

Concept.

INTRODUKTION TILL TERMOKEMISKA BERÄK-
NINGAR FÖR SPRÄNGÄMNET

Roger Holmberg

DS 1973:12

30.5.1973

STIFTELSEN
SVENSK DETONIKFORSKNING

SWEDISH DETONIC RESEARCH FOUNDATION

VINTERVIKEN – 117 48 STOCKHOLM
SWEDEN

INTRODUKTION TILL TERMOKEMISKA BERÄK-
NINGAR FÖR SPRÄNGÄMNE

Roger Holmberg

DS 1973:12

30.5.1973

Sammanfattning

Denna rapport är avsedd att ge en introduktion till hur ett spräng-
ämnes prestanda beräknas samt att ge en beskrivning av en enklare
modell som kan användas vid handräkning och en mer sofistikerad
metod till vilken en dator är nödvändig.

Inledning

Vid beräkning av ett sprängämnes egenskaper är man intresserad av att få kännedom om sådana storheter som syrebalans, detonationsenergi, tryck och temperatur i CJ-planet samt gasproduktsammansättningen.

Syrebalansen i ett sprängämne bestämmer i huvudsak vilka detonationsprodukter det bildas. Här nedan följer först en del viktiga definitioner och därpå följer en beskrivning över en metod för beräkning av produkter beroende på syrebalans. Den metod som behandlas överensstämmer i stort med den av Taylor /1/ beskrivna.

Syrebalans

Syrebalansen definieras som differensen mellan den mängd syre som förbrukas vid en fullständig förbränning och den i föreningen befintliga mängden.

Ex PETN, molvikt $M = 316.151$



$$\text{Syrebalans: } \left(\frac{12}{2} - 5 - \frac{4}{2} \right) \text{ mol O}_2 / \text{mol} = - \frac{32 \cdot 100}{316.151} \% = - 10.12\%$$

Det föreligger alltså ett syreunderskott på 10.12 g O_2 / 100g PETN

Förbränningsenergi

När man talar om förbränningsenergin för en förening menar man den energi som frigörs vid en fullständig förbränning.

Ex OKTOGEN $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$ $M = 296.172$



Entalpidifferensen per mol oktogen vid 298.15°K och 1 atm är:

$$\Delta H = 4(-94.05) + 4(-57.80) - (+ 17.93) = - 625.33 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

Vanligtvis anges förbränningsenergin i litteraturen vid konstant volym och med vattnet i vätskeform vilket ger:

$$\text{Förbränningsenergin} = [625.33 + 4(10.52) + 6 \cdot 1.9865 \cdot 10^{-3} \cdot 298.15]$$

$$/296.17 = 2.265 \text{ kcal/kg}$$

Den andra termen i bidraget erhålles ur



och den sista termen är korrektionen från konstant tryck till konstant volym dvs. ΔpV vilken genom ideala gaslagen är lika med $\Delta n \cdot R \cdot T$ där Δn är skillnaden mellan antalet moler gasprodukter och antalet moler gasreaktanter.

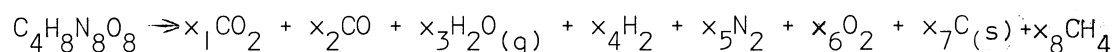
Förbränningsvärmen och bildningsentalpier för de vanligaste föreningarna vid 298°K finns tabellerade i "Handbook of Chemistry and Physics".

Detonationsenergi Q

Detonationsenergin är den kemiska energi som frigöres vid en detonation och den anges vid konstant volym med vattnet i gasform.

Om man i fallet med oktogen vill beräkna energin måste man känna till vilka detonationsprodukter som bildas vid detonationen.

Oktogenet sönderfaller enligt:



Om alla x_i är bestämda och uttryckta i kcal/mol oktogen fås:

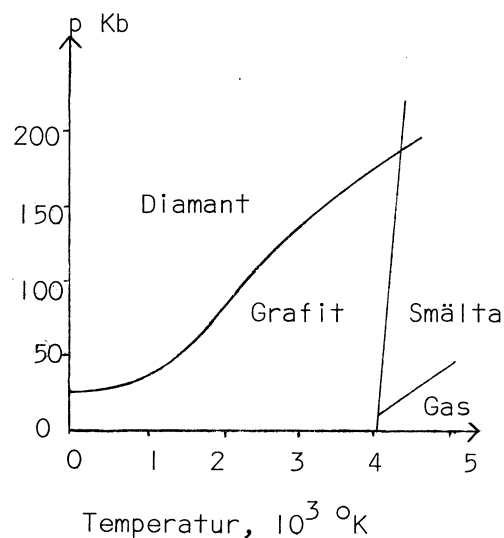
$$Q = - \left[\sum_{i=1}^8 (x_i [\Delta H_f(T_o)]_i) - [\Delta H_f(T_o)]_{\text{oktogen}} - \sum_{i=1}^8 x_{i\text{gas}} \cdot R \cdot T_o \right]$$

där ΔH_f är bildningsentalpin vid temperaturen T_o °K.

