

Термодинамика и термохимия процессов горения и взрыва

Важнейшими параметрами эффективности ВС являются теплоты сгорания- $Q_{\text{сгор}}$, и теплоты взрывчатого превращения - $Q_{\text{вп}}$, поскольку эти тепловые эффекты определяют баллистические и взрывчатые характеристики. Основная задача термохимии состоит в корректной оценке этих тепловых эффектов.

Кислородный баланс, кислородный коэффициент, коэффициент избытка окислителя

Чтобы оценить энергетические возможности ВС, необходимо найти соотношение между горючими компонентами и окислителем в молекуле. Это соотношение можно характеризовать величиной кислородного баланса (КБ) КБ - выраженный в % избыток или недостаток окислителя в составе ВВ в расчете на полное окисление горючих элементов до высших окислов.

Для ВС формулы $C_aH_bO_cN_d$:

$$KB = \frac{(c - 2a - 0.5b) \cdot 16}{MM_{BV}} \cdot 100\% , \quad (4.1)$$

Пример: рассчитать KB тротила

$C_7H_5O_6N_3$, $MM_{\text{тротила}}=227$:

$$KB = \frac{(6 - 14 - 2.5) \cdot 16}{227} \cdot 100\% = -74\% .$$

Это означает, что на 100г ТНТ нехватает 74г кислорода, чтобы окислить все горючие элементы до высших оксидов (CO_2 , H_2O)

ВВ с положительным КБ принято называть окислителем. Избыток в молекуле ВВ горючего, как и избыток окислителя, с точки зрения энергетики, играет роль балласта.

Зная КБ отдельных компонентов, можно рассчитать состав смеси с заданным КБ.

ПРИМЕР: Рассчитать количество ТНТ и NH_4NO_3 , необходимое для приготовления 1 кг амматола с КБ= -10%

1. Рассчитывается КБ каждого индивидуального компонента:

$$\text{NH}_4\text{NO}_3: \quad \text{КБ} = \frac{(3-2) \cdot 16}{80} \cdot 100\% = +20\%$$

$$\text{ТНТ}: \quad \text{КБ} = -74\%$$

2. Составляется система из двух уравнений: по массе и по содержанию кислорода

X - количество ТНТ в смеси

Y - количество селитры

$$X + Y = 1000 \quad (1)$$

$$X \cdot (-74) + Y \cdot (+20) = 1000 \cdot (-10) \quad (2), \text{ откуда}$$

$$X = 319 \text{ г.} \quad Y = 681 \text{ г.}$$

Для расчета КБ смесевой системы необходимо составить брутто-формулу смеси.

Если система содержит металл в количестве M_K , а его высшая валентность n , и галоген в количестве X_e , то для ВС состава $CaH_bO_cN_dX_eM_K$

$$KB = \frac{(c + 0.5e - 2a - 0.5b - 0.5 \cdot n \cdot k) \cdot 16}{MM_{VV}} \cdot 100\% \quad (4.2)$$

Поскольку при расчете КБ учитывается молекулярная масса, КБ зависит от содержания в молекуле азота.

Энергетические возможности можно оценить с помощью кислородного коэффициента или коэффициента избытка окислителя.

Кислородный коэффициент A :

$$A = \frac{c + 0.5e}{2a + 0.5b + 0.5 \cdot n \cdot k} \cdot 100\% \quad (4.3)$$

Коэффициент избытка окислителя α :

$$\alpha = \frac{c + 0.5e}{2a + 0.5b + 0.5 \cdot n \cdot k} \quad (4.4)$$

Самые выгодные с точки зрения энергетики : $A = 100\%$, $\alpha = 1$.

Чрезвычайно невыгодно иметь в молекуле окислитель уже связанный с горючим.
Это означает, что ВВ уже частично сгорело.

Пример: ТЭН $C-(CH_2-O-NO_2)_4$

В молекуле ТЭНа четыре связи С-О, на каждую связь "горючее-окислитель" теряется ~ 100 КДж тепла, таким образом для ТЭНа эта потеря составляет ~ 400 КДж/моль

Термохимия процессов горения и взрыва

Термохимию процессов горения и взрыва можно рассматривать совместно, поскольку химизм процессов горения и взрыва ВС очень близок. В термохимии традиционно существует две системы знаков: термохимическая и термодинамическая. Термохимическая исходит от окружающей среды: в ней тепловыделение (экзотермические процессы) оценивается знаком плюс (+), поглощение тепла (эндотермические процессы) - знаком минус (-).

В термодинамической системе исходят от самой системы. В ней тепловыделение идет со знаком (-), а поглощение тепла со знаком (+).

Первое начало термодинамики в термохимической системе знаков имеет вид:

$$Q_v = Q_p + A , (4.5)$$

где Q_v - тепловой эффект реакции при $v=\text{const}$ (изохорный тепловой эффект);

Q_p - тепловой эффект реакции при $p=\text{const}$ (изобарный тепловой эффект);

A - работа расширения (внешняя работа).

Первое начало термодинамики в термодинамической системе знаков имеет вид:

$$\Delta H = \Delta U + A , (4.6)$$

где ΔH - изменение теплосодержания системы;

ΔU - изменение внутренней энергии системы;

A - работа, совершенная системой;

Переход от одной системы знаков к другой:

$$\Delta H = -Q_p \quad , \quad (4.7)$$

$$\Delta U = -Q_v \quad , \quad (4.8)$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = \Delta V \cdot P = \Delta n \cdot RT \quad , \quad (4.9)$$

где Δn - изменение числа молей газообразных продуктов в процессе химической реакции

$$\Delta n = n_2 - n_1,$$

где n_1 - число молей газообразных продуктов, вступающих в реакцию;

n_2 - число молей газообразных продуктов, полученных в результате реакции.

Тогда:

$$Q_v = Q_p + \Delta nRT \quad . \quad (4.10)$$

Все термодинамические расчетные величины принято приводить к стандартным условиям:

$$P = 1 \text{ кг/см}^3 = 760 \text{ мм.рт.ст.} = 101,3 \text{ КПа}$$

$$T = 298,15 \text{ °К (25°С)}$$

$$R = 8,31 \text{ Дж/мольК, отсюда}$$

$$RT = 2,48 \text{ КДж/моль, отсюда}$$

$$Q_v = Q_p + 2.48\Delta n \quad . \quad (4.11)$$

Уравнение (4.11) - переход от изобарного теплового эффекта к изохорному.

Взрыв, как явление быстрое, уподобляется изохорному процессу.

Основные тепловые эффекты термохимии взрывчатых веществ

Теплота взрыва $Q_{\text{вп}}$ - количество тепла, которое выделяется при взрыве 1кг или 1моля ВВ.

Теплота горения $Q_{\text{сгор}}$ - количества тепла, выделяющееся при сгорания 1кг (1 моля) ВВ.

При горении и детонации процессы химического превращения идут за счет горючих и окислителя, содержащихся в самой взрывчатой системе.

Из закона Гесса:

$$Q_{\text{вп}} = \sum Q_{\text{обр.пв}} - Q_{\text{обр.вв}} \quad , \quad (4.12)$$

$$Q_{\text{гор}} = \sum Q_{\text{обр.пг}} - Q_{\text{обр.вв}} \quad , \quad (4.13)$$

где: $\sum Q_{\text{обр.пв}}$ - сумма теплот образования продуктов взрыва;

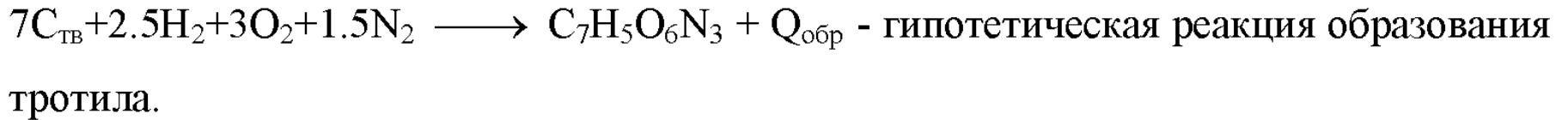
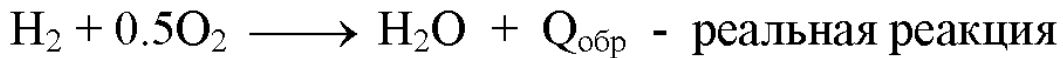
$\sum Q_{\text{обр.пг}}$ - сумма теплот образования продуктов горения;

$Q_{\text{обр.вв}}$ - теплота образования исходного ВВ.

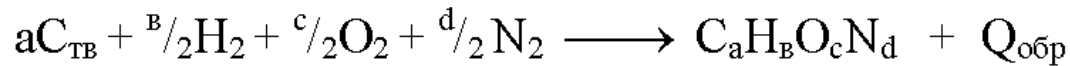
Для смесевых ВС вместо $Q_{\text{обр.вв}}$ необходимо вычитать $\sum Q_{\text{обр.исх.веществ}}$ с учетом их количества в составе смеси.

Чтобы рассчитать $Q_{\text{вп}}$ и $Q_{\text{гор}}$, необходимо знать теплоты образования ВВ ($Q_{\text{обр.вв}}$)

Теплота образования $Q_{\text{обр}}$ - количество тепла, выделяющееся или поглощаемое при образовании одного моля вещества из молекул газов соответствующих элементов (H_2 , O_2 , N_2 , и т.д.) и простых веществ (C , металл и т. п.) Реакции образования могут быть как реальными, так и гипотетическими.



Гипотетическая реакция образования ВВ общей формулы $C_aH_bO_cN_d$:



$$\Delta n = 0 - \left(\frac{b}{2} + \frac{c}{2} + \frac{d}{2} \right), \text{ следовательно}$$

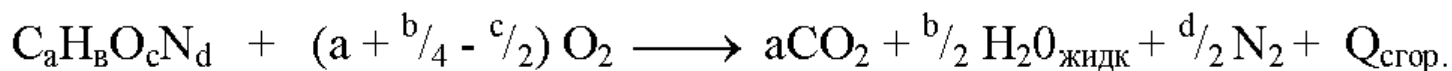
$$Q_{\text{вообр}} = Q_{\text{робр}} - 2.48 \cdot \left(\frac{b}{2} + \frac{c}{2} + \frac{d}{2} \right), \text{ или}$$

$$Q_{\text{вообр}} = Q_{\text{робр}} - 1.24 \cdot (b + c + d) . (4.14)$$

Теплоту образования ВВ в прямом эксперименте определить невозможно, ее можно рассчитать из экспериментально найденной стандартной теплоты сгорания соответствующего вещества.

Стандартная теплота сгорания $Q_{\text{сгор.станд.}}$ - это количество тепла, которое выделяется при сгорании одного моля вещества в избытке кислорода при полном переходе С в CO_2 , Н в H_2O , N в N_2 , X (галогид) в HX .

Для веществ формулы $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$ реакция сгорания в избытке кислорода записывается следующим образом:



$$\Delta n = a + d/2 + c/2 - a - b/4 = d/2 + c/2 - b/4$$

$$Q_{\text{v.сгор.ст}} = Q_{\text{p.сгор.ст}} + 2.48 \cdot \left(\frac{d}{2} + \frac{c}{2} - \frac{b}{4} \right).$$

По Гессу,

$$Q_{\text{сгор.ст.}} = \sum Q_{\text{обр.пс.ст.}} - Q_{\text{обр.вв.}}, \text{ отсюда}$$

$$\boxed{Q_{\text{обр.вв.}} = \sum Q_{\text{обр.пс.ст.}} - Q_{\text{сгор.ст.}}} \quad (4.15).$$

Стандартная теплота сгорания - это константа данной ВС, наивысший тепловой эффект химического превращения. На практике $Q_{\text{сгор.ст.}}$ никогда не реализуется. Этот тепловой эффект получают при сжигании вещества в калориметрической бомбе в избытке кислорода. $Q_{\text{сгор.ст.}}$ необходима исключительно для расчета $Q_{\text{обр}}$ (теплоты образования) соответствующего вещества. Для определения термохимических характеристик ВС необходима прецизионная калориметрия. Особенно это касается тепловых эффектов систем, применяемых в ракетной технике. Для БВВ небольшие ошибки при оценке $Q_{\text{обр}}$ ВВ допустимы, поскольку окончательная приемка ВВ, как правило, производится по натурным испытаниям изделий (определение метательного действия, разрушения преград и т.п.).

На практике основные энергетические характеристики ВВ не всегда могут быть определены экспериментальным путем по причине того, что имеется малое количество ВВ, либо оно вообще еще не синтезировано, а известна лишь его формула. В таких случаях прибегают к чисто расчетным методам оценки соответствующих тепловых эффектов.

Как следует из закона Гесса, для расчета $Q_{\text{вп}}$ и $Q_{\text{г}}$ необходимо знать качественный и количественный состав продуктов взрыва и горения, т.е. знать реакцию взрыва и горения. Кроме того, для расчета указанных тепловых эффектов необходимо знать теплоты образования исходных веществ. Возможны следующие варианты расчета:

1. Рассчитать $Q_{\text{сгор.ст.}}$, через нее рассчитать $Q_{\text{обр.ВВ}}$, а затем вычислить $Q_{\text{вп}}$ или $Q_{\text{сгор.}}$
2. Рассчитать $Q_{\text{обр.ВВ}}$, а затем вычислить теплоту взрыва или горения.

Расчет стандартных теплот сгорания и теплот (энтальпий) образования

Все расчетные схемы основаны на принципе аддитивности энергетических вкладов отдельных фрагментов, заместителей, типов связей, содержащихся в молекуле, в соответствующий тепловой эффект. При расчетах учесть влияние абсолютно всех факторов практически невозможно, поэтому всегда будут иметь место погрешности, даже в случае применения наиболее точных методов расчета. Все методы расчета в зависимости от точности получаемого результата подразделяются на три группы: методы нулевого приближения (самые неточные), методы первого приближения и второго. Методов расчета достаточно много, здесь рассматриваются наиболее часто применяемые при расчетах, связанных с ВВ.

Методы нулевого приближения

Это методы грубой экспрессоценки. Они не учитывают индивидуальность молекулы, ее строение. В этих методах учитывается только брутто состав, т.е. соотношение между горючим и окислителем.

Метод Юнга и Кейса

По Юнгу и Кейсу рассчитываются стандартные теплоты сгорания соединений формулы $C_aH_bO_cN_d$

Для большого числа соединений такого типа с известными из опыта $Q_{\text{сгор.ст.}}$ был подсчитан фактор $-S$

S - количество атомов кислорода, необходимое для полного окисления горючих элементов в высшие окислы.

$$S = 2a + \frac{b}{2} - \frac{p}{2},$$

где $2a$ - количество атомов кислорода, необходимое для окисления $C \longrightarrow CO_2$

$\frac{b}{2}$ - количество атомов кислорода, необходимое для окисления $H \longrightarrow H_2O$

$\frac{p}{2}$ - количество атомов кислорода уже связанных с горючим.

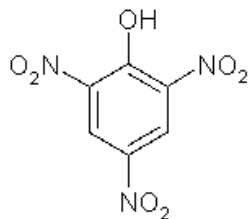
p - количество имеющихся связей "горючее-окислитель".

Из графика $Q_{p, \text{сгор.ст}} = f(S)$ для взятого массива веществ была найдена зависимость

$$Q_{p, \text{сгор.ст}} = f(S)$$

$$Q_{p, \text{сгор.ст}} = 210,6 \cdot S \quad . \quad (4.16)$$

Пример: Рассчитать $Q_{p, \text{сгор.ст}}$ пикриновой кислоты



$$S = 2 \cdot 6 + \frac{3}{2} - 1 = 12,5$$

$$Q_{p, \text{сгор.ст}} = 210,6 \cdot 12,5 = 2.63 \text{ МДж/моль.}$$

Методы первого приближения

Эти методы наряду с брутто-составом учитывают энергетический вклад функциональных групп и определенных типов связей в соответствующий тепловой эффект, но не учитывают взаимодействие между заместителями и его энергетический вклад. Такие методы пригодны для инженерных расчетов.

Метод Караша

По Карашу рассчитывается стандартная теплота сгорания ($Q_{p, \text{сгор. ст. ж}}$) для жидкого состояния функциональнозамещенных органических соединений.

Сгорание вещества - это процесс перемещения электронов от атомов водорода и углерода к атомам кислорода. Экспериментально установлено, что на каждую вновь образующуюся связь "горючее-окислитель" выделяется 109,05 КДж тепла. Теплота сгорания рассчитывается по формуле:

$$Q_{p, \text{сгор. ст. ж}} = 109.05 \cdot (4a + b - p) + \sum k_i \delta_i \quad , \quad (4.17)$$

где $(4a + b - p)$ - число вновь образующихся связей горючее-окислитель в продуктах сгорания;

$\sum k_i \delta_i$ - суммарный энергетический вклад заместителей и связей в стандартную теплоту сгорания;

δ_i - вклад заместителя (связи);

k_i - число однотипных вкладов.

При расчете по Карашу теплот сгорания для твердых веществ из полученной величины $Q_{p, \text{сгор. ст. ж}}$ необходимо вычесть теплоту плавления вещества - $q_{\text{пл}}$

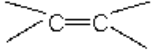
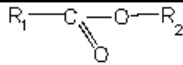
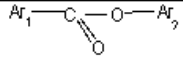
По Вальдену, $q_{\text{пл}} \approx 0.0565 \cdot T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ в $^{\circ}\text{K}$, тогда

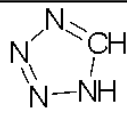
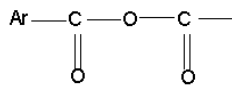
$$Q_{p, \text{сгор. ст. тв.}} = 109,05 (4a + b - p) + \sum k_i \delta_i - q_{\text{пл}}, \quad (4.18)$$

δ_i - приводятся в справочных таблицах (см. табл. 4.1)

Группы и связи	структура	δ КДж/гр (связь)
Нитрогруппа в алифатических и ароматических соединениях	R-NO ₂	-54,4
Нитрогруппа в гем-динитро	R-CH(NO ₂) ₂	-41,8
Нитрогруппа в тринитрметане	Alk-C(NO ₂) ₃	-27,2
Нитрогруппа в тетранитрометане	C(NO ₂) ₄	0
Нитрамин первичный	R-NH-NO ₂	+14,6
Нитрамин вторичный	$\begin{matrix} R1 \\ R2 \end{matrix} > N - NO_2$	+54,4
Амины алифатические:		
первичные	Alk-NH ₂	+54,4
вторичные	(Alk) ₂ -NH	+91,6
третичные	(Alk) ₃ -N	+108,8
Амины ароматические		
первичные	Ar-NH ₂	+27,2
вторичные	(Ar) ₂ -NH	+54,4
третичные	(Ar) ₃ -N	+91,6

Спирты:		
первичные	R-OH	+54,4
вторичные	R ₂ CH-OH	+27,2
третичные	R ₃ C-OH	+14,6
Нитраты	R-ONO ₂	0
Фенолы	Ar-OH	+14,6
Углеродный атом четвертичный	R ₄ C	-14,6
Кетоны (алифатические и ароматические)	R ₂ C=O	+27,2
Альдегиды (ароматические и алифатические)	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	+54,4
Амиды кислот	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	-14,6
Амиды замещенные	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-(\text{R})_2$	+27,2
Изонитрилы в алифатическом ряду	$\text{R}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	+138,5
Карбоксильная группа:		
В алифатических кислотах	Alk-COOH	0
В ароматических кислотах	Ar-COOH	-54,4
Связи:		
ароматических радикалов	Ar-Ar	-27,2
ароматического радикала с алифатическим	Ar-Alk	-14,6

ароматический радикал с хлором	Ar-Cl	+27,2
ароматический радикал с бромом	Ar-Br	+54,4
ароматический радикал с виниловым	Ar C=C	-27,2
ароматический радикал с ацетиленовым	Ar C≡C—	-27,2
ароматический радикал с азотом (типа NH ₃)	Ar—N=	-14,6
алифатический радикал с Cl и Br	Alk-Cl Alk-Br	+54,4
Этиленовая связь		+54,4
Ацетиленовая связь	RC≡CH	+192,9
Ацетиленовая замещенная	RC≡CR	+138,5
Азидная группа	-N ₃	+293
Сульфогруппа в ароматическом соединении	Ar-SO ₃ H	-98
Эфиры:		
простые	R ₁ -O-R ₂	+91,6
сложные алифатические		+69,1
сложные ароматических кислот		+41,8
Нитрил в ароматическом соединении	Ar-CN	-27,2

Нитрил в алифатическом соединении	Alk-CN	+69,1
Азосоединения	R-N=N-R	+268
Тетразолы		+268
Ангидриды карбоновых кислот		+41,8
Гидразинная связь	=N-N=	+69
Нитрозоамин	=N-NO	+69

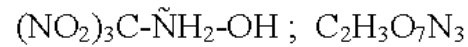
Инкрименты для нитропроизводных учитывают взаимное влияние нитрогрупп, связанных с одним и тем же углеродным атомом, что является элементами второго приближения в методе Караша.

Теплоты образования продуктов горения и взрыва

Таблица 4.2

Вещество	$Q_{\text{обр}}^{\text{кДж/моль}}$		$Q_{\text{обр}}^{\text{МДж/кг}}$	
	$v=\text{const}$	$p=\text{const}$	$v=\text{const}$	$p=\text{const}$
H ₂ O пар	240,7	242	13,35	13,73
H ₂ O ж	282,5	285,9	15,7	15,9
CO ₂	393,5	393,5	9,36	9,36
CO	111,8	110,5	3,99	3,95
NO	-90,4	-90,4	-3,01	-3,01
Al ₂ O ₃	1672	1675,7	16,35	16,38

Пример: Пользуясь методом Караша, рассчитать теплоту образования ($Q_{v,обр}$) тринитроэтилового спирта, $T_{пл}=80^{\circ}C$



1. Расчет по Карашу $Q_{p,сгор,ст.}$

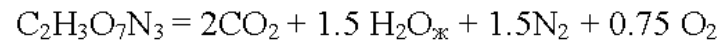
$$Q_{p,сгор,ст.} = 109,05 \cdot (4 \cdot 2 + 3 - 2) + [3 \cdot (-27,2) + 1 \cdot (-14,6) + 54,4] - 0,0565 \cdot 353 = 919,7 \text{ КДж/моль}$$

Первый вариант расчета $Q_{v,обр,ВВ}$: $Q_{p,сгор,ст.} \longrightarrow Q_{v,сгор,ст.} \longrightarrow Q_{v,обр,ВВ}$

2. Переход $Q_{p,сгор,ст.} \longrightarrow Q_{v,сгор,ст.}$

$$Q_{v,сгор,ст.} = Q_{p,сгор,ст.} + 2,48 \cdot \Delta n$$

Реакция сгорания:



$$\Delta n = 2 + 1,5 + 0,75 = 4,25$$

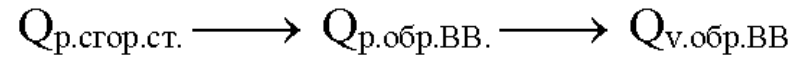
$$Q_{v,сгор,ст.} = 919,7 + 2,48 \cdot 4,25 = 930,2 \text{ КДж/моль}$$

3. Расчет $Q_{v,обр,ВВ}$: $Q_{v,сгор,ст.} = \sum Q_{v,обр,пс,ст.} - Q_{v,обр,ВВ}$, отсюда

$$Q_{v,обр,ВВ} = \sum Q_{v,обр,пс,ст.} - Q_{v,сгор,ст.}$$

$$Q_{v,обр,ВВ} = (2 \cdot 393,5 + 1,5 \cdot 282,5) - 930,2 = 280,5 \text{ КДж/моль}$$

Второй вариант расчета $Q_{v.обр.ВВ}$:



2. Расчет $Q_{p.обр.ВВ.}$

$$Q_{p.обр.ВВ} = \sum Q_{p.обр.пс.ст.} - Q_{p.сгор.ст.}$$

$$Q_{p.обр.ВВ} = (2 \cdot 393,5 + 1,5 \cdot 285,9) - 919,7 = 296,15 \text{ КДж/моль}$$

3. Переход $Q_{p.обр.ВВ.} \longrightarrow Q_{v.обр.ВВ}$

Реакция образования ВВ:



$$\Delta n = -1,5 - 3,5 - 1,5 = -6,5$$

$$Q_{v.обр.} = 296,15 - 2,48 \cdot 6,5 = 280,03 \text{ КДж/моль}$$

Расчет энтальпий образования по методу Франклина (метод первого приближения)

Энтальпия образования веществ рассчитывается путем суммирования энергетических вкладов в нее отдельных заместителей и целых фрагментов молекул.

Расчет ведется для жидкого состояния.

По Франклину:

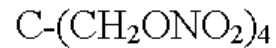
$$\Delta H_{f, \text{жидк}} = \sum (n_i \cdot \Delta H_i) \quad , \quad (4.19)$$

где ΔH_i - энергетический вклад в энтальпию образования отдельного заместителя или фрагмента молекулы. Эти вклады приводятся в справочниках по термохимии (см табл. 4.3);

n_i - число однотипных заместителей или фрагментов.

Пример: по Франклину рассчитать энтальпию образования (ΔH_f) и теплоту образования ($Q_{v, \text{обр}}$) ТЭНа, $T_{\text{пл}} = 141 \text{ } ^\circ\text{C}$

1. Структурную формулу соединения расчленить на фрагменты, на которые в таблице есть вклады:



$$C \quad - 1$$

$$CH_2 \quad - 4$$

$$ONO_2 \quad - 4$$

2. Расчет ΔH_f

$$\Delta H_{f,ж} = 1*14,65 + 4*(-25,53) + 4*(-119,5) = -564,67 \text{ КДж/моль}$$

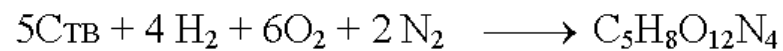
$$\Delta H_{f,ТВ} = -564,67 - 0,0565*(273 + 141) = - 588 \text{ КДж/моль}$$

3.Переход от ΔH_f к $Q_{p.обр}$

$$Q_{p.обр} = -\Delta H_f = 588 \text{ КДж/моль}$$

4.Переход от $Q_{p.обр}$ к $Q_{v.обр}$

Реакция образования:



$$\Delta n = -(4+6+2) = -12$$

$$Q_{v.обр} = 588 + 2,48*(-12) = 558 \text{ КДж/моль}$$

Группа	$\Delta H_i^{\text{КДж/гр}}$	Группа	$\Delta H_i^{\text{КДж/гр}}$
CH ₃	-48,14	ONO ₂	-119,3
CH ₂	-25,53	N ₃	335,2
CH	-5,44	NH-NH ал	146,65
Сар-Н	8,37	N - N ар	226,26
С	14,65	COOH ал	-436,2
Сар	18,84	COOH ар	-428,6
ОН ал	-205,5	CHO ал	-142,46
ОН ар	-215,6	CHO ар	-134,1
NO ₂ ал	-67,81	COO ал	-369,5
NO ₂ ар	-51,07	N-NO ₂	39,8
NO ₂ в ди	-43,57	NH-NO ₂	-12,57
NO ₂ в три	-15,1	N=N	259,7
CN ал	93,43	CF ₃	-662
CN ар	100,56	Cl	-62,8
NH ₂ ар	-29,3	CF ₂	-402,2
NH ₂ ал	-6,5	F	-207,11
NH ал	39,8		
НН ар	8,38	Аромат.	соед.
N ал	92,18	C ₆ H ₅	60,29
N ар	62,85	C ₆ H ₄	71,71
0 ал	-129,9	C ₆ H ₃	83,14
0 ар	-136,6	C ₆ H ₂	94,56
CO ал	-159,22	C ₆ H	105,98
CO ар	-150,84	C ₆	117,4

Метод ГИПХа (метод второго приближения)

Метод ГИПХа - уточненный метод Франклина, в котором при расчете энтальпии образования веществ учитывается попарное взаимодействие заместителей, что и делает его методом второго приближения.

За основу берется формула Франклина, в которую введен второй член, учитывающий взаимодействие заместителей.

$$\Delta H_{f, \text{жидк}} = \sum_1^i (n_i \cdot \Delta H_i) + \sum_1^j (n_j \cdot \Delta \Delta H_j), \quad (4.20)$$

где ΔH_i - энергетический вклад в энтальпию образования отдельного заместителя или

фрагмента молекулы. Эти вклады приводятся в справочниках по термохимии;

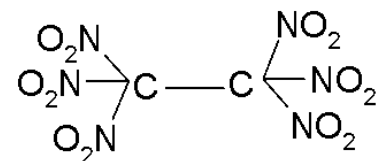
n_i - число однотипных заместителей или фрагментов;

$\Delta \Delta H_j$ - энергетический вклад в $\Delta H_{f, \text{жидк}}$, учитывающий взаимодействие заместителей;

n_j - число однотипных попарных взаимодействий.

Поправки на взаимодействие заместителей получены как разность между энтальпией образования вещества, рассчитанной из стандартной теплоты сгорания (экспериментальной), и энтальпией образования того же вещества, рассчитанной по Франклину (см. табл. 4.4).

ПРИМЕР: Рассчитать энтальпию образования гексанитроэтана методом ГИПХа



1. Расчленить формулу ГНЭ на фрагменты, для которых есть вклады ΔH_f в таблице

C - 2

NO₂ - 6

2. Установить характер и количество попарных взаимодействий между заместителями.

NO₂-C-NO₂ - 6

NO₂-C-C-NO₂ - 9

3. Рассчитать энтальпию образования ГНЭ:

$$\Delta H_{\text{жидк}}^f = 2 \cdot 14,65 + 6 \cdot (-67,81) + 6 \cdot 51,07 + 9 \cdot 18 = 90,84 \text{ КДж/моль}$$

Экспериментальные данные для ГНЭ:

ИХФ АН $\Delta H^f = 96,28 \text{ КДж/моль}$

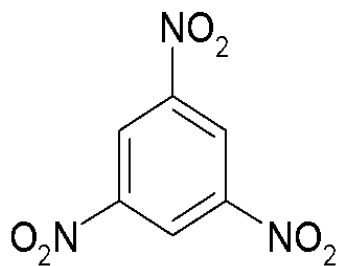
ГИПХ $\Delta H^f = 94,18 \text{ КДж/моль}$

Энтальпия образования ГНЭ без учета взаимодействия заместителей:

$$\Delta H_{\text{жидк}}^f = 2 \cdot 14,65 + 6 \cdot (-67,81) = -377 \text{ КДж/моль}$$

Таким образом для полизамещенных соединений метод Франклина дает чрезвычайно большую погрешность.

ПРИМЕР 2: Пользуясь методом ГИПХа, рассчитать энтальпию образования тринитробензола



1. Сар - 3

Сар Н - 3

(Сар)NO₂ - 3

2. Мета NO₂...NO₂ -3

$$\Delta H_{\text{жидк}}^{\text{f}} = 3 \cdot 18,84 + 3 \cdot 8,37 + 3 \cdot (-51,07) + 3 \cdot 24,28 = 1,26 \text{ КДж/МОЛЬ}$$

В тех случаях, когда табличные данные по $\Delta\Delta H_j$ отсутствуют, при расчетах $\Delta\Delta H_j$ можно использовать заместительные константы Тафта для полизамещенных алифатических соединений и константы Гаммета для полизамещенных ароматических соединений.

Для алифатических соединений типа X-C-Y между $\Delta\Delta H_j$ и σ , константами Тафта, существует линейная зависимость:

$$\Delta\Delta H_j = 3.35 \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y, \quad (4.21)$$

где σ_x и σ_y - константы Тафта, которые приводятся в термодимических таблицах.

Если взаимодействие ослаблено удалением заместителей еще на одну метиленовую группу: X-C-C-Y, то при расчетах вводят коэффициент ослабления

$$\Delta\Delta H_j = 3.35 \cdot \frac{\sigma_x \cdot \sigma_y}{K}, \quad (4.22)$$

где K - коэффициент ослабления, для одной группы CH_2 - $K = 2,8$.

Для ароматических соединений типа X-C₆H₄-Y

$$\Delta\Delta H_j = \tau \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y, \quad (4.23)$$

где $\tau = 7.53$;

σ_x, σ_y - заместительные константы Гаммета, соответствующих заместителей с учетом их взаимного расположения.

Поправки на попарные взаимодействия заместителей, метод ГИПХа. Таблица 4.4

Заместители	$\Delta\Delta H_j$ КДж/взаимод.	Заместители	$\Delta\Delta H_j$ КДж/взаимод.
Алифатическое	нитросоединения	Ароматические	нитросоединения
NO ₂ -C- NO ₂	51,07	орто NO ₂ NO ₂	52,32
NO ₂ -C-C-NO ₂	18	мета NO ₂ NO ₂	24,28
NO ₂ C-C-C- NO ₂	6,7	пара NO ₂ NO ₂	25,95
NO ₂ -C-C-OH	6,28	орто NO ₂ NH ₂	0,42
NO ₂ -C-C- ONO ₂	18	орто NO ₂ OH	10,46
O ₂ NO -C-C- ONO ₂	18	орто NO ₂ CH ₃	10,46
NO ₂ -C-R _{алифат} незам.	-5,44	мета NO ₂ NH ₂	-5,44
		мета NO ₂ OH	4,19
		пара NO ₂ NH ₂	-12,56

Расчет теплот образования веществ по энергиям связей, метод Лейдлера

(Метод первого приближения)

Если в веществе общей формулы $C_aH_bO_cN_d$ разрушить все связи, то получится система атомов и газообразного углерода:

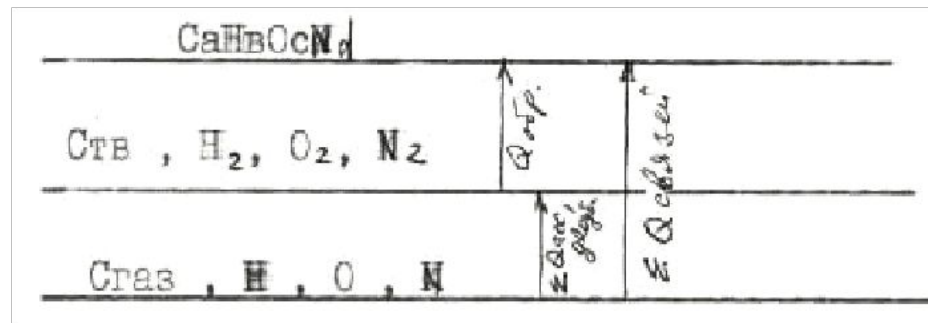
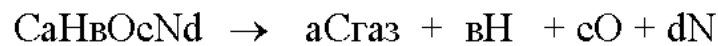


Рис. 4.1 Энергетическая схема переходов

Чтобы перевести вещество в это состояние, необходимо затратить энергию равную сумме энергий связей между атомами ($\sum Q_{\text{связей}}$). Таким образом сумма энергий связей, содержащихся в данном веществе, составляет теплоту образования моля этого вещества из атомов. Чтобы рассчитать теплоту образования вещества, получаемую из молекул газов и твердого углерода, из суммы энергий связей необходимо вычесть сумму теплот ассоциации и десублимации, см рис. 4.1.

Из этой схемы в соответствии с законом Гесса

$$Q_{\text{обр.ВВ.}} = \sum Q_{\text{связей}} - \sum Q_{\text{ассоц., десубл.}}$$

Энергия связи - это количество энергии, необходимое для разрыва данной связи. Существует два вида значений энергий связи: истинная и средняя термодинамическая. При расчетах используются средние термодинамические значения энергий связей, которые приводятся в справочниках термодинамических и термодинамических величин (см табл. 4.5, 4.6). Расчет по энергиям связей широко используется в теоретической органической химии. К ВВ данный метод имеет ограниченное применение, т.к. расчет ведется для газообразного состояния вещества, в то время как точные значения перехода из газообразного состояния в твердое неизвестны, известно только, что они значительны, доходят до 80 КДж/моль .

Энергии ассоциации и десублимации. Таблица 4.6

Элементы	$Q_{\text{ассоц. И десубл.}}$ ^{кДж/атом}
$\text{H} \rightarrow \text{H}_2$	218,1
$\text{N} \rightarrow \text{N}_2$	473,02
$\text{O} \rightarrow \text{O}_2$	249,48
$\text{F} \rightarrow \text{F}_2$	79,53
$\text{C}_{\text{газ}} \rightarrow \text{C}_{\text{тв}}$	715,4

Энергии связей и термов (групповых вкладов). Таблица 4.5

Тип связи, терм	$Q_{\text{связи}}^{\text{КДж/связь, терм}}$
C-C	355,7
C=C	608,2
C≡C	846,7
C-H	410,2
C-O-H	829
C-N	304,7
N-N	163
C-NO ₂ (моно)	1189,9
C-NO ₂ (геМ)	1175,7
C-NO ₂ (три)	1155
C-O-NO ₂	1490,9
C-N-NO ₂	1718,35

Пример: рассчитать по методу Лейдлера $Q_{\text{обр}}$ ТЭНа $C-(CH_2-ONO_2)_4$

1. Выделить имеющиеся связи и термы

C - C 4

C - H 8

C - O -NO₂...4

$$\sum Q_{\text{связей}} = 4 \cdot 355,8 + 8 \cdot 410,2 + 4 \cdot 1490,9 = 10668,4 \text{ КДж/моль}$$

$$\sum Q_{\text{асс., десубл}} = 5 \cdot 715,4 + 8 \cdot 218,1 + 12 \cdot 249,48 + 4 \cdot 473,02 = 10206 \text{ КДж/моль}$$

$$2. Q_{\text{обр.газ.}} = 10668,4 - 10206 = 462,4 \text{ КДж/моль}$$

Общая схема энергетических состояний веществ

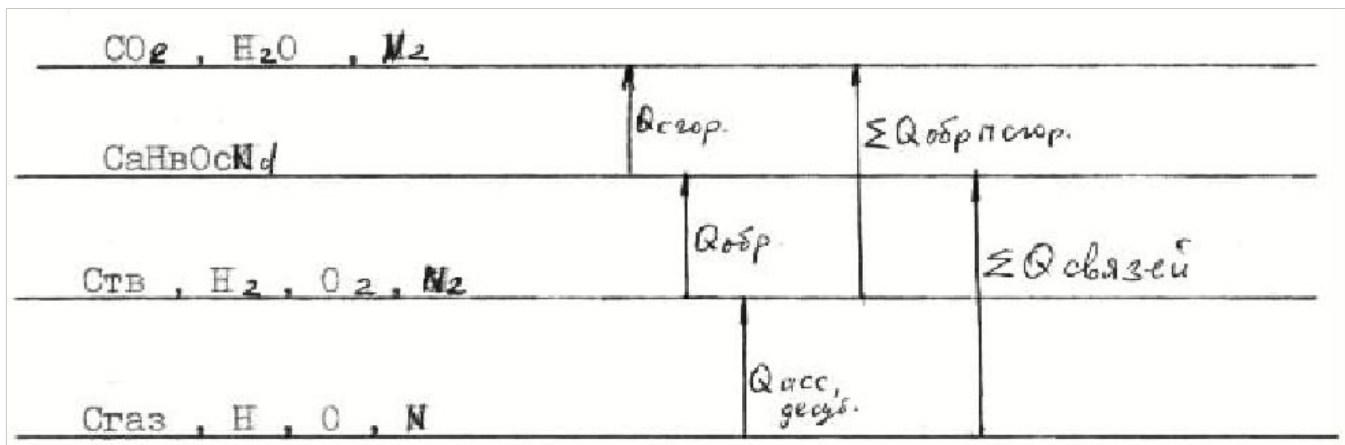


Рис. 4.2 Общая схема энергетических состояний вещества

Теплоты образования

основных ВВ

Таблица 4.7

ВВ	$Q_{v.обр}^{КДЖ} / \text{моль}$
Тротил	+ 42,28
Тетрил	- 55,67
Пикриновая кислота	+ 200,09
Гексоген	-93.35
Октоген	-89,93
ТЭН	+ 502,35
Азид свинца	- 464,65
Гремучая ртуть	- 263,72
Перхлорат аммония	+ 281,72
Аммиачная селитра	+354,55

Теплота взрыва (горения).

Теплота взрыва (горения) - суммарный тепловой эффект реакций взрывчатого превращения (горения), протекающих между горючими компонентами и окислителем, содержащимися в ВС, отнесенный к КГ или молю ВВ.

По Гессу

$$Q_{\text{вп}} = \sum Q_{\text{обр.ПВ}} - Q_{\text{обр.ВВ}},$$

а теплота горения $Q_{\text{гор}} = \sum Q_{\text{обр.ПГ}} - Q_{\text{обр.ВВ}}.$

Для полного перехода горючих элементов в высшие оксиды у штатных ВС собственного окислителя не хватает, поэтому в продуктах взрыва (горения) присутствуют продукты неполного окисления и вообще неокисленные продукты, например, C_2H_2 , H_2 , CO и т.д.

Если теплота образования ВВ и стандартная теплота сгорания это физико-химические константы вещества, то теплота взрыва и теплота горения не являются константами, их величины зависят от условий, в которых протекает соответствующий процесс.

В условиях взрыва ряд компонентов в продуктах взрыва несовместимы, поэтому в них непрерывно идут равновесные вторичные реакции: состав продуктов взрыва все время меняется до момента установления равновесия.

Состав продуктов взрыва стабилизируется примерно за 0.1 сек.

Существует два понятия теплоты взрыва:

- ФУГАСНАЯ теплота взрыва (калориметрическая). Именно эта теплота реализуется за время 0.1 с.

- ДЕТОНАЦИОННАЯ теплота взрыва - теплота , которая реализуется в зоне детонационной волны за время 10^{-7} сек.

Фугасную теплоту взрыва можно определить опытным путем во взрывных калориметрах. Теплоты, относящиеся к малым временам, не поддаются измерению.

Экспериментальное определение теплоты взрыва

При определении фугасной теплоты взрыва во взрывном калориметре с помощью электродетонатора производится подрыв заряда ВВ массой 25-50 г. Объем калориметрической жидкости 50-100 литров. Определяемая $Q_{\text{взр}}$ существенно зависит от условий эксперимента, в частности, от степени закалки продуктов взрыва, поэтому данные по теплотам взрыва, найденные из эксперимента, могут существенно различаться.

Метод весьма трудоемкий, требующий большого расхода ВВ, поэтому $Q_{\text{вп}}$ чаще всего находят расчетным путем. Расчет ведется по закону Гесса,

$$Q_{\text{в.вп}} = \sum Q_{\text{в.обр.ПВ}} - Q_{\text{в.обр.ВВ}} \cdot$$

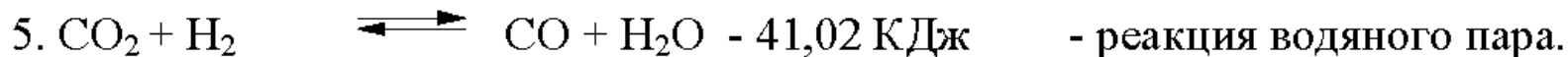
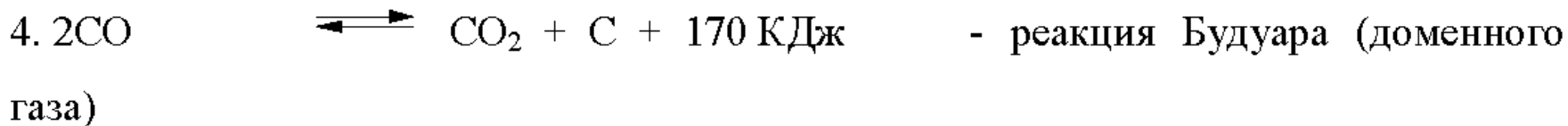
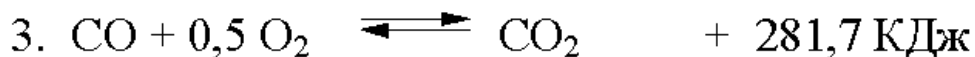
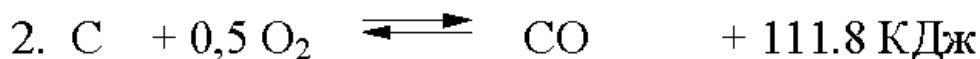
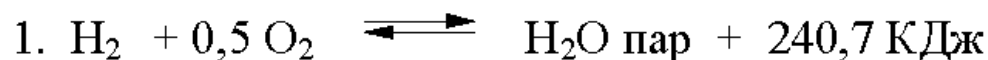
Таким образом задача сводится к нахождению качественного и количественного состава продуктов взрыва, т.е. написанию предполагаемой реакции взрывчатого превращения, из которой рассчитывается $Q_{\text{в.обр.ПВ}}$

Существует метод расчета $Q_{\text{в.обр.ПВ}}$ без написания уравнения реакции взрывчатого превращения.

Основные и второстепенные равновесные реакции в продуктах взрыва

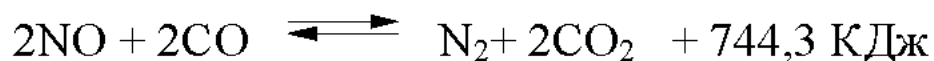
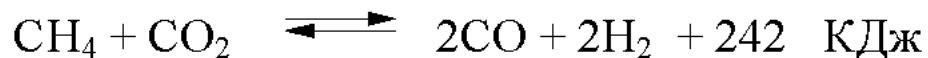
Основными продуктами взрыва веществ состава $C_aH_bO_cN_d$ являются: CO_2 , CO , $H_2O_{пар}$, H_2 , N_2 , Ств. Меньшее значение имеют продукты: NO , CH_4 , NH_3 , HCN , CH_3OH и др. Конечный состав продуктов взрыва определяется суммарным действием различных реакций.

Основными среди этих реакций являются следующие:



Кроме основных реакций в продуктах взрыва протекает ряд второстепенных реакций, энергетический вклад которых в $Q_{v.вп.}$ очень мал, поэтому при расчетах их, как правило, не учитывают.

Примеры таких реакций:



Далее речь будет идти только об основных равновесных реакциях. Вклад каждой из этих реакций зависит от соотношения кислорода и горючих элементов в составе ВВ.

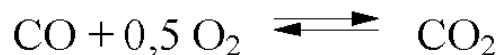
По признаку соотношения кислорода и горючих элементов все ВВ формулы $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$ можно разделить на три группы.

I. ВВ, у которых собственного кислорода достаточно для окисления всех горючих элементов до высших окислов, т.е. $c \text{ КБ} \geq 0$

Принадлежность к этой группе определяется соотношением: $c \geq 2a + v/2$

Главной, т.е. управляющей реакцией для этой группы ВВ является

реакция:



Именно эта реакция учитывается при приближенных расчетах состава продуктов взрыва.

Из штатных ВВ к этой группе относятся: нитроглицерин, аммиачная селитра.

2. ВВ, у которых кислорода не хватает для перевода всех горючих элементов в высшие окислы, но достаточно для полной газификации горючих, $KB < 0$.

Принадлежность к этой группе определяется соотношением: $a + v/2 < c < 2a + v/2$

Управляющая реакция:

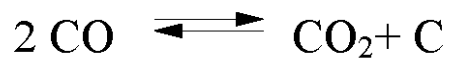


К этой группе относятся мощные БВВ: гексоген, октоген, ТЭН

3. ВВ с резким дефицитом кислорода, в продуктах взрыва есть конденсированная фаза - твердый углерод.

Принадлежность к этой группе определяется соотношением: $c < a + v/2$

Управляющая реакция:



К этой группе относятся: тротил, тетрил.

Приближенные методы написания уравнений взрывчатого превращения

Эти методы пригодны только для ориентировочных расчетов теплот взрыва и не пригодны для определения состава продуктов взрыва, т.к. не учитывают роль управляющих равновесных реакций.

Метод Уилсона (Вильсона) и Бринкли

Пригоден для расчетов состава продуктов взрыва всех трех групп ВВ.

Это метод последовательного окисления:

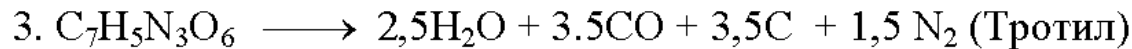
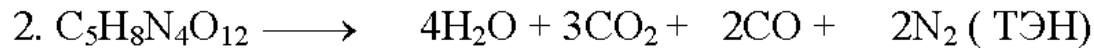
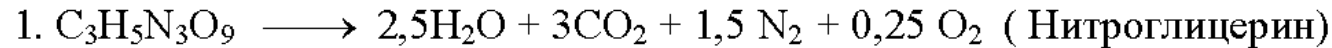
H_2 до H_2O

C до CO

CO до CO_2 .

Теоретическим обоснованием такой последовательности окисления является тот факт, что константа диссоциации паров H_2O в условиях взрыва значительно ниже константы диссоциации окиси углерода.

ПРИМЕРЫ:



Расчет теплоты взрыва ТНТ:

$$Q_{v.вп.} = 2,5 \cdot 240,7 + 3,5 \cdot 111,8 - 42,28 = 950,8 \text{ КДж/моль}$$

$$Q_{v.вп.уд} = \frac{950,8 \cdot 10^3}{227} = 4186 \text{ МДж/кг}$$

Метод Уилсона и Бринкли не пригоден для расчетов $Q_{v.вп}$ ВВ с низким и высоким содержанием водорода: в первом случае получаются заниженные значения по теплотам взрыва, во втором - завышенные. Хорошие результаты получаются для ВВ, имеющих среднее соотношение водорода и углерода.

Примеры: высоководородное ВВ - нитрогуанидин - $CH_4O_2N_4$, $v/a = 4/1$

Низководородное ВВ - тринитробензол - $C_6H_3O_6N_3$ $v/a = 3/6$

Метод Камлета (США, Военно-морская лаборатория)

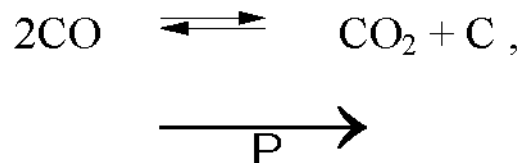
Расчет состава продуктов взрыва ведется для максимального тепловыделения.

Последовательность решения:

-водород окисляется до воды - (H_2 до H_2O)

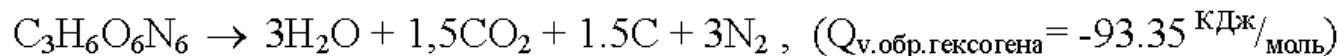
-углерод до диоксида (C до CO_2)

Рассчитанные по этому методу $Q_{v.вп}$ использовались автором для вычисления скорости детонации. Поскольку в условиях детонации развиваются очень высокие давления, реакция Будуара будет смещаться вправо:



поэтому в продуктах взрыва будет только CO_2 .

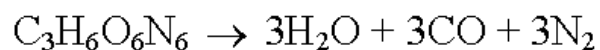
По Камлету, реакция взрывчатого превращения гексогена :



$$Q_{v.\text{ВП}} = 3 \cdot 240,7 + 1,5 \cdot 393,5 - (-93,35) = 1405 \text{ КДж/моль}$$

$$Q_{v.\text{ВП.уд}} = \frac{1405 \cdot 10^3}{222} = 6,32 \text{ МДж/кг}$$

Для сравнения, $Q_{v.\text{ВП}}$ гексогена, рассчитанная по Уилсону и Бринкли:



$$Q_{v.\text{ВП}} = 3 \cdot 240,7 + 3 \cdot 111,8 - (-93,35) = 1150,8 \text{ КДж/моль}$$

$$Q_{v.\text{ВП.уд}} = \frac{1150,8 \cdot 10^3}{222} = 5,18 \text{ МДж/кг}$$

Наиболее корректное значение $Q_{v.\text{ВП}}$ для гексогена составляет : $Q_{v.\text{ВП.уд}} = 5,53 \text{ МДж/кг}$

Практика показывает, что в составе продуктов взрыва всегда присутствует углерод, но не в тех больших количествах, которые дает метод Камлета. Таким образом метод Камлета переоценивает роль реакции Будуара, а метод Уилсона и Бринкли недооценивает ее роль.

Более корректными методами расчета состава продуктов взрыва являются методы, учитывающие управляющие реакции, константы равновесия которых зависят, как известно, от температуры. Поэтому необходимо оценивать температура горения и взрыва ВС.

Температура взрыва (горения)

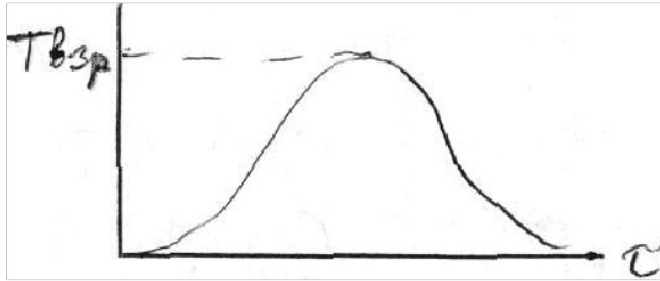


Рис. 4.3 Изменение температуры в процессе взрыва

Температура взрыва ($T_{\text{взр}}$) - это максимальная температура, достигаемая продуктами взрыва. $T_{\text{взр}}$ штатных БВВ от 3000 до 5000 °К. Это весьма важная характеристика, определяющая работоспособность ВС и их мощность. Для ВС военного назначения высокая $T_{\text{взр}}$, как правило, необходима, а для некоторых типов промышленных ВС (ВС, применяемых в шахтах опасных по пыли и газу) высокая $T_{\text{взр}}$ опасна и недопустима.

Для снижения $T_{\text{взр}}$ в состав таких ВС вводят вещества, обладающие высокой теплоемкостью (NaCl, KCl т.п.). Эти добавки нередко играют роль ингибиторов реакций окисления горючих газов кислородом воздуха. Такие ВС называют антигризутными ВВ.

Экспериментальные методы определения $T_{\text{взр}}$ ввиду больших скоростей процесса сложны. Наиболее корректными являются спектральные методы, основанные на анализе цветового спектра излучения при взрыве. $T_{\text{гор}}$ в дозвуковых потоках (при $T_{\text{гор}}$ ниже 2600°K) можно измерять с помощью термопар, более высокие $T_{\text{гор}}$ тоже измеряются спектральными методами. Температуры взрыва чаще всего находят расчетным путем.

Расчет температуры взрыва

Методов расчета много. При расчете $T_{\text{взр}}$ любым методом делаются следующие допущения:

- взрыв - процесс адиабатический;
- взрыв протекает в условиях постоянного объема.

В таком случае все тепло химических реакций расходуется на нагрев продуктов взрыва, следовательно: $Q_{\text{в.вп}} = T_{\text{взр}} \cdot \bar{C}_{\text{в.пв}}$, отсюда

$$T_{\text{взр}} = \frac{Q_{\text{в.вп}}}{\bar{C}_{\text{в.пв}}}, \quad (4.24)$$

где $Q_{\text{в.вп}}$ - теплота взрыва;

$\bar{C}_{\text{в.пв}}$ - средняя изохорная теплоемкость продуктов взрыва.

Расчет температуры взрыва по изменению внутренней энергии продуктов взрыва

В термодинамических таблицах приводятся данные по изменению внутренней энергии различных веществ, в том числе продуктов горения и взрыва, в различных температурных интервалах. Эти данные используются при расчетах температуры взрыва.

