

ARTÍCULOS



BOLETÍN CIENTÍFICO TECNOLÓGICO

ACADEMIA POLITÉCNICA MILITAR

**APLICACIONES DE LA TERMODINÁMICA A LA
DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS PROPIOS DE
EXPLOSIVOS Y PROPELENTES DE USO MILITAR**



APLICACIONES DE LA TERMODINÁMICA A LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS PROPIOS DE EXPLOSIVOS Y PROPELENTES DE USO MILITAR

BGR. Eudoro Quiñones Silva.¹

Resumen: *En este artículo se abordan las aplicaciones de la ciencia termodinámica, fundamentalmente de aquellos parámetros que forman parte de la balística interior, a través de la determinación de propiedades fisicoquímicas cuyo conocimiento contribuye ya sea al diseño, fabricación o investigación de los diferentes sistemas de armas. Las aplicaciones termodinámicas a los sistemas tecnológicos militares son múltiples y variadas, por tanto el presente artículo se orienta a la determinación analítica y/o teórica y a la medición experimental de parámetros propios de los explosivos y propelentes de uso militar.*

Palabras claves: *Energía, explosivos, propelentes, calor de explosión, temperatura de explosión, presión de explosión y presión de detonación.*

Abstract: *This article reviews the applications of Thermodynamics Science, fundamentally of those parameters related to Interior Ballistics, through the determination of physicochemical properties useful to the design, fabrication or research of different weapon systems. The applications of Thermodynamics to military technological systems are multiple and varied; thus, the present article is orientated to the theoretical and/or analytical determination and to the experimental measurement of explosives and propellants parameters for military use.*

Key words: *Energy, explosives, propellants, heat of explosion, temperature of explosion, pressure of explosion, and pressure of detonation.*

¹ Ingeniero Politécnico Militar mención Química, Ingeniero Nuclear (JEN, Madrid, España), Posgrado en Proyectos de Centrales Nucleares (Argonne National Laboratory, Illinois, USA).



1. INTRODUCCIÓN

A las aplicaciones de las ciencias les llamamos tecnologías, y dentro de la inmensa cantidad de tecnologías desarrolladas por el ser humano para su uso, encontramos aquellas que se aplican y utilizan en el ámbito militar. Antes de referirnos a algunas de las tecnologías de uso militar, veamos algunos conceptos propios de la ciencia termodinámica.

La palabra termodinámica proviene del griego *therme* (calor) y *dynamis* (fuerza). La termodinámica se puede definir como la *ciencia de la energía*. Este último concepto es nuevo y de uso frecuente, pero difícil de definir. [4]

Recuerdo en mis tiempos de cadete, durante el proceso de instrucción que culminaría con la revista de reclutas, haber escuchado al instructor decirnos que debíamos realizar los ejercicios de manera muy enérgica, pues la energía lo “tapa” todo, él se refería a que no se notarían los defectos en la ejecución del ejercicio si la realizábamos con mucho despliegue de energía. ¿Sabría dicho instructor el significado del término energía que tan bien aplicaba? Pues bien, hoy podemos decir simplemente que la energía es la capacidad de causar cambios.

Una de las más importantes y fundamentales leyes de la naturaleza es el *principio de conservación de la energía*, que constituye la primera ley de la termodinámica y que nos indica que la energía cambia entre sus múltiples formas, pero permanece constante. Para ilustrar lo anterior, podemos decir que el motor de un tanque transforma la energía química que posee su combustible en energía térmica y luego en energía mecánica de movimiento para dicho vehículo de combate.

Actualmente, la termodinámica se interpreta de manera amplia, incluyendo los aspectos de energía y sus transformaciones, además de la generación de potencia, refrigeración y las relaciones entre las propiedades de la materia.

Desde el punto de vista de la termodinámica, entendemos como *sistema* una región del espacio que seleccionamos para su estudio. Cualquier característica del sistema la llamaremos *propiedades* y estas son tan numerosas y diversas como la presión, temperatura, volumen, masa, viscosidad, conductividad térmica, módulo de elasticidad, coeficiente de expansión térmica, resistividad eléctrica, velocidad, elevación, etc. La lista puede ser interminable y aumenta conforme evolucionan las ciencias y tecnologías.

Dentro de la multiplicidad de sistemas, son de nuestro interés los sistemas militares y, dentro de ellos, los sistemas tecnológicos militares, los cuales comprenden los siste-



mas de armas, de comunicaciones y de apoyo. Así, cuando fijamos nuestra atención en un sistema tecnológico militar y simultáneamente lo visualizamos como un sistema termodinámico, podemos integrar ambos en uno solo para realizar su análisis con un determinado fin, como, por ejemplo, el diseño de algunos parámetros, la fabricación de componentes y el mantenimiento de subsistemas. En esta oportunidad centraremos nuestra atención en algunas aplicaciones termodinámicas a los sistemas de armas, específicamente relacionadas con los propelentes y explosivos.

Tanto en el diseño como en la fabricación, adquisición o mantenimiento de estos sistemas de armas es necesario definir requerimientos operacionales, lo cual nos conducirá a establecer mediante cálculo o medición las propiedades termodinámicas de los subsistemas, componentes y elementos que conforman el sistema de armas requerido. Es en esta etapa en que nos encontramos aplicando plenamente las tecnologías que provienen de la termodinámica. Los sistemas de armas están constituidos por múltiples componentes dentro de los cuales encontramos los explosivos y propelentes. Nos enfocaremos en dichos componentes para analizar algunas aplicaciones militares de la termodinámica, aun cuando estas aplicaciones son muy extensas y variadas.

2. LA NATURALEZA DE LOS EXPLOSIVOS

2.1. Características básicas

Los sistemas explosivos existen en un amplio rango de formas físicas. Pueden ser compuestos únicos como el TNT ($C_7H_5N_3O_6$) y RDX ($C_3H_6N_6O_6$), o mezclas de sustancias. Estas mezclas consisten en compuestos químicos o simples elementos, y se encuentran en estado sólido, líquido o gaseoso, además, como sucede frecuentemente con los explosivos comerciales, se pueden presentar como sistemas de dos fases. Los explosivos sólidos o líquidos son llamados a menudo explosivos condensados.

La reacción química más común mediante la cual ocurre un proceso de explosión, es la combustión u oxidación. En dicha reacción un elemento combustible, normalmente carbono y/o hidrógeno, reacciona con un elemento oxidante, normalmente oxígeno o algún halógeno tal como cloro o flúor, transformándose, casi instantáneamente, en grandes volúmenes de gases a alta presión y temperatura.

Los explosivos condensados contienen el oxidante necesario para permitir la reacción en ausencia de aire. En contraste, los combustibles ordinarios tales como la parafina, leña o carbono no son capaces de una combustión rápida a menos que sean finamente divididos y provistos de una gran cantidad de aire o, más específicamente, oxígeno. El corolario de esto es que, dado que los explosivos contienen su propio oxígeno y

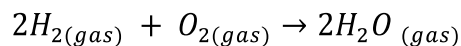


combustible, cuando la combustión ocurre, la cantidad total de energía que liberan es considerablemente menor que la liberada por igual peso de un combustible propiamente tal. Por ejemplo, **1 kg** de TNT libera **4.080 kJ** de energía mientras que la combustión de **1 kg** de petróleo con un adecuado suministro de aire liberará más de **30.000 kJ**. La utilidad del explosivo radica más en la velocidad a que es liberada su energía que en la cantidad de esta. [1, 5]

2.2. Mezclas explosivas

Como se ha dicho, los explosivos existen en variadas formas y una manera simple de clasificarlos es en mezclas de compuestos químicos y compuestos químicos únicos, sencillos o individuales.

La mezcla más simple que podemos considerar es la reacción de 2 volúmenes de hidrógeno gaseoso con 1 volumen de oxígeno gaseoso. La mezcla completa ocurre naturalmente y, cuando se inicia con una chispa, se produce una violenta explosión con producción de agua:

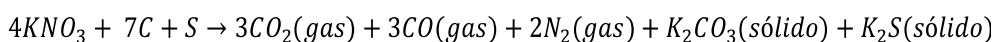


El resultado de esta reacción disminuye el número de moléculas gaseosas y, a primera vista, pareciera contradecir la definición de explosivo la cual se caracteriza por la gran producción de volumen de gas. Sin embargo no menos de **13.260 Joule** de calor por gramo de mezcla son liberados por la combustión de hidrógeno. [2] La expansión del agua-vapor producto de la explosión y el calor generado es muy superior al efecto de volumen asociado a la reducción del número de moléculas en la citada reacción.

Aun cuando los explosivos gaseosos del tipo combustible/aire han sido propuestos en la explotación de minas, no son prácticos como explosivos militares, mientras las mezclas condensadas son de uso común. [1] Un ejemplo de mezcla de explosivos condensados es la pólvora negra cuya fórmula moderna es:

Nitrato de potasio (KNO_3)	75 %
Carbón (C)	15 %
Azufre (S)	10 %

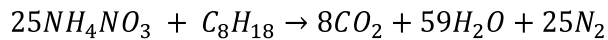
El azufre, junto con ser parte del combustible, reduce la temperatura de encendido de la mezcla. Una aproximación simplificada de la reacción es la siguiente:





Solo un 43 % del explosivo es convertido en productos gaseosos, lo cual es alrededor de un cuarto de lo producido por una cantidad igual de un explosivo moderno eficiente. Por otra parte, los productos sólidos retienen una considerable porción del calor producido en la explosión, lo que reduce la eficiencia de la pólvora negra.