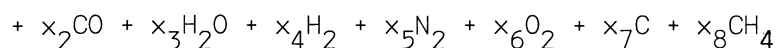
Sprängämnen med stort syreunderskott

Starkt syreunderbalanserade sprängämnen t.ex. $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_w$ där $w < x + \frac{1}{2}y$, har så lite syre bundet i sig att det inte räcker till att oxidera allt kol till koloxid utan fritt kol bildas.

Från kolets fasdiagram ser man att det område som är intressant innehåller diamant-grafitkurvan, men eftersom den fasövergången är mycket långsam i förhållandet till detonationshastigheten antar vi att det fria kolet är närvarande som β -grafit.



Betrakta ett starkt syreunderbalanserat sprängämne som sönderfaller efter en detonation enligt: $C_x H_y N_z O_w \rightarrow x_1 CO_2 +$



Materialbalansen mellan HL och VL ger

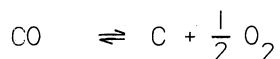
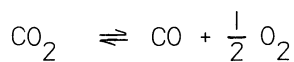
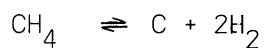
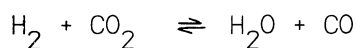
$$x_1 + x_2 + x_7 + x_8 = x \quad (1)$$

$$2 x_3 + 2 x_4 + 4 x_8 = y \quad (2)$$

$$2 x_5 = z \quad (3)$$

$$2 x_1 + x_2 + x_3 + 2 x_6 = w \quad (4)$$

De jämviktsekvationer som man tar hänsyn till är följande:



Jämviktskonstanterna för reaktionerna ges av Guldberg-Waages lag:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{x_3 \cdot x_2}{x_4 \cdot x_1} \\ K_2 = \frac{x_4^2}{x_2} \cdot \theta \\ K_3 = \frac{x_2 \cdot x_6}{x_1} \cdot \theta^{-\frac{1}{2}} \\ K_4 = \frac{x_6}{x_1} \cdot \theta^{-\frac{1}{2}} \end{array} \right. \quad \text{där } \theta = \frac{p}{\sum x_{i \text{ gas}}}$$

Ekv. 1 - 5 ger:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} x_1 = \frac{K_4 \cdot \theta}{K_3} \cdot x_2^2 \\ x_6 = K_4 \cdot K_3 \cdot x_1 \\ x_3 = w - (2 x_1 + x_2 + 2 x_6) \\ x_4 = \frac{x_2 \cdot x_3}{K_1 \cdot x_1} \\ x_8 = \frac{\theta \cdot x_4^2}{K_2} \end{array} \right.$$

För bestämning av explosionsprodukternas sammansättning uppskattar man först θ , T , och x_2 . Värdet på x_2 måste gissas så att efter (6) har lösts skall ekv. (2) uppfyllas och slutligen evalueras x_7 ur ekv. (1).

Den tillståndsekvation som Taylor /1/ använder är den av Hirschfelder och Roseveare /2/ $\frac{p \cdot V}{n \cdot R \cdot T} = \phi(x)$ där $\phi(x) = 1 + x + 0.625x^2 + 0.287x^3 + 0.193x^4$ och $x = \frac{b}{V}$ $b = \sum x_i b_i$ x_i är antalet moler av förening i och b_i är för de olika gaserna:

Tabell 1.

Gas	b_i cm ³ /mol
CO ₂ (roterande)	63.0
CO ₂ (ej roterande)	37.0
CO	33.0
H ₂	14.0
CH ₄	37.0
N ₂	34.0
O ₂	30.5
H ₂ O	7.9

Ett schema över beräkningen är:

- 1/ Uppskatta θ och T .
- 2/ De ideala jämviktskonstanterna används första gången, (finns bl.a. i /3/ och /4/.) och $x_1 - x_8$ (mol/100g) beräknas.
- 3/ Explosionsenergin Q beräknas.
- 4/ Explosionsprodukternas inre energi E uträknas och jämföres med explosionsenergin. När E och Q är lika är den uppskattade temperaturen T korrekt.
- 5/ Trycket beräknas ur tillståndslagen

$$p = \frac{n_{\text{gas}} \cdot R \cdot T}{V} \cdot \phi(x)$$

Om V_s betecknar den volym i cm³/100g som upptas av fasta produkter och ρ är sprängämnets densitet i g/cm³ gäller att

$$p = \frac{0.8205 \cdot T \cdot \sum x_{i\text{gas}} \cdot \rho}{1 - 0.01 \cdot V_s \cdot \rho} \cdot \phi\left(\frac{b}{\frac{100}{\rho} - V_s}\right) \text{ atm}$$

Korrigerar θ med de nya värdena på $\sum x_{i\text{gas}}$ och p .