СХЕМА РАСЧЕТА:

Исходные данные для расчета: состав продуктов взрыва (уравнение взрывчатого превращения) и теплота образования ВВ- $Q_{v.обрВВ}$

1. Задают предполагаемую температурой взрыва - $T_{взр}$
2. Пользуясь термодинамическими таблицами, подсчитывают изменение внутренней энергии продуктов взрыва - ΔU при нагревании их от начальной, т.е. комнатной температуры, до $T_{взр}$, которой задались. Таким образом подсчитывается изменение внутренней энергии всех продуктов взрыва - $\sum \Delta U_{пв}$.

3. По закону Гесса рассчитывают теплоту взрыва ВВ:

$$Q_{v.вп} = \sum Q_{v.обр.пв} - Q_{v.обр.ВВ}$$

4. Сравнивают $\sum \Delta U_{пв}$ и $Q_{v.вп}$. Они должны быть численно равны и иметь различные знаки, т.е. $\sum \Delta U_{пв} = - Q_{v.вп}$

Если это равенство выполняется в пределах допустимой погрешности, заданная температура соответствует $T_{взр}$, если нет, расчет повторяют задавая новую температуру.

Расчет температуры взрыва по высокотемпературным энтальпиям продуктов взрыва

При нагревании вещества его энтальпия возрастает. Полная (высокотемпературная) энтальпия (ΔH^T) включает начальную, т.е. стандартную энтальпию образования вещества (ΔH_f) и энтальпию, полученную за счет нагрева.

$$\Delta H^T = \Delta H_f + \int_{298.15}^T C_p \cdot dT + \sum \Delta H_i, \quad (4.25)$$

где $\int C_p \cdot dT$ - энтальпия, полученная от нагрева;

ΔH_i - энтальпия перехода (плавления, испарения, рекристаллизации и т.д.).

Для взрывных процессов ΔH_i приравнивают нулю.

Высокотемпературные энтальпии продуктов взрыва берут из термодинамических таблиц.

СХЕМА РАСЧЕТА :

Исходные данные для нахождения $T_{\text{взр}}$:

Состав продуктов взрыва (горения), энтальпия образования исходных веществ - ΔH_f .

1. Задают предполагаемую $T_{\text{взр (гор)}}$
2. Из таблиц высокотемпературных энтальпий по заданной температуре находят сумму высокотемпературных энтальпий продуктов реакции, - $\sum \Delta H_{\text{пв(пр)}}^T$
3. Критерием решения задачи по нахождению $T_{\text{взр.(гор)}}$ является энергетический баланс, равенство: $\sum \Delta H_{\text{пв}}^T = \Delta H_{\text{фвв (топлива)}}$

Если равенство выполняется, заданная температуры соответствует $T_{\text{взр(гор)}}$, если нет- расчет повторяют, задавая новую температуру .

Расчет состава продуктов взрыва, теплоты взрывчатого превращения ВВ, Твзр по константам равновесия

В качестве исходных данных для решения задачи необходимо иметь:

- брутто формулу ВВ - $C_aH_bO_cN_d$
- теплоту образования ВВ - $Q_{v.обр.ВВ}$

СХЕМА РАСЧЕТА:

1. Необходимо оценить группу ВВ по соотношению горючих и окислителя, т.е. установить вид основной управляющей реакции.

2. С учетом группы ВВ написать предполагаемый качественный состав продуктов взрыва.

Положим, что вещество относится ко второй группе, тогда управляющей реакцией будет реакция водяного газа:

$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$, а реакция взрыва будет иметь вид:



3. Для написанной реакции составляются уравнения материального баланса;

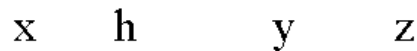
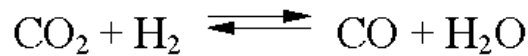
- по азоту $2p=d$ (1)

- по углероду..... $x + y = a$ (2)

- по водороду..... $2z + 2h = b$ (3)

- по кислороду.... $2x + y + z = c$ (4)

В качестве (5) уравнения берется константа равновесия управляющей реакции:



$$K_p = \frac{y \cdot z}{x \cdot h} \quad (5)$$

Константа равновесия зависит от температуры.

4. Задаются предполагаемой $T_{\text{взр}}$

5. По заданной $T_{\text{взр}}$ в таблицах находят константу равновесия для управляющей реакции.

6. Решают систему из пяти уравнений и находят уравнение разложения, т.е. x, y, z, h, p .

7. По полученному составу продуктов взрыва одним из рассмотренных ранее методов рассчитывают $T_{\text{взр}}$ и сравнивают ее с заданной $T_{\text{взр}}$. Если они отличаются более чем на 50° , то задаются новой T и решение повторяют до хорошего совпадения значений температур.

8. Найдя $T_{\text{взр}}$ и соответствующий ей состав продуктов взрыва, по Гессу рассчитывают теплоту взрыва - $Q_{\text{в.вп.}}$.

Если ожидаемая $T_{\text{взр. (гор)}}$ более 5000°K , в составе продуктов реакции обязательно будут содержаться ионы, поэтому при расчетах необходимо учитывать константы диссоциации ($K_{\text{дисс}}$), т.е. соответствующие уравнения электронейтральности.

Для взрывных процессов этот метод применяется редко, т.к. в его основе лежит допущение, что при взрыве все тепло расходуется только на нагрев продуктов взрыва. В действительности при взрыве часть тепла расходуется на преодоление сил отталкивания между молекулами, которые сжаты до колоссальных давлений. Кроме того, при написании уравнения взрывчатого превращения учитывается только одна управляющая реакция, т.е. берется очень бедный состав продуктов взрыва. В результате метод расчета весьма трудоемкий, но малоэффективный.

Однако этот метод широко применяется для расчета состава продуктов горения. Все сделанные допущения для процессов горения справедливы. При написании состава продуктов горения берется 20 и более компонентов, при этом учитываются константы равновесия всех управляющих равновесных реакций и все константы диссоциации. Расчет ведется на ЭВМ.

Расчет теплоты взрыва ($Q_{v.вп}$) без написания уравнения взрывчатого превращения

(метод Авакяна)

В связи с трудностями корректного расчета состава продуктов взрыва разработан инженерный метод расчета теплоты взрыва ($Q_{v.вп}$), не требующий знания состава продуктов взрыва. Расчет пригоден для веществ состава $C_aH_bO_cN_d$, как индивидуальных, так и смесевых.

Теоретические основы метода

Для ВВ, у которых теплота образования близка к нулю, теплота взрыва определяется только соотношением между горючими компонентами и кислородом. Наиболее строго это соотношение можно выразить с помощью кислородного коэффициента A .

$$A = \frac{c}{2a + 0.5b} \cdot 100 \text{ \% / , (4.26)}$$

где c - количество кислорода, содержащееся в ВС;

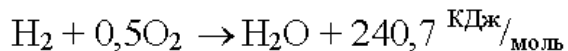
$2a+0.5b$ - количество кислорода, необходимое для превращения $C \rightarrow CO_2$,
 $H_2 \rightarrow H_2O$.

Чем больше A , тем полнее идут реакции окисления и тем больше теплота взрыва

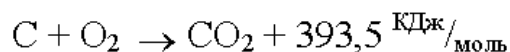
$Q_{v.вп}$

1. Авакян ввел представление о максимально возможной суммарной теплоте образования продуктов взрыва, $\sum Q_{v.обр.ПВ.мах}$.

Эта величина, как правило, идеальная, она реализуется при окислении водорода до воды:



и при окислении углерода до CO_2 :



Для ВВ 2 и 3 групп, где $A < 100\%$, $\sum Q_{v.обр.ПВ.мах} = 240,7 \cdot v/2 + 196,75 \cdot (c - v/2)$

Для ВВ 1 группы, где $A \geq 100\%$, $\sum Q_{v.обр.ПВ.мах} = 240,7 \cdot v/2 + 393,5 \cdot a$.

2. Авакян ввел представление о коэффициенте реализации тепла - K , который равен:

$$K = \frac{\sum Q_{v.обр.ПВ.(реальная)}}{\sum Q_{v.обр.ПВ.мах}}, \text{ отсюда}$$

$$\sum Q_{v.обр.ПВ.(реальная)} = K \cdot \sum Q_{v.обр.ПВ.мах} \cdot (4.27)$$

Физический смысл коэффициента реализации тепла: коэффициент K учитывает совокупное действие всех констант равновесия управляющих реакций, действующих в продуктах взрыва данной реакции.

Максимальное теоретическое значение $K=1$, в реальных случаях $K < 1$.

3. Коэффициент реализации тепла тем больше, чем больше в составе ВС кислорода. Авакян предположил, что между K и A существует строгая функциональная зависимость - $K(A)$.

Для нахождения вида этой зависимости были взяты 15 ВВ с $Q_{v,обр} \approx 0$ и надежными данными по теплотам взрыва - $Q_{v,ВП}$.

Для этих ВВ $Q_{v,ВП} = \sum Q_{v,обр,ПВ}$ реальн

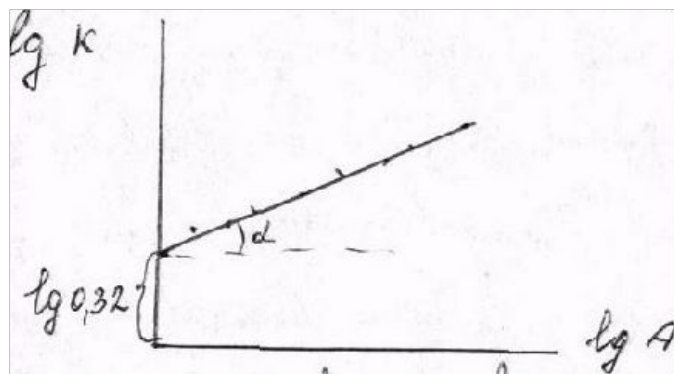


Рис. 4.4 Зависимость коэффициента реализации тепла от кислородного коэффициента

Для указанных ВВ были рассчитаны

$\sum Q_{v,обр,ПВ,max}$ коэффициенты реализации тепла - K и кислородные коэффициенты - A .