Una mezcla explosiva condensada mucho más eficiente es usada comercialmente como pólvora comprimida o como slurry; su reacción química se puede representar como sigue: [5]

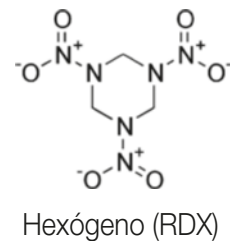
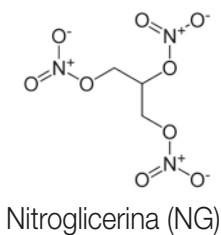


Los productos de esta mezcla explosiva son totalmente gaseosos, dando un resultado muy barato y eficiente.

2.3. Compuestos explosivos individuales o únicos

El desarrollo de la industria de la química orgánica, a mediados del siglo XIX, fue estimulado por la búsqueda de tinturas sintéticas que tuviesen un mayor rango de estabilidad y color que aquellas de origen natural. Ello permitió disponer de un vasto rango de compuestos. Muchos de los compuestos coloreados se obtenían con el tratamiento del precursor con mezclas de ácidos nítrico y sulfúrico. Este tratamiento produce compuestos con uno o más nitrogrupos ($-NO_2$), muchos de los cuales son explosivos. El oxígeno para la combustión es aportado por los nitrogrupos ($-NO_2$).

Tales grupos pueden ser atacados en sus átomos de oxígeno, carbono o nitrógeno, en las moléculas y son llamados “nitratos”, “nitro” o “nitramina”, respectivamente. A continuación se muestran ejemplos de explosivos de cada tipo:



Estas moléculas explotarán violentamente al ser estimuladas apropiadamente mediante una onda de choque generada por un iniciador. La estructura molecular se quiebra con la explosión, liberando inicialmente una masa desorganizada de átomos, estos inmediatamente se recombinan para dar, de preferencia, productos



gaseosos y una gran cantidad de calor denominado Calor de Explosión; este último es, precisamente, uno de los parámetros que mide la termodinámica. Las reacciones pertinentes son las siguientes:

- $C_3H_5N_3O_9 \rightarrow 3CO_2 + 2,5H_2O + 1,5N_2 + 0,25O_2$
Nitroglicerina
- $C_7H_5N_3O_6 \rightarrow 3,5CO + 2,5H_2O + 1,5N_2 + 3,5C(\text{sólido})$
TNT
- $C_3H_6N_6O_6 \rightarrow 3CO + 3H_2O + 3N_2$
RDX

2.4. Desempeño de los explosivos

La efectividad de un explosivo depende de dos factores. El primero es la cantidad de energía disponible en el explosivo y el segundo es la tasa de liberación de dicha energía, al ocurrir la explosión. Para medir la efectividad de los diferentes explosivos se pueden utilizar una variedad de parámetros termodinámicos de desempeño, tales como:

- Calor de explosión
- Temperatura de explosión
- Volumen gaseoso
- Presión de explosión
- Índice de potencia
- Tasa de quemado
- Velocidad de detonación
- Presión de detonación

Estos parámetros se pueden medir experimentalmente o calcular en forma teórica. Los cálculos teóricos, por su mayor simplicidad, son más convenientes y son útiles en estudios comparativos entre explosivos. Justamente estos cálculos teóricos son parte importante de las aplicaciones militares de la termodinámica, objeto de esta monografía. Muchas veces las condiciones precisas de la explosión resultan difíciles de calcular por lo que es necesario recurrir a la experimentación para determinar algunos valores absolutos. A continuación describiremos la metodología o procedimiento para determinar algunos parámetros de desempeño de los explosivos, ya enumerados anteriormente.