- 6/ På grund av att explosionsgaserna är icke-ideala vid de höga tryck som råder är det nödvändigt att korrigera jämviktskonstanterna K_1 - K_4 .

Teorin för bestämning av kemisk jämvikt i icke-ideala gaser har behandlats av Paterson /5/. Med den tillståndsekvation som används här blir korrektionsfaktorerna

$$G_k = e^{(\ln \phi - \int_0^x \frac{\phi-1}{x} dx) \sum v_i - \frac{\sum x_{i, \text{gas}}}{b} (\phi-1) \sum v_i b_i}$$

$\sum v_i$ är differensen mellan antalet gasmoler i reaktioner.

Exempelvis gäller för reaktionen $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ att

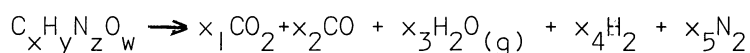
$$\sum v_i = \frac{1}{2}.$$

- 7/ Korrigera jämviktskonstanterna och beräkna nya x_1 - x_8 , o.s.v. Algoritmen upprepas tills det att två stycken konsekutiva värden på $G_i \cdot K_i$ ej avviker för mycket från varandra.

Sprängämnen med moderat syreunderskott

Vid sprängämnen som har ett moderat syreunderskott (typ $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_w$ där $2x + \frac{1}{2}y > w > x + \frac{1}{2}y$) finns det ej tillräckligt med syre för att oxidera allt kol till koloxid och allt väte till vatten utan hänsyn måste tas till jämviktsekvationen $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ (17).

Betrakta en organisk nitroförening som efter detonation ger följande slutprodukter:



Materialbalans mellan H.L och V.L

$$\left. \begin{array}{rcl} x_1 + x_2 & = & x \\ 2(x_3 + x_4) & = & y \\ x_5 & = & z \\ 2x_1 + x_2 + x_3 & = & w \end{array} \right\} 8$$

Den ideala jämviktskonstanten från (7)

$$\text{blir } K_1 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2} + p_{\text{CO}_2}}$$

där p_i är partialtrycket. Substitution med totaltrycket ger $K_1 = \frac{x_3 \cdot x_2}{x_4 \cdot x_1}$ (9),
 ty $p_i = \frac{x_i}{\sum x_i} \cdot p$.

Ekv. (8) och (9) ger då

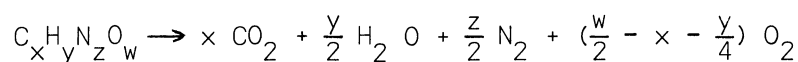
$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{-b \pm \sqrt{b^2 + 4ac}}{2a} \quad \text{där} \\ x_2 &= x - x_1 \\ x_3 &= w - x_1 - x \\ x_4 &= \frac{1}{2} y + x - w + x_1 \\ x_5 &= z \cdot \frac{1}{2} \end{aligned} \quad \begin{cases} a = K_1 - 1 \\ b = K_1 \left(\frac{1}{2} \cdot y + x - w \right) + w \\ c = x (w - x) \end{cases}$$

Vid beräkningen för ett sprängämne med moderat syreunderskott följer man samma algoritm som tidigare. Som synes blir uträkningarna betydligt enklare när man bara använder en jämviktsekvation eftersom alla icke-linjära ekvationer försvinner. Vidare förenklas korrektionsfaktorn G betydligt ty i reaktionen

$$\begin{aligned} & \text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO} \quad \text{fås } \sum v_i = 0 \\ & \text{vilket ger då } \sum v_i b_i = -10.1 \\ & \text{och} \quad G = e^{10.1 \cdot \frac{\sum x_{i\text{gas}}}{b} (\delta - 1)} \end{aligned}$$

Syrebalanterade sprängämnen

De enklaste beräkningarna föreligger när man har en syrebalanterad komposition eller en med syreöverskott eftersom explosionsprodukterna är okomplicerade och jämvikten är mycket stabil samt i stort sett oberoende av tryck och temperatur. En organisk nitroförening ger t.ex.:



Om man ofta räknar på syrebalanterade kompositioner uppbyggda av flera komponenter är det lämpligt att tabellerna resp. komponents syrebaltans (dvs.) förbränningsenergin men med H_2O i gasform) och bidrag till gasvolymen vid NTP. Då behöver man enbart addera respektive komponents bidrag för att få kompositionens explosionsenergi och gasutveckling.

