

## 2. TERMOHEMIJA I TERMODINAMIKA EKSPLOZIVNIH PROCESA

### 2.1 Opšte napomene

Pri ispitivanju detonacionih karakteristika eksplozivnih materija (EM) u osnovi se srećemo sa tri osnovna problema:

- određivanje toplote eksplozije, specifične zapremine i sastava produkata eksplozije,
- proračun pritiska eksplozije i njegove promene pri širenju,
- predviđanje detonacionih svojstava novih EM i njihovih smeša.

Iz prvog zakona termodinamike promena unutrašnje energije sistema jednaka je količini oslobodjene toplote umanjenoj za izvršeni rad sistema nad okolinom:

$$\Delta E = q - A \quad (2.1)$$

q - toplota predata sistemu

A - izvršeni rad koji se izračunava po poznatoj jednačini:

$$A = \int_V^{V+\Delta V} p dV \quad (2.2)$$

$\Delta V$  - promena zapremine u toku procesa.

Prvi zakon termodinamike omogućava uspostavljanje veze između toplotnog efekta reakcije i promene unutrašnje energije ili entalpije. Toplotnim efektom se naziva količina toplote oslobodjena ili apsorbirana u toku reakcije.

U termohemiji toplotni efekt egzotermne reakcije (Q) označen je sa pozitivnim znakom (+), a endotermne negativnim (-). Međutim, u termodinamici je usvojeno obrnuto označavanje: apsorbirana količina toplote q označava se pozitivnim znakom, a oslobodjena negativnim. Prema tome je  $Q = -q$ .

Za izohorske procese ( $\Delta V = 0$ ,  $A = 0$ ) je:

$$Q_V = -\Delta E \quad (2.3)$$

-  $Q_V$  je toplotni efekt pri konstantnoj zapremini.

Ako se proces odvija pri konstantnom pritisku, onda je toplotni efekt ( $Q_p$ ) dat sledećim izrazom:

$$Q_p = -(\Delta E + p \Delta V) = -\Delta h \quad (2.4)$$

Prema tome, toplotni efekat pri konstantnoj zapremini ( $Q_V$ ) jednak je smanjenju unutrašnje energije sistema, a toplotni efekat pri konstantnom pritisku ( $Q_P$ ) je jednak smanjenju entalpije sistema. Razlika toplotnih efekata pri konstantnoj zapremini i konstantnom pritisku je:

$$Q_P - Q_V = p \Delta V \quad (2.5)$$

U toku eksplozivnih procesa razmatraju se sledeći toplotni efekti: toplota formiranja, toplota sagorevanja i toplota eksplozije.

**Toplota formiranja** je toplotni efekat dobijen pri formiranju 1 mol datog jedinjenja od slobodnih elemenata u standardnim uslovima. Standardni uslovi su: temperatura 25 °C i pritisak 1 atm (760 mm Hg).

**Toplota sagorevanja** je količina toplote koju materija oslobađa pri sagorevanju u kiseoniku (po 1 g-mol EM).

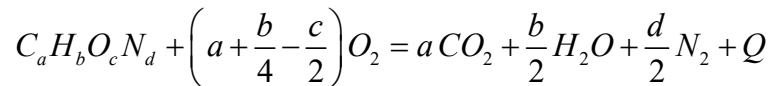
**Toplota eksplozije** je količina toplote koja se oslobodi eksplozijom 1 kg EM.

Ako su reagujuće materije idealni gasovi i ako temperatura pre i posle reakcije ostaje konstantna (takvi uslovi se ostvaruju pri kalorimetrijskim uslovima), jednačina (2.5) se može napisati u sledećem obliku:

$$Q_V = Q_P + p(V_2 - V_1) = Q_P + p v(n_2 - n_1) = Q_P + \Delta n RT \quad (2.6)$$

Ovde je  $\Delta n$ -promena broja molova gasa kao rezultat procesa. Važno je, sa praktičnog stanovišta, da ovaj odnos važi i za slučaj kada u reakciji učestvuju čvrste i tečne EM. U ovom slučaju moguće je zanemariti promenu zapremine zbog promene broja molova ovih materija u poređenju sa promenom zapremine gasovitih produkata reakcije.

Neka je reakcija sagorevanja materije u kiseoniku data sledećom jednačinom:

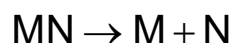


Ako je materija  $C_a H_b O_c N_d$  čvrsta, a formirana voda u tečnom stanju, onda će biti:

$$\Delta n = n_2 - n_1 = \left(a + \frac{d}{2}\right) - \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right) = \frac{d}{2} + \frac{c}{2} - \frac{b}{4}$$

$$Q_V = Q_P + RT \left(\frac{d}{2} + \frac{c}{2} - \frac{b}{4}\right)$$

Toplotni efekat zavisi od temperature pri kojoj se reakcija odigrava. Razmotrimo kao primer reakciju monomolekularnog raspada pri konstantnoj zapremini koja se odvija po jednačini:



Prema jednačini (2.3) biće  $Q_V = -\Delta E = -(E_M + E_N - E_{MN})$ . Imajući u vidu da je  $(\partial E/\partial T)_V = C_V$ , diferenciranjem jednačine (2.3) po T pri  $V = \text{const}$ , dobija se:

$$\frac{dQ_V}{dT} = -\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_V = -(C_{VM} + C_{VN} - C_{VMN}) = -\Delta C_V$$

Integracijom ovog izraza u granicama od  $T_1$  do  $T_2$ , dobija se:

$$Q_V^{T_2} = Q_V^{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT \quad (2.7)$$

Ako se proces odvija pri konstantnom pritisku ( $p = \text{const}$ ), onda se shodno (2.4) dobija:

$$Q_P^{T_2} = Q_P^{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT \quad (2.8)$$

## 2.2 Sastav produkata eksplozije

Sastav produkata sagorevanja zavisi od odnosa pojedinih elemenata koje sadrži EM, u prvom redu od odnosa između gorivih elemenata i kiseonika, što se određuje preko bilansa ili koeficijenta kiseonika.

Pod pojmom **bilans kiseonika** podrazumeva se višak ili manjak kiseonika u odnosu na količinu kiseonika u EM, potrebnu za potpunu oksidaciju gorivih komponenata.

Pod pojmom **koeficijent kiseonika** podrazumeva se odnos količine kiseonika u EM prema ukupnoj količini gorivih komponenti (potpuno oksidisanih) u EM.

Za EM sastava  $C_a H_b O_c N_d$ , gde indeksi označavaju broj atoma, bilans ( $B_k$ ) i koeficijent ( $K_k$ ) kiseonika su:

$$B_k = \frac{16\left(c - 2a - \frac{b}{2}\right)}{M} \cdot 100 \quad [\%]$$

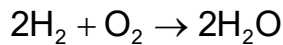
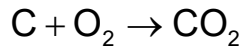
$$K_k = \frac{c}{2a + \frac{b}{2}} \cdot 100 \quad [\%]$$

Pri tome se podrazumeva potpuna oksidacija C do  $CO_2$ , pa je zato  $2a$ , i potpuna oksidacija  $H_2$  do  $H_2O$ , pa je zato  $b/2$ . Broj 16 u prvoj formuli predstavlja atomsku masu kiseonika, a M molekularnu masu EM.

$B_k$  može imati i pozitivne i negativne vrednosti, dok  $K_k$  ima samo pozitivne vrednosti.

Prema bilansu kiseonika sve EM možemo razvrstati u nekoliko grupa: sa pozitivnim, nultim, negativnim, jako negativnim  $B_k$  i na EM bez kiseonika.

Eksplozivne materije sa pozitivnim i nultim bilansom kiseonika karakterišu se time što ugljenik i vodonik u procesu eksplozivnog preobražaja oksidišu do  $CO_2$  i  $H_2O$  prema sledećim jednačinama:



Ako je  $B_k > 0$  u gasovitim produktima se pojavljuje i mala količina slobodnog kiseonika. U ovu grupu materija spadaju: amonijumnitrat, nitroglicerina i dr. Da bi EM pripadala ovoj grupi mora biti zadovoljen uslov:

$$c > 2a + \frac{b}{2}$$

EM sa  $B_k = 0$  zadovoljava uslov:

$$c = 2a + \frac{b}{2}$$

Takav je nitroglikol i gotovo sve praškaste EM koje se koriste u privredne svrhe.

EM sa negativnim bilansom kiseonika nemaju dovoljno kiseonika za potpuno sagorevanje ugljenika i vodonika, usled čega u produktima eksplozivnog preobražaja dolazi do stvaranja veće količine CO, a ako je jako negativan  $B_k$ , onda ima i elementarnog ugljenika. U okviru ove grupe razlikujemo EM sa negativnim  $B_k$  kada je zadovoljen uslov:

$$c < 2a + \frac{b}{2}$$

i EM sa jako negativnim  $B_k$ , kada je zadovoljen uslov:

$$c < 2a$$

Ovoj grupi eksplozivnih materija pripada većina brizantnih EM koje se koriste u vojne svrhe, npr. pentrit i heksogen imaju slabo negativan  $B_k$ , a TNT ima jako negativan  $B_k$ .

EM bez kiseonika obuhvataju one materije koje u svom sastavu nemaju kiseonik, npr. olovoazid ( $PbN_6$ ).

U Tabeli 2.1 date su vrednosti bilansa i koeficijenta kiseonika za pojedine EM.

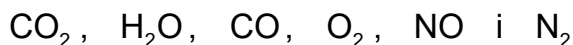
Tabela 2.1

EKSPLOZIVNA MATERIJA	Formula	Molekulska masa [g/mol]	K <sub>k</sub> [%]	B <sub>k</sub> [%]
Tetranitrometan	C(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	196	400	49.0
Amonijumperhlorat	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	117.5	200	34.0
Amonijumnitrat	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80	150	20.0
Nitroglicerina	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (ONO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	227	105.9	3.5
Nitroglikol	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ONO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	152	100	0.
Pentrit	C(CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	316	85	-10.1
Živin fulminat	Hg(CNO) <sub>2</sub>	284	50	-11.3
Heksogen	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	222	66.6	-21.6
Oktogen	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	296	66.6	-21.6
Nitrovanidin	CN <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	104	50	-30.8
Tetrit	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NCH <sub>3</sub>	287	40.5	-47.4
Trinitrotoluol	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	227	36	-73.9

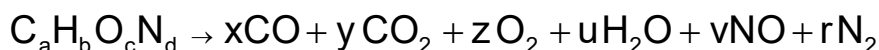
Pri proračunu sastava produkata eksplozije korišćenjem metode hemijske ravnoteže u zavisnosti od bilansa kiseonika postupa se na sledeći način:

1) EM sa B<sub>k</sub> > 0

Ekperimentalna istraživanja su pokazala da se produkti eksplozivnog preobražaja sastoje iz:



Opšti oblik jednačine eksplozivnog preobražaja može se napisati u obliku:



Za nalaženje nepoznatih koeficijenata (x,y,z,u,v i r) formiraju se sledeće jednačine:

$$a = x + y$$

$$b = 2u$$

$$c = x + 2y + 2z + u + v$$

$$d = v + 2r$$

Na taj način dobijamo 4 jednačine sa 6 nepoznatih, pa se koriste i dve jednačine za konstante ravnoteže sledećih naknadnih reakcija:



Naime, konstante ravnoteže za prethodne reakcije su:

$$K_{p,CO_2} = \frac{x^2 z p}{y^2 n} \quad ; \quad K_{p,NO} = \frac{v^2}{r z}$$

Ovde je:

p - pritisak eksplozije

n - ukupni broj molova gasovite smeše

Reakcija:  $v_1 A_1 + v_2 A_2 \leftrightarrow v_3 A_3 + v_4 A_4$

$$K_p = \frac{p_{A_3}^{v_3} \cdot p_{A_4}^{v_4}}{p_{A_1}^{v_1} \cdot p_{A_2}^{v_2}} \quad ; \quad K_n = \frac{n_{A_3}^{v_3} \cdot n_{A_4}^{v_4}}{n_{A_1}^{v_1} \cdot n_{A_2}^{v_2}}$$

(parcijalni pritisci)                      (broj molova)

$$K_p = K_n \left( \frac{p}{n} \right)^{\Delta v} \quad \Delta v = v_3 + v_4 - v_1 - v_2$$

Znajući temperaturu eksplozije ( $T_e$ ) i konstante ravnoteže  $K_{p,CO_2}$  i  $K_{p,NO}$  možemo naći sve nepoznate.

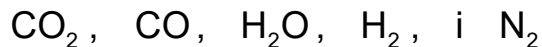
Rešenje se obično izvodi na sledeći način:

Pretpostavi se određena temperatura eksplozije  $T_e$  i iz tablica se nađu za tu temperaturu vrednosti konstanti ravnoteže, formiraju se prethodne jednačine i odrede nepoznate. Posle toga, proverava se pravilnost usvojene  $T_e$  tako što se za datu jednačinu eksplozivnog preobražaja izračunava  $T_e$ , pa ako je ona bliska pretpostavljenoj postupak je rešen, a ako nije, celi postupak se ponavlja.

## 2) EM sa $B_k < 0$

Količina kiseonika nije dovoljna za potpunu oksidaciju, ali je dovoljna za potpuno stvaranje gasova.

Produkte eksplozije ove grupe EM čine:



Opšti oblik jednačine eksplozivnog preobražaja je:



Za nalaženje nepoznatih koriste se sledeće jednačine:

$$a = x + y$$

$$b = 2z + 2u$$

$$c = x + 2y + u$$

$$d = 2r$$

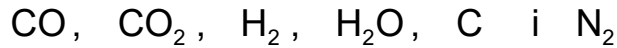
Kao peta jednačina koristi se konstanta ravnoteže reakcije vodenog gasa:



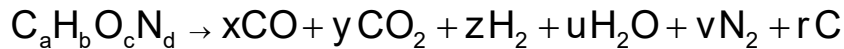
$$K_p = \frac{x u}{y z}$$

### 3) EM sa jako negativnim $B_k$

Produkti eksplozije ove grupe EM su sledeće komponente:



Osim toga, kako eksperimenti pokazuju u produktima ove grupe uvek ima malih količina amonijaka, ugljovodonika i cijano-jedinjenja, koje u ovom proračunu ne uzimamo u obzir. Tako se reakcija eksplozivnog preobražaja može napisati na sledeći način:



Mogu se napisati sledeće jednačine:

$$a = x + y + r$$

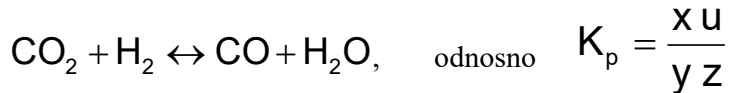
$$b = 2z + 2u$$

$$c = x + 2y + u$$

$$d = 2v$$

Koriste se za proračun i dve konstante ravnoteže:

- za vodeni gas:



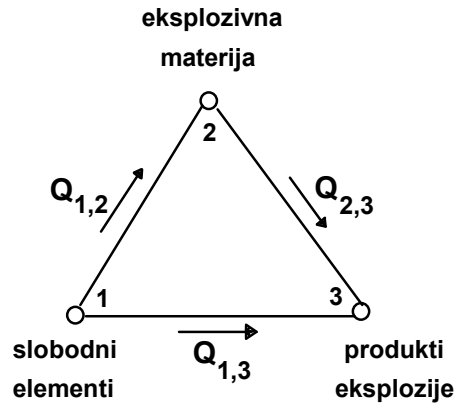
- tzv. reakcija gasa visoke peći:



Kod nekih EM gde se u znatnijim količinama u produktima eksplozivnog preobražaja još pojavljuju i OH, H, N i O moraju se uzeti u obzir i dodatne jednačine disocijacije i njihove konstante.

### 2.3 Toplotni efekti

Pri određivanju toplotnih efekata koristi se Hess-ov zakon koji glasi: toplotni efekat reakcije ( $Q_V$  ili  $Q_P$ ) ne zavisi od puta kojim se reakcija odvija, već isključivo od početnog i krajnjeg stanja sistema. Ovo se može ilustrovati Hess-ovim trouglom (sl. 2.1)



Slika 2.1. Hess-ov trougao

Za prelaz sistema iz početnog stanja slobodnih elemenata (1) u konačno stanje produkata eksplozivnog procesa (3) postoje dva puta.

Prvi put: iz slobodnih elemenata možemo najpre dobiti EM i toplotni efekat označiti sa  $Q_{1,2}$  (to je toplota stvaranja EM), a zatim EM inicijacijom dovodimo (ili eksplozijom ili sagorevanjem) u stanje produkata, pri čemu se ostvaruje toplotni efekat  $Q_{2,3}$  (toplota eksplozije ili sagorevanja).

Drugi put: iz početnog stanja slobodnih elemenata možemo direktno dobiti konačno stanje produkata uz ostvareni toplotni efekat  $Q_{1,3}$  (toplota stvaranja produkata eksplozivnog preobražaja).

Prema Hess-ovom zakonu suma izdvojenih toplotnih efekata po prvom putu jednaka je toplotnom efektu drugog puta:

$$Q_{1,2} + Q_{2,3} = Q_{1,3}$$

Gornju jednačinu možemo napisati u obliku:

$$Q_{2,3} = Q_{1,3} - Q_{1,2}$$

što znači da je toplota eksplozije jednaka toploti stvaranja produkata eksplozije umanjenoj za toplotu stvaranja EM.

Toplota eksplozije uvek se određuje za konstantnu zapreminu zbog toga što je u praksi preobražaj eksplozivne materije praćen naglim porastom pritiska uz neznatnu promenu zapremine.

Toplota eksplozije može biti određena i neposredno, eksperimentalnim putem (kalorimetrijskim merenjima čija tačnost dostiže do 0.1%).

Izračunavanju toplote eksplozije pristupa se u slučajevima kada je nemoguća upotreba eksperimentalnog puta ili kada je neophodna prethodna teorijska ocena još nesintetizovane EM. Toplota eksplozije može se sračunati korišćenjem tablica u kojima su date toplote (entalpije) stvaranja određenih EM i tablica u kojima su date entalpije produkata sagorevanja za razne temperature od 300 do 6000 K ( $Q_{2,3} = Q_{1,3} - Q_{1,2}$ ).

U tabeli 2.2 date su toplote eksplozije za neke eksplozivne materije (voda se nalazi u parnom stanju).

Tabela 2.2

EKSPLOZIVNA MATERIJA	Formula	Toplota eksplozije $Q_v$ [kJ/kg]
Pentrit	$C_5H_8O_{12}N_4$	5790
Heksogen	$C_3H_6O_6N_6$	5727
Oktogen	$C_4H_8O_8N_8$	5108
Tetril	$C_7H_5O_8N_5$	4598
Trotil	$C_7H_5O_6N_3$	4222
Dinitrobenzol	$C_6H_4O_4N_2$	3428

## 2.4 Temperatura eksplozije

**Temperatura eksplozije** je maksimalna temperatura do koje se zagrevaju produkti eksplozivne reakcije.

Eksperimentalno određivanje ove temperature je veoma teško zbog toga što je vreme trajanja maksimalne temperature izvanredno kratko i što temperatura produkata eksplozije, pošto dostigne maksimalnu vrednost, naglo pada. Merenje temperature eksplozije kontaktnom metodom je nemoguće zbog značajnog mehaničkog dejstva eksplozije. Danas je razrađena metoda merenja temperature eksplozije na bazi spektroskopske analize svetlosti pri eksploziji. Smatra se da je tačnost ove metode  $\pm 100$  °C.

Temperatura eksplozije obično se određuje računskim putem zbog velike složenosti postupaka njenog eksperimentalnog određivanja. Proračun se zasniva na pretpostavci da je eksplozivna reakcija adijabatski proces koji se odvija u konstantnoj zapremini i da se toplota oslobođena pri eksploziji troši samo za zagrevanje produkata eksplozije.

Temperatura eksplozije može se sračunati na više načina, i to u zavisnosti od podataka kojima raspolažemo.

1) Ukupni toplotni efekat ( $Q_v$ ) i funkcionalna zavisnost  $C_v(t)$  (Kastova metoda). Kast je iz polinoma  $C_v=C_v(t)$  uzeo samo prva dva člana i eksperimentalno je odredio koeficijente **a** i **b** u jednačini:

$$C_v = a + b t$$

Vrednosti koeficijenata **a** i **b** za interval temperature od 0 do t za različite gasove date su u tabeli 2.3.

Tabela 2.3

Gas	<b>a</b> [J/mol °C]	<b>b</b> [J/mol °C <sup>2</sup> ]
H <sub>2</sub> O	16.72	8.987 · 10 <sup>-3</sup>
Dvoatomni gasovi (H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO, NO)	20.064	1.881 · 10 <sup>-3</sup>
CO <sub>2</sub>	37.62	1.424 · 10 <sup>-3</sup>
Četvoroatomni gas (NH <sub>3</sub> )	41.8	1.881 · 10 <sup>-3</sup>
Petoatomni gas (CH <sub>4</sub> )	50.16	1.881 · 10 <sup>-3</sup>
Ugljenik (C)	25.08	—

Sada je:

$$Q_v = \left( \sum v_i a_i + \sum v_i b_i t \right) \cdot t$$

$$\sum v_i b_i t^2 + \sum v_i a_i t - Q_v = 0$$

$v_i$  - broj molova i-tog produkta u produktima sagorevanja EM

$$t_{1,2} = \frac{-\sum v_i a_i \pm \sqrt{\left(\sum v_i a_i\right)^2 + 4Q_v \sum v_i b_i}}{2\sum v_i b_i} \quad [^{\circ}\text{C}]$$

2) Ukupni toplotni efekat ( $Q_v$ ) i srednja specifična toplota  $C_v$  u tabelarnom obliku za različite temperature (Nernstove tablice).

$$T_e = \frac{Q_v}{\sum v_i \bar{C}_{v,i}}$$

3) Ukupni toplotni efekat ( $Q_v$ ) i promena unutrašnje energije ( $\Delta E$ ). U zavisnosti od temperature možemo promenu unutrašnje energije  $\Delta E$  proračunati iz tablica za  $\Delta H$  ili možemo imati tablične podatke za  $\Delta E$ . Temperatura se proračunava na sledeći način: najpre se pretpostavi  $T_e$ , zatim se za tu vrednost temperature sumiraju razlike unutrašnjih energija  $\Delta E$  odgovarajućih produkata eksplozije; ako je dobijeno  $\Delta E$  jednako  $Q_v$ , onda je temperatura eksplozije  $T_e$  upravo jednaka pretpostavljenoj temperaturi; ako je  $\Delta E < Q_v$  u sledećem koraku predpostavlja se viša

temperatura, a ako je  $\Delta E > Q_V$  onda se pretpostavlja niža temperatura. U tabeli 2.4 prikazane su računске vrednosti temperatura eksplozije za neke EM.

Tabela 2.4

EKSPLOZIVNA MATERIJA	Temperatura eksplozije [K]
Trinitrotoluol (TNT)	3370
Heksogen	3650
Nitroglicerín	3470
Tetrit	3970
Pentrit	4500
Olovoazid	3700
Olovotrirezorcínat	2700