- Calor de explosión

Cuando un explosivo es iniciado, ya sea por un proceso de quemado rápido o un proceso de detonación, su energía es liberada en forma de calor (Q). El calor así liberado en forma adiabática (sin intercambio de calor con el medio), se conoce como *calor de explosión*. Para altos explosivos y propelentes en el interior del arma, el calor medido o calculado es bajo condiciones de volumen constante (Q_v). En cambio, para propelentes de cohetes, donde los productos de la combustión pueden expandirse libremente dentro de la atmósfera, es más apropiado usar condiciones a presión constante (Q_p). [1]

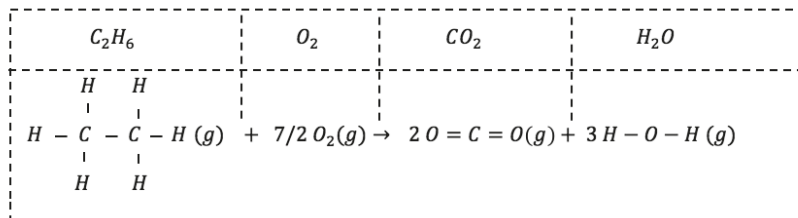
El calor de explosión es simplemente la diferencia entre el calor de formación de los productos de la explosión y el calor de formación del propio compuesto explosivo. Los calores de formación de los gases, tales como dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) y agua (H_2O), son bien conocidos y se encuentran tabulados, ver por ejemplo la tabla siguiente:

Entalpía o calor de formación a 25 °C, ΔH_f^0 [3]

GAS	ΔH_f^0 (kJ/mol)
CO_2	- 393,52
CO	- 110,53
H_2O	- 285,84

Por otra parte, aunque existen tablas para los calores de formación de diferentes explosivos, estos se pueden calcular a partir del conocimiento de la energía de enlace entre los átomos que conforman la molécula de explosivo, como se ilustra en el ejemplo desarrollado a continuación.

Ejemplo: utilizando tablas con valores de entalpías de enlaces atómicos, determinar el calor de combustión del etano. Mostrando explícitamente los enlaces de productos y reactantes, se tiene: [3]



En los reactivos debemos: romper seis enlaces simples $C-H$ y un enlace simple $C-C$ en el C_2H_6 ; y $7/2$ enlaces en el O_2 . En los productos: formamos cuatro enlaces dobles $C = O$ (dos en cada CO_2) y seis enlaces simples $O-H$ (dos en cada H_2O).



Aplicando la ecuación del balance de energía para la entalpía o calor de reacción (combustión) se tiene:

$$\Delta H_r = \sum(\text{entalpías de los enlaces rotos}) - \sum(\text{entalpías de los enlaces formados})$$

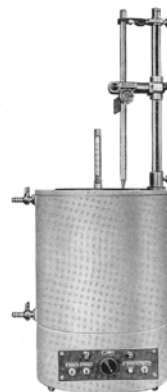
$$\Delta H_r = 6(413 \text{ kJ}) + 348 \text{ kJ} + 7/2(495 \text{ kJ}) - 4(799 \text{ kJ}) - 6(463 \text{ kJ}) = 4558 \text{ kJ} - 5974 \text{ kJ}$$

$\Delta H_r = -1416 \text{ kJ}$, que es el calor o entalpía de combustión del etano y es negativo por ser una reacción exotérmica. Los valores utilizados para los enlaces se encuentran tabulados, por ejemplo, ver la referencia número 3 de la bibliografía.

Otra forma de obtener calores de reacción, y específicamente de combustión, es medirlos empíricamente en una bomba calorimétrica. Una bomba calorimétrica (ver figura N° 1a) es un tipo de calorímetro de volumen constante usado para medir el calor de combustión de una reacción particular. La bomba calorimétrica tiene que soportar la temperatura y presión mientras se está desarrollando la reacción. La reacción se inicia mediante un filamento incandescente activado por una corriente eléctrica.



a) Bomba calorimétrica



b) Calorímetro completo

Figura N° 1: Bomba calorimétrica y Calorímetro. [6]

En diseños más recientes del calorímetro, la bomba entera, presurizada con exceso de oxígeno puro (típicamente a $20 \text{ atm} = 20,26 \text{ bar}$) y con una masa conocida de reactivos, se sumerge bajo un volumen conocido de agua antes de que se encienda por medio de un filamento ardiente. La energía liberada por la combustión aumenta la temperatura de la bomba, de su contenido, y de la chaqueta circundante de agua. El cambio de temperatura en el agua entonces se mide exactamente. Este aumento de temperatura, junto con un factor de la bomba (que sea dependiente de la capacidad calorífica de la bomba), se utiliza para calcular la energía dada hacia el exterior por la



reacción química. Una corrección pequeña se hace para considerar la entrada de energía eléctrica y el filamento ardiente.

La medición del calor de combustión se realiza en dos etapas: determinación de la capacidad calorífica del calorímetro y determinación del calor de combustión de las muestras.

La capacidad calorífica C del calorímetro se determina quemando una cierta cantidad de ácido benzoico p.a., establecido como muestra patrón, con calor de combustión de 26.434 kJ/g . La combustión del ácido benzoico se realiza en presencia de oxígeno presurizado a $16 - 20 \text{ bares}$ ($15,8 - 19,7 \text{ atm}$). Se mide el aumento de la temperatura del calorímetro (ΔT) y se calcula la capacidad calorífica como sigue:

$$C = Q/\Delta T$$

donde:

C = capacidad calorífica ($\text{kJ}/^\circ\text{C}$);

Q = calor liberado (kJ);

ΔT = diferencia de temperatura ($^\circ\text{C}$).

La determinación del calor de combustión se realiza similarmente a la anterior, solo que lo que ahora se quiere medir es la muestra. Para los explosivos, pólvoras, mixtos pirotécnicos y otros materiales energéticos, no es necesario utilizar el oxígeno porque estos materiales tienen su propia fuente de oxígeno y no requieren de oxígeno ambiental para su combustión. En todo caso, si se utiliza oxígeno en la combustión de los materiales energéticos, el calor de combustión es más alto, debido al hecho que la mayoría de los materiales energéticos tienen déficit de oxígeno, es decir, balance de oxígeno negativo. La fórmula que se utiliza para el cálculo es similar a la anterior:

$$Q_{comb} = C (T_{fin} - T_{in}) / m$$

donde:

Q_{comb} = calor de combustión (kJ/g);

C = capacidad calorífica del calorímetro ($\text{kJ}/^\circ\text{C}$);

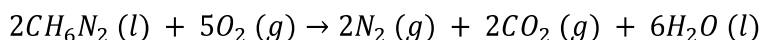
m = masa de la muestra (g);

T_{in} = temperatura inicial ($^\circ\text{C}$);

T_{fin} = temperatura final ($^\circ\text{C}$).



Veamos una aplicación práctica de lo anterior a través de un ejemplo. [3] Consideremos la metilhidracina, CH_6N_2 , un combustible líquido común para cohetes que presenta la siguiente reacción:



Si quemamos $4,00 \text{ g}$ de metilhidracina en una bomba calorimétrica, la temperatura del calorímetro aumenta de $25,00 \text{ }^\circ\text{C}$ a $39,50 \text{ }^\circ\text{C}$. En un experimento aparte, se determinó que la capacidad calorífica del calorímetro es de $7.794 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$. Para calcular el calor de la reacción para la combustión de un mol de CH_6N_2 en este calorímetro, se procede como sigue:

El calor de la reacción de los $4,00 \text{ g}$ de propelente, que es la energía que permite calentar el calorímetro en $\Delta T = 39,50 \text{ }^\circ\text{C} - 25,00 \text{ }^\circ\text{C} = 14,50 \text{ }^\circ\text{C}$, se calcula como sigue:

$$q_r = -C \cdot \Delta T = -(7.794 \text{ kJ}/^\circ\text{C})(14,50 \text{ }^\circ\text{C}) = -113,0 \text{ kJ}$$

Finalmente, se determina el calor por mol de propelente:

$(-113,0 \text{ kJ}/4,00 \text{ g } CH_6N_2) \cdot (46,1 \text{ g } CH_6N_2/1 \text{ mol } CH_6N_2) = -1,30 \cdot 10^3 \text{ kJ/mol } CH_6N_2$, donde el signo negativo indica reacción exotérmica.

- Temperatura de explosión [1]

Se denomina temperatura de explosión a la temperatura máxima que pueden alcanzar los productos gaseosos de la explosión sin pérdida de calor hacia el entorno (proceso adiabático). A menudo se usa para calcular la capacidad de un explosivo de realizar trabajo.

Para los altos explosivos militares la temperatura de explosión varía en un rango de 2500 a $5000 \text{ }^\circ\text{C}$. Ella puede determinarse fácilmente si se conocen las cantidades, naturaleza de los productos gaseosos y el calor de explosión, mediante la ecuación:

$$T_e - T_a = q/\sum c$$

T_e = temperatura de explosión;

T_a = temperatura ambiente, generalmente $25 \text{ }^\circ\text{C}$;

$\sum c$ = suma de las capacidades caloríficas molares de los productos de la explosión sobre el rango de temperaturas T_a a T_e . Estos valores se encuentran en las tablas termoquímicas. [4]

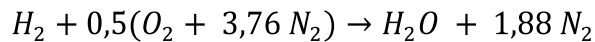


Veamos una aplicación de lo anterior:

Supongamos un estanque rígido, aislado, dentro del cual se quema hidrógeno con una cantidad estequiométrica de aire. Se trata de determinar la temperatura de los productos de combustión.

Para determinar la temperatura de los productos de combustión, suponemos que el estanque es adiabático y de volumen constante, los reactantes y productos son gases ideales, no hay interacción de trabajo y la combustión es completa.

La ecuación de combustión del hidrógeno con cantidad estequiométrica de aire es:



La temperatura final se determina por balance de energía:

$$E_{en} - E_{sal} = \Delta E_{sis}$$

donde:

E_{en} = energía de entrada;

E_{sal} = energía de salida;

ΔE_{sis} = variación de energía del sistema, siendo esta última igual a cero por cuanto se trata de un sistema cerrado adiabático sin intercambio de calor ni de trabajo con el medio, luego:

$$E_{en} = E_{sal}$$

$$\text{Esto implica } \sum N_p (\bar{h}_f^0 + \bar{h} - \bar{h}^0 - P\nu)_p = \sum N_r (\bar{h}_f^0 + \bar{h} - \bar{h}^0 - P\nu)_r$$

donde:

N_p = número de moles de cada producto;

N_r = número de moles de cada reactivo;

\bar{h}_f^0 = entalpía de formación por mol de cada producto;

\bar{h} = entalpía por mol de cada producto a la temperatura de explosión;

\bar{h}^0 = entalpía por mol de cada producto a 25°C;

ν = volumen molar;

P = presión;



$()_p$ = relativo a los productos;

$()_r$ = relativo a los reactivos.

Ya que tanto los reactantes como los productos son gases ideales, las energías internas y entalpías solo dependen de la temperatura y Pv se puede reemplazar por $R_u T$, donde R_u es la constante universal de los gases, cuyo valor es $8,314 \text{ kJ/kmol K}$, resultando:

$\sum N_p (\bar{h}_f^0 + \bar{h}_{Tp} - \bar{h}_{298K} - R_u T)_p = \sum N_r (\bar{h}_f^0 - R_u T)_r$, ya que los reactantes están a la temperatura estándar de 25°C . De las tablas termoquímicas, se obtiene. [4]

Sustancia	\bar{h}_f^0 kJ/mol	\bar{h}_{298K} kJ/mol
H_2	0	8,468
O_2	0	8,682
N_2	0	8,669
H_2O	-241,82	9,904

De esta manera:

$$\begin{aligned}
 & (1 \text{ mol de } H_2O) \left(-241,820 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \bar{h}_{H_2O} - 9,904 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot T_p \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \\
 & + (1,88 \text{ mol de } N_2) \left(0 + \bar{h}_{N_2} - 8,669 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot T_p \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \\
 = & (1 \text{ mol de } H_2) \left(0 - 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + (0,5 \text{ mol de } O_2) \left(0 - 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \\
 & + (1,88 \text{ mol de } N_2) \left(0 - 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)
 \end{aligned}$$

Resulta:

$$\bar{h}_{H_2O} + 1,88 \bar{h}_{N_2} - 23,94 \cdot 10^{-3} \cdot T_p = 259,248 \text{ kJ}$$

Ahora T_p se obtiene por interpolación entre valores cercanos:

A 3050 K $\bar{h}_{H_2O} + 1,88 \bar{h}_{N_2} - 23,94 \cdot 10^{-3} \cdot T_p = 260,163 \text{ kJ}$ valor más alto, luego bajamos la temperatura,

A 3000 K $\bar{h}_{H_2O} + 1,88 \bar{h}_{N_2} - 23,94 \cdot 10^{-3} \cdot T_p = 255,089 \text{ kJ}$ valor más bajo, luego se interpola entre ambos.



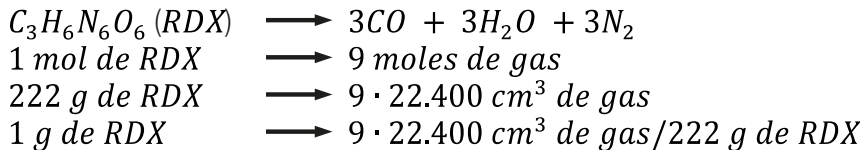
Finalmente, por interpolación $T_p = 3045 K$

- Volumen gaseoso

El volumen de los productos gaseosos de la explosión (V) generalmente se calcula a la presión de 1 bar ($1 \text{ bar} = 1,013 \text{ atm} = 105 \text{ Pa}$) y temperatura de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (273 K); su valor fluctúa entre 700 y 1000 cm^3 para los explosivos militares.

La ecuación de combustión nos entrega el número de moles gaseosos producidos y ya que el volumen de un mol de cualquier gas ocupa el mismo volumen bajo condiciones estándar (22.400 cm^3), el valor del volumen se obtiene como sigue:

Cálculo del volumen, V , para la detonación de RDX, dada la siguiente reacción:



$$V = 908 \text{ cm}^3/\text{g}$$

- Presión de explosión

La presión de explosión (P_e) es el máximo de presión estática que puede alcanzarse cuando un peso dado de explosivo es quemado en un vaso cerrado de volumen fijo. Estas presiones alcanzan valores tan altos que la ley de los gases ideales no es aplicable y es necesario introducir el co-volumen α , (volumen de la sustancia una vez eliminados los espacios intermoleculares) para corregir el volumen:

$$P_e (V^* - \alpha) = nR_u T_e$$

donde:

V^* = volumen del vaso de prueba cerrado;

n = número de moles de gas producido por gramo de explosivo;

R_u = constante universal de los gases ($8,314 \text{ kJ/kmol K}$).

Veamos cómo se determina la presión de explosión para el quemado de 10 g de RDX en una bomba de 10 cm^3 , dado que $n = 0,045$ moles por gramo de RDX, $T_e = 4255 \text{ K}$ y $\alpha = 0,54 \text{ cm}^3$.



Aplicando la fórmula dada: $P_e = nR_u T_e / (V^* - \alpha)$

$$P_e = 0,45 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot \frac{4255 \text{ K}}{\left\{ (10 - 0,54) \text{ cm}^3 \cdot \left(\frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3} \right) \right\}} = 1682,79 \cdot 10^3 \text{ kPa} = 17 \text{ kbar}$$

aproximadamente.

Como se verá más adelante, las presiones de explosión son un orden de magnitud menores en comparación con las presiones de detonación.

- Velocidad de detonación

Es la velocidad de propagación de la onda frontal (de choque) de la detonación a través de una columna de explosivo particular.

La velocidad de detonación se determina experimentalmente, iniciando una columna de explosivo, y midiendo el tiempo de propagación de la onda de choque entre dos sensores (partida y parada), puestos a una distancia conocida (normalmente 7-10 mm). En la literatura correspondiente hay muchos intentos para calcular la velocidad de detonación en base de algunos parámetros. A continuación se presentan dos de ellas como ejemplo: [1]

- $V_d = 64,4 \sqrt{2(\gamma^2 - 1)\Delta H_r} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$

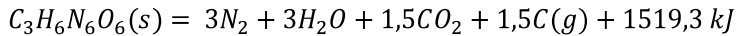
donde:

V_d = velocidad de detonación (m/s);
 γ = relación de calores específicos (C_p/C_v);
 ΔH_r = calor de reacción (kcal/kg).

- $V_d = 430 \sqrt{nT_d} + 3500(\Delta - 1) \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$, fórmula de Marshall, donde:

V_d = velocidad de detonación (m/s);
 n = número de moles de productos gaseosos por gramo de explosivo;
 T_d = temperatura de detonación en K;
 Δ = densidad de carga en g/cm³, masa de explosivo/volumen entero donde esta masa se encuentra (prensada o moldeada).

Esta última fórmula permite calcular la velocidad de detonación del RDX, considerando una densidad de carga de **1,76 g/cm³**, una temperatura de explosión de **3380 °C (3653 K)**, y la reacción de descomposición química siguiente:



Atendiendo a esta reacción, el número de moles de productos gaseosos es $n_p = 9 \text{ moles}$ y el peso molecular del RDX es $222,1 \text{ g/mol}$; entonces se tiene $n = 9/222,1 \text{ moles/gramo de explosivo} = 0,04 \text{ moles/g}$

$$\text{Finalmente: } V_d = 430 \sqrt{0,04 \cdot 3653 + 3500(1,76 - 1)} \left[\frac{m}{s} \right]$$

$$V_d = 7858 \text{ m/s}$$

- Presión de detonación

La presión dinámica máxima en el frente de choque es llamada presión de detonación, o la presión generada en el centro de la detonación del explosivo. Dicha presión se determina experimentalmente, pero en la literatura se pueden encontrar algunas fórmulas para su cálculo, por ejemplo: [1]

$$P_d = \frac{\Delta V_d^2}{4} [Pa]$$

Calculemos la presión de detonación del RDX, para la velocidad de detonación calculada anteriormente. Se tiene:

$$P_d = 1,76 \cdot 1000 \text{ kg/m}^3 \cdot \frac{7858^2 \text{ m}^2/\text{s}^2}{4 P_{atm}} = 27,169 \text{ MPa} = 272 \text{ kbar}, \text{ aproximadamente.}$$

Nótese que esta presión de detonación es de un (1) orden de magnitud superior a la presión de explosión (17 kbar) calculada.