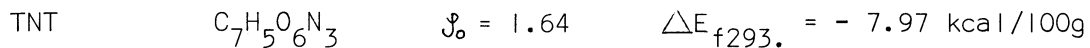
Viktstyrka

De två storheter som är mest intressanta vid uppskattning av ett spräng-
ämnes förmåga att bryta berg är detonationsenergin resp. gasutvecklingen.
Langefors och Kihlström har ställt upp följande formel för viktstyrkan:

$$S = \frac{5}{6} \frac{Q}{Q_{\text{LFB}}} + \frac{1}{6} \frac{V}{V_{\text{LFB}}}$$

där Q_{LFB} är detonationsenergin för LFB (5000 kJ/kg) och V_{LFB} är gasvolymen
vid NTP (0.850 m³/kg).

Exempel på beräkning för ett starkt syreunderbalanserat sprängämne.



Ingående element mol/100g

C	3.08179
H	2.20128
N	1.32077
O	2.64153

T och θ uppskattas!

	1	2	3	4	5
T $^{\circ}\text{K}$	3000	2662	3329	3156	3220
θ	40000	38972	24301	25696	24782
$b = \sum n_i b_i$		112.808	61.6001	68.3785	64.8507
$x = b / (100/g - V_s)$		1.954	1.2638	1.3689	1.3147
$\phi(x)$		10.2949	4.3338	4.9538	4.6239
G_1		21.8596	4.1376	5.1876	4.6068
G_2		1.6739	1.9205	2.0090	1.9639
G_3		0.0105	0.1513	0.1088	0.1296
G_4		690.8	16.4812	26.5194	20.6087
$K_1 = K(\text{ideal}) \cdot G_1$	7.211	$1.418 \cdot 10^2$	$3.212 \cdot 10^1$	$3.818 \cdot 10^1$	$3.568 \cdot 10^1$
K_2	$1.607 \cdot 10^4$	$1.695 \cdot 10^4$	$4.419 \cdot 10^4$	$3.461 \cdot 10^4$	$4.478 \cdot 10^4$
K_3	$3.273 \cdot 10^{-1}$	$1.379 \cdot 10^{-1}$	$1.465 \cdot 10^{-1}$	$6.170 \cdot 10^{-2}$	$8.999 \cdot 10^{-2}$
K_4	$3.917 \cdot 10^{-7}$	$1.438 \cdot 10^{-1}$	$1.070 \cdot 10^{-5}$	$1.338 \cdot 10^{-5}$	$1.144 \cdot 10^{-5}$
CO_2 (mol)	0.1955	0.7053	0.5182	0.6125	"
CO	2.0207	0.1317	0.5403	0.3316	"
C	0.5951	2.2448	2.0226	2.1375	"
H_2O	0.2299	1.0992	1.0648	1.0849	"
H_2	0.3297	0.0014	0.0346	0.0154	"
O_2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	"
N_2	0.6604	0.6604	0.6604	0.6604	"
CH_4	0.2705	0.0000	0.0007	0.0002	"
$\sum n_i$ (gas)	3.7066	2.5981	2.8189	2.7049	"
Q (kcal/100g)	84.83	125.08	116.44	120.88	"
inre energi vid temp.	82.32 2600 $^{\circ}$	126.33 3300 $^{\circ}$	113.85 3200 $^{\circ}$	119.84 3200 $^{\circ}$	"
" energi vid temp.	86.39 2700 $^{\circ}$	130.60 3400 $^{\circ}$	118.45 3300 $^{\circ}$	124.93 3300 $^{\circ}$	"
T $^{\circ}\text{K}$	2662	3329	3156	3220	"
V_s (kol, $5.45 \text{ cm}^3/\text{mol}$)	3.2436	12.2340	11.0231	11.6495	"
$100/ - V_s$	57.7320	48.7416	49.9525	49.3261	"
p(atm)	144455	63136	72435	67033	"

Algoritmen upprepas till dess att G_i, K_i -värdena ej skiljer sig alltför mycket ifrån varandra.

Exempel på en beräkning av 80% AN, 5% Dodecan och 5% Al med $\rho_o = 1.2 \text{ g/cm}^3$

(Dodecan ersätter dieselolja vid beräkningarna)

Komponent	Molvikt	Mol/100g sprängämne	$\Delta E_{298.15}$ (kcal/mol)
90% NH_4NO_3	80.048	1.1243	-84.59 /11/
5% $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	170.34	0.0294	-76.45 /11/
5% Al	26.98	0.1853	0

Bildningsenergin vid konstant volym för kompositionen = $97.35 \left(\frac{\text{kcal}}{100\text{g}} \right)$

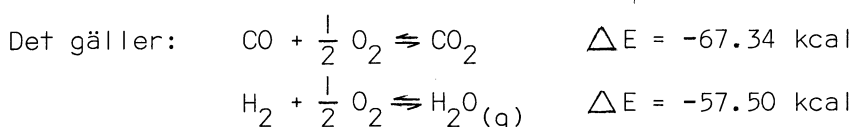
Antