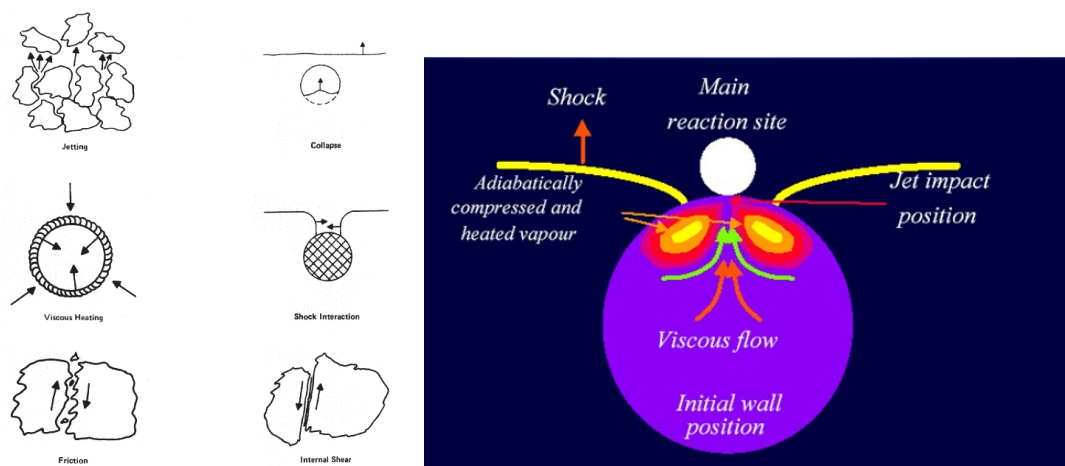
Según esta teoría, la descomposición se propaga a partir de pequeños centros de reacción (tamaño de micrómetro a decena de micrómetros) que alcanzan grandes temperaturas (500K-100K). Estos centros de reacción se *activan* o surgen en la masa explosiva con el paso de la onda de choque, propagándose la 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.

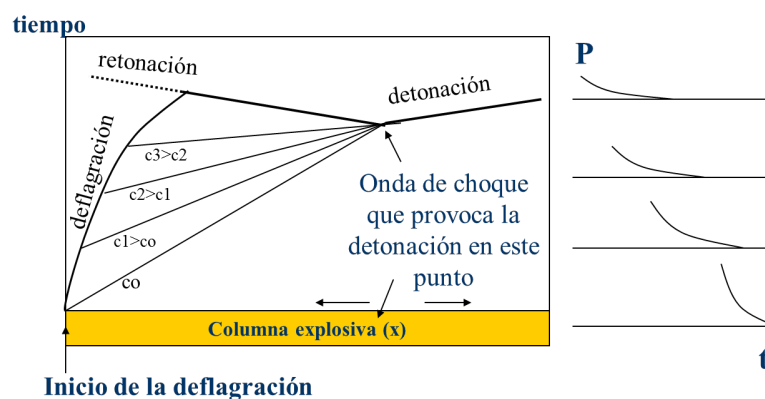
El fenómeno denominado “dead-pressing”, o muerte por presión, ocurre cuando explosivo es sometido a altas presiones: aumenta su densidad, desaparecen las burbujas y el explosivo se desensibiliza, pudiendo fallar la detonación -esto ocurre, lógicamente, cuando el explosivo se sensibiliza por dichas burbujas-. 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.