2.5. Programas

Existen variados programas o códigos computacionales que han sido desarrollados para facilitar el cálculo de los parámetros termodinámicos propios de cada materia energética química (explosivos, propelentes y materiales pirotécnicos). Ellos se pueden encontrar en Internet o en DVD adjuntos a publicaciones relacionadas con estos temas. Uno de ellos es el código conocido por su sigla IBHVG2 (Interior Ballistics of High Velocity Guns, versión 2). [6]

IBHVG2 es uno de los códigos computacionales más ampliamente utilizados en la comunidad dedicada al estudio y desarrollo de la balística interior. De operación muy simple, IBHVG2 fue desarrollado para describir diferentes eventos balísticos como un



conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias que son resueltas en el tiempo. En la figura N° 2 se esquematiza el proceso de cálculo que utiliza este programa. Con una suficiente descripción del arma y de su propelente, el programa puede simular el quemado del iniciador y del propelente, mientras registra una serie de propiedades termodinámicas que incluyen la presión de los gases, temperatura de la cámara de combustión, aceleración y velocidad del proyectil, y la fracción de masa de cada propelente no quemado. Esto es muy útil para el diseño de propelentes, donde se pueden realizar simulaciones consecutivas hasta lograr los parámetros deseados para un arma específica.

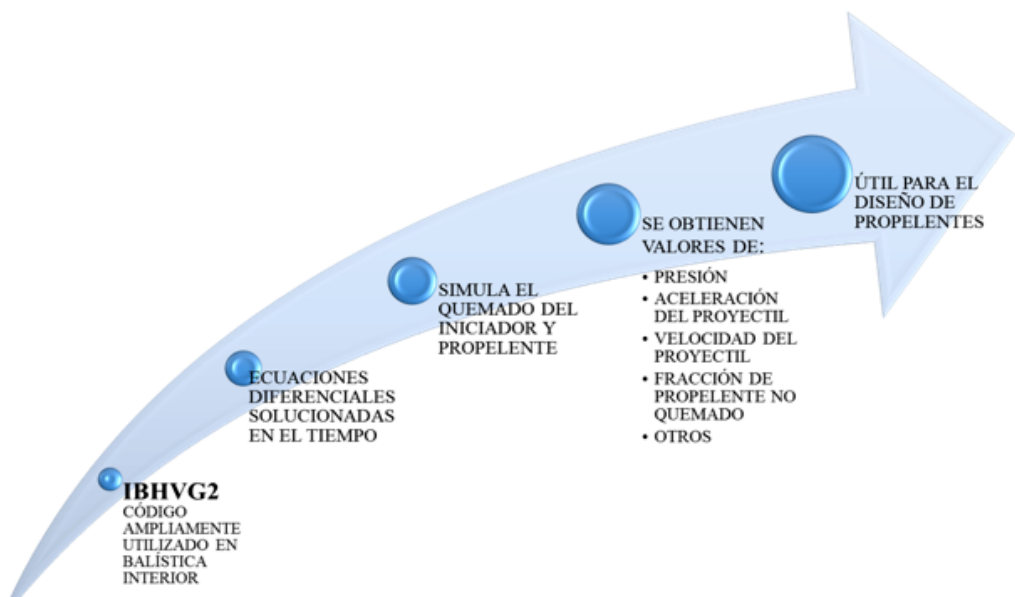


Figura N° 2: Proceso de cálculo del programa IBHVG2.

3. CONCLUSIONES

3.1. El empleo de los fundamentos de la termodinámica en la determinación de las propiedades fisicoquímicas de las materias energéticas químicas resulta esencial en su aplicación al diseño, desarrollo, análisis y fabricación de dichas materias energéticas.

3.2. La determinación de las propiedades fisicoquímicas se puede realizar obteniéndolas de tablas, calculándolas mediante el uso de algoritmos con ayuda de códigos computacionales y en forma experimental.

3.3. El cálculo de los parámetros termodinámicos juega un papel importante en la formulación de un explosivo militar, ya que al tener una estimación correcta de los



mismos, podemos fabricar un material con energía específica, composición efectiva y estable para ser utilizado.

4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] BAILEY, A. & MURRAY, S. G. (1989). *Explosives, propellants & pyrotechnics*.
- [2] MELÉNDEZ INFANTE, Arturo (2000). *Termodinámica para ingenieros*.
- [3] BROWN, Lemay Bursten (2004). *Química: la ciencia central*.
- [4] ÇENGEL, Yunus A.; BOLES, Michael A. (2008). *Termodinámica*.
- [5] ORBOVIC, Nikola B. (2011). *Explosivos, propelentes y pirotecnia*.
- [6] ANDERSON, Ronald D.; FICKIE, Kurt D. (1998). *Army ballistic research lab aberdeen proving ground md*.