Далее была найдена графическая и аналитическая зависимость $K(A)$

$$\text{tg}(\alpha) = 0.24$$

$$\lg(K) = 0.24 * \lg(A) + \lg(0.32)$$

$$K = 0.32 * A^{0.24}$$

Ограничения: если $A \geq 115$, то $K > 1$, что не имеет физического смысла.

Схема расчета $Q_{v,вп}$ по Авакяну

1. Составить брутто-формулу вещества - $C_aH_bO_cN_d$

2. Рассчитать А:

$$A = \frac{c}{2a + 0.5b} \cdot 100\%$$

3. Рассчитать К:

$$K = 0.32 \cdot A^{0.24}$$

4. Рассчитать $\sum Q_{v,обр.ПВ.мах}$ с учетом группы ВВ.

$$\text{II и III гр: } \sum Q_{v,обр.ПВ.мах} = 240,7 \cdot \frac{b}{2} + 196,75 \cdot (c - \frac{b}{2})$$

5. Рассчитать $\sum Q_{v,обр.ПВ.реальн}$

$$\sum Q_{v,обр.ПВ.реальная} = K \cdot \sum Q_{v,обр.ПВ.мах} = Q_{v,вп}$$

6. Для ВВ, у которых теплота образования не равна нулю, рассчитать $Q_{v,вп}$

$$Q_{v,вп} = \sum Q_{v,обр.ПВ.мах} - Q_{v,обр.вв} \frac{\text{КДж}}{\text{моль}}$$

7. Рассчитать $Q_{v,вп}$ удельную:

$$Q_{v,вп.уд} = \frac{Q_{v,вп} \cdot 10^3}{\text{ММ}} \frac{\text{МДж}}{\text{Кг}}$$

Пример: рассчитать $Q_{v.вп}$ динитратадиэтанолнитрамина $O_2N-N-(CH_2-CH_2-ONO_2)_2$

$$MM = 240, \quad Q_{v.обр.вв} = 283,4 \text{ КДж/моль}$$

1. $C_4H_8O_8N_4$

2. $A = \frac{8}{2 \cdot 4 + 8/2} \cdot 100 = 66.7\%$

3. $K = 0,32 \cdot 66,7^{0.24} = 0,877$

4. $\sum Q_{v.обр.пв.мах} = 240,7 \cdot 4 + 196,75 \cdot (8 - 4) = 1750 \text{ КДж/моль}$

5. $\sum Q_{v.обр.пв.} = 1750 \cdot 0.877 = 1536 \text{ КДж/моль}$

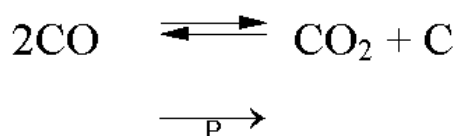
6. $Q_{v.вп} = 1536 - 283.4 = 1252.6 \text{ КДж/моль}$

7. $Q_{v.вп.уд} = \frac{1252,6 \cdot 10^3}{240} = 5219 \text{ КДж/кг}$

При расчете $Q_{v.вп}$ по Авакяну не учитывается влияние плотности заряда на теплоту взрыва.

Зависимость теплоты взрыва от плотности заряда (ρ_0)

Для ВВ с дефицитом кислорода теплота взрыва растет с увеличением плотности заряда. Это объясняется тем, что с ростом плотности увеличивается детонационное давление, а значит реакция Будуара, протекающая в продуктах взрыва, будет смещаться в сторону увеличения количества CO_2 , что приводит к росту теплоты взрыва.



Поскольку для ВВ с нулевым и положительным кислородным балансом реакция Будуара существенной роли не играет, у них не наблюдается зависимость $Q_{\text{в.вп}}$ от плотности заряда.

Существует расчетный метод для определения $Q_{\text{в.вп}}$, который учитывает зависимость последней от плотности заряда.

Расчет теплоты взрыва по методу Пепекина (ИХФ АН)

Это усовершенствованный метод Авакяна. Расчет теплоты взрыва ведется без написания уравнения взрывчатого превращения с учетом зависимости $Q_{v,вп}$ от плотности заряда. Метод позволяет рассчитывать $Q_{v,вп}$ ВВ Формулы $C_aH_bO_cN_d$ и формулы $C_aH_bO_cN_dF_e$, где F- галоген. Расчет ведется для изобарного состояния. Для ВВ формулы $C_aH_bO_cN_d$ коэффициент реализации тепла K_p равен:

$$K_p = \frac{Q_{p,вп}}{Q_{p,вп,макс}}$$

$$Q_{p,вп,макс} = \frac{242 \cdot \frac{b}{2} + 196.75 \cdot (c - \frac{b}{2}) + \Delta H_f}{MM} \cdot 10^3 ,$$

для ВВ II и III гр.

В отличие от метода Авакяна, коэффициент реализации по Пепекину не только учитывает совокупное действие всех констант равновесия реакций в продуктах взрыва, он также учитывает влияние плотности заряда на $Q_{р.вп.}$. Таким образом K_p показывает, какая часть энергии от $Q_{р.вп.маx}$ реализуется при данной плотности заряда.

$$K_p = \left\{ 1 - (0.528 - 0.165 \cdot \rho_0) \cdot (1.4 - \alpha)^{1.4} \cdot \left[1 - \left(\frac{b}{a + b} \right)^{\frac{5.73 - 2.28 \cdot \rho_0}{(1.4 - \alpha)^3}} \right] \right\},$$

где α - коэффициент избытка окислителя;

$$\alpha = \frac{c}{2a + 0.5b};$$

ρ_0 - фактическая плотность заряда, $г/см^3$.

Теплоты взрыва основных БВВ.

Таблица 4.8

БВВ	$Q_{вп}$ МДж/кг
тротил	4,23
тетрил	4,60
октоген	5,12
гексоген	5,53
ТЭН	5,86
нитроглицерин	6,17

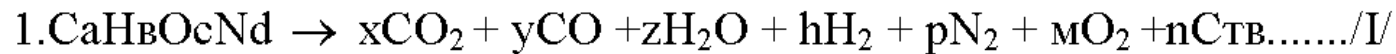
Расчет состава продуктов взрыва по методу Авакяна

В основу расчета положен коэффициент реализации тепла - К.

Метод позволяет получить данные по составу продуктов взрыва достаточно хорошо согласующиеся с опытными результатами.

Порядок расчета:

Для ВВ $C_aH_bO_cN_d$ пишут самый общий состав продуктов взрыва /ПВ/.



2. Рассчитывают кислородный коэффициент А.

3. Рассчитывают коэффициент реализации тепла К.

4. Рассчитывают $\sum Q_{v.обр.ПВ.}$

$$\sum Q_{v.обр.ПВ.} = K \cdot \sum Q_{v.обр.ПВ.макс} \cdot$$

Для ВВ II и III группы

$$\sum Q_{v.\text{обр.ПВ.мах}} = 240,7 * v/2 + 196,75 * (c - v/2), \text{ тогда}$$

$$\sum Q_{v.\text{обр.ПВ.}} = (240,7 * v/2 + 196,75 * (c - v/2)) * K \dots\dots /2/$$

Из уравнений /1/ и /2/

$$240,7 * z = 240,7 * (v/2) * K, \text{ тогда}$$

1) $Z_{H_2O} = (v/2) * K$ - количество воды в продуктах взрыва.

2) $h_{H_2} = v/2 - (v/2) * K = v/2 * (1 - K)$ - количество водорода в ПВ.

Для нахождения CO и CO₂ составляют уравнение теплового баланса сгорания С:

$$393,5x + 111,8 y = 196,75 (c - v/2) * K \quad /3/$$

В качестве второго берется уравнение материального баланса по кислороду:

$$2x + y = c - (v/2) * K \dots\dots /4/$$

Решая систему уравнений /3/, /4/ относительно x , находим:

$$3) x_{\text{CO}_2} = \frac{196,75 \cdot (c - \frac{b}{2}) \cdot K - 111,8 \cdot (c - \frac{b}{2} \cdot K)}{170}$$

$$4) y_{\text{CO}} = c - \frac{b}{2} \cdot K - 2x$$

$$5) p_{\text{N}_2} = \frac{d}{2}$$

$$6) n_c = a - (x + y)$$

Для ВВ I группы:

$$Q_{v, \text{обр. ПВ.}} = 240.7 \cdot \frac{B}{2} \cdot K + 393.5 \cdot a \cdot K$$

$$1) Z_{\text{H}_2\text{O}} = (B/2) \cdot K$$

$$2) h_{\text{H}_2} = B/2 - (B/2) \cdot K = B/2 \cdot (1 - K)$$

Уравнение теплового баланса по углероду:

$$393.5 x + 111.8 y = 393.5 \cdot a \cdot K$$

Уравнение материального баланса по углероду:

$$x + y = a$$

$$3) x_{\text{CO}_2} = \frac{(393.5 \cdot K - 111.8) \cdot a}{281.7}$$

$$4) y_{\text{CO}} = a - x$$

$$5) m_{\text{O}_2} = 0.5 \cdot (c - 2x - z - y).$$