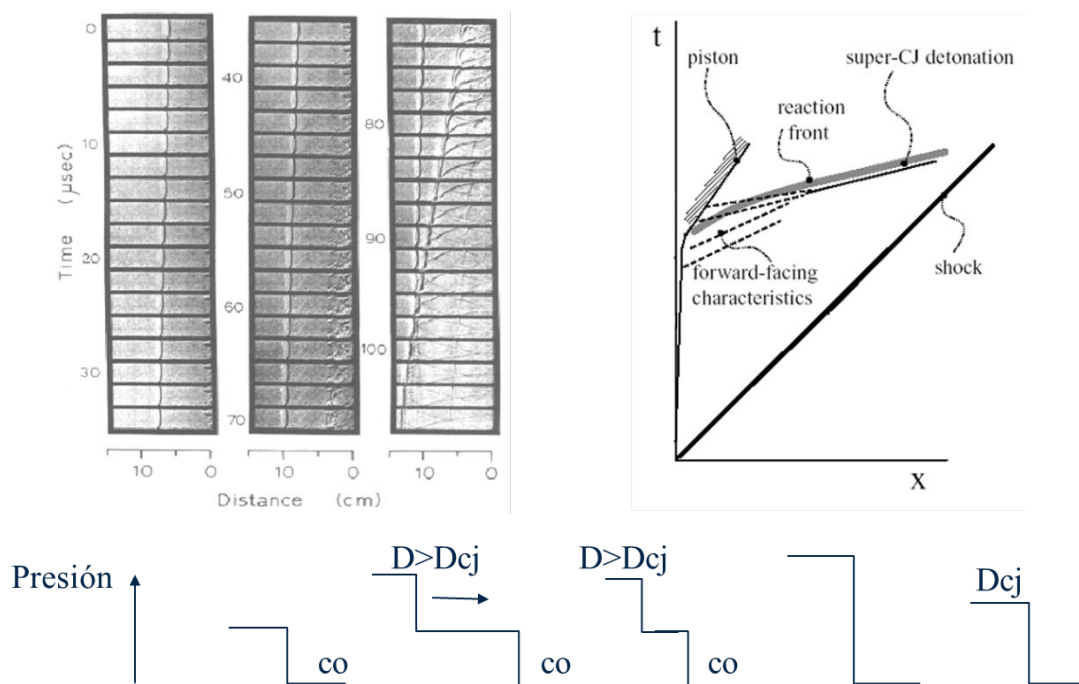
Esquema del tránsito deflagración-detonación. La aceleración de la llama produce un tren de ondas compresivas en la columna de explosivo, superponiéndose unas con otras al viajar a mayor velocidad (c_i)

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.



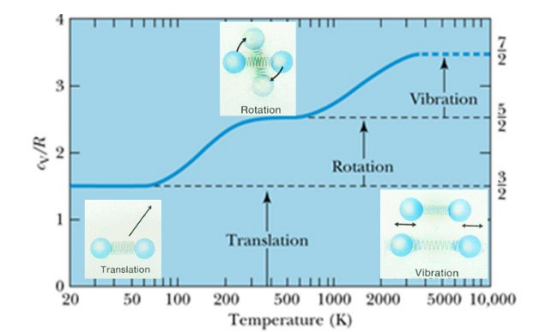
Generación de una onda de detonación en un medio explosivo (nitrometano más acetona) por la acción de una onda de choque (se propaga a una velocidad c_0). La detonación se inicia en la entrada del choque -tras un periodo de inducción durante el cual el explosivo se comprime y calienta- con una velocidad inicial D mayor que la D_{cj} (al estar el medio comprimido) que se atenuará a D_{cj} cuando el frente de la detonación alcance a la onda de choque

8. La energía de los explosivos

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 :

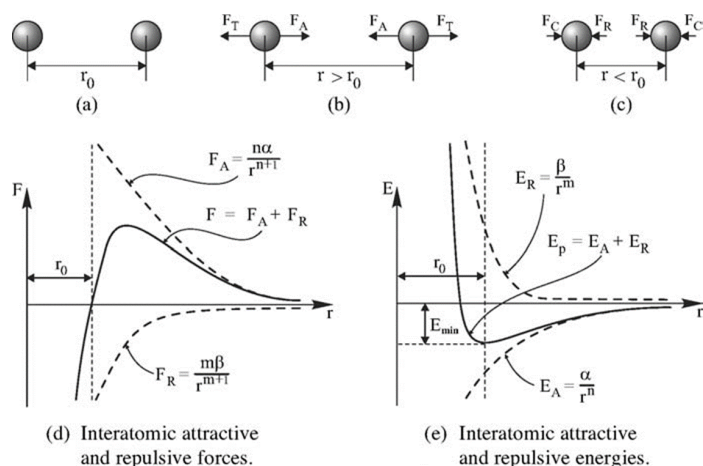


Conforme aumenta la T , aumentan los grados de excitados y el valor de C_v

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.

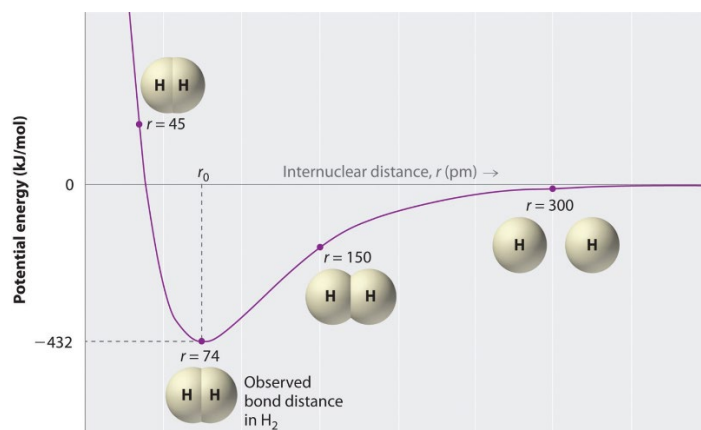
La **energía potencial** interna es debida a las fuerzas atractivas/repulsivas entre las moléculas, átomos, electrones, núcleos, nucleones... (elástica, química y atómica).

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)

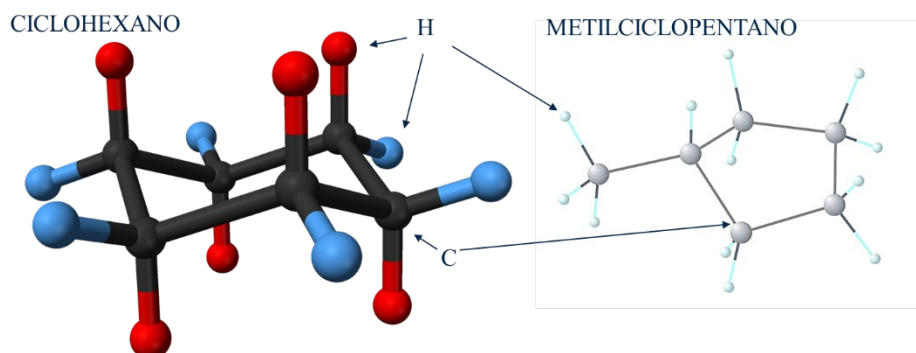
Y en la siguiente, se muestra el potencial de Morse empleado para representar la energía **potencial intramolecular** de una molécula diatómica debido a las fuerzas de **enlace químico**, que son también de carácter electrostático, pero considerablemente mayores que las intermoleculares.



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

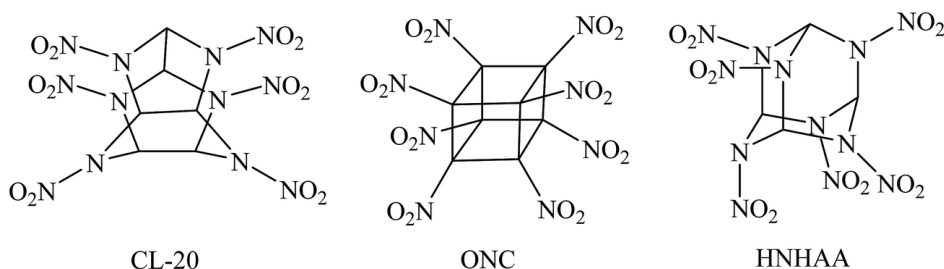
Naturalmente, para moléculas poliatómicas el modelo de interacción entre los átomos es más complicado pues las fuerzas de enlace entre cada dos átomos dependen también del resto de enlaces de la molécula.

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 al 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

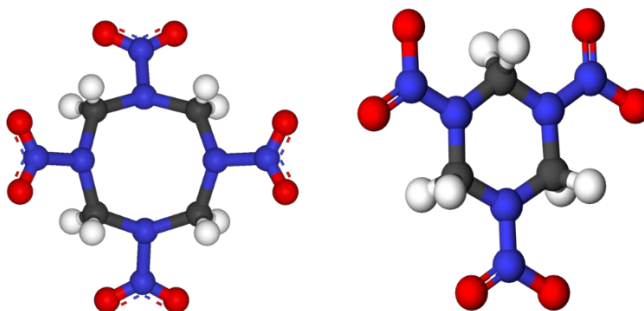
Energía de enlace

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-CH₃: -10 kcal/mol, O - C - NO₂: -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).

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, 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 siempre el trabajo degradado por fricción

P representa los productos, R los reactivos y Q_p es el calor de reacción a presión constante. $E_k(st)$ 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.

Q_p es el calor recibido/comunicado por el sistema durante el proceso (calor de reacción a P constante). 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 de reacción a presión constante es igual a la variación de entalpía del sistema. Note que de la definición de entalpía: $\Delta H = \Delta E + \Delta (P V)$.

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

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

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 $Q_p = -\Delta H$ y $Q_v = -\Delta E$.

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 kPa , temperatura de referencia de 298 K -tb. se utiliza 0 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 atm y una temperatura de referencia de 298 K en la reacción anterior:



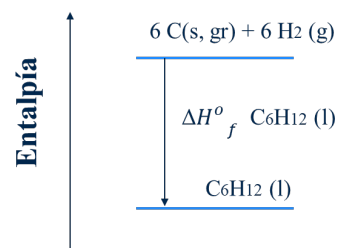
Las abreviaturas indican:

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

La entalpía estándar de formación del ciclohexano será:

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

El “o” indica estado estándar de 1 atm, y a los elementos en dicho estado estándar se les asigna un valor de entalpía igual a 0.



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

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta E_{298}^{\circ} + P \Delta V = \Delta E_{298}^{\circ} + \Delta nRT$$

$$(P = 1 \text{ atm, luego } \Delta P=0):$$

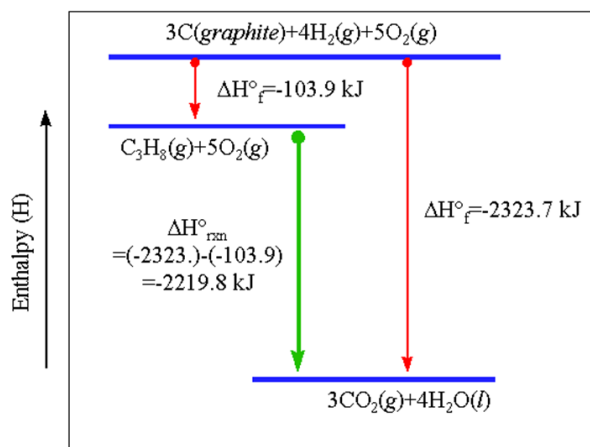
Con la entalpía/energía estándar de formación, supuesto que los reactivos y los productos se encuentran en las condiciones estándar (st°), el calor de reacción se obtiene como diferencia entre las entalpías estándar de formación de los productos y reactivos (ley de Hess):

V.g. a presión constante:

$$\Delta H^{\circ} = H_P(\text{st}^{\circ}) - H_R(\text{st}^{\circ}) =$$

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

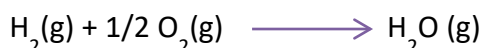
A la derecha se muestra como ejemplo la combustión completa del propano. Note que una vez definido el estado estándar como referencia, la entalpía de una reacción, estando en las condiciones



estándar tanto los productos como los reactivos, 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):



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

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	ΔH_{bond}° (kJ/mol)
H-H	436
O=O	496
O-H (media)	463

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

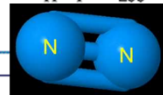
Por otra parte, si se desea obtener Q_{vo} . De $\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta E_{298}^{\circ} + P \Delta V = \Delta E_{298}^{\circ} + \Delta n R T$, se tiene:

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

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 también que a los calores de reacción Q se les ha añadido el subíndice “o” para indicar que el cálculo se ha realizado supuesto condiciones estándar.

En la figura se muestran algunos ejemplos del valor de la energía media de enlace recalcando 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 . Aunque generalmente se

Average Bond Enthalpies (kJ/mol)		
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	N≡N 941	O ₂ 495
C=N 615		
C≡N 891		
C=O 799		S=O 523
C≡O 1072		S=S 418



Carbon dioxide

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:

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

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 e masa) la ecuación anterior será:

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

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



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

Q_{vo} representará energía por unidad de masa.

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

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

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:

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

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:

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

Si los reactivos son sólidos Δn es igual a n. Combinando las ecuaciones anteriores:

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

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

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

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

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

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 H₂O (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 H₂O (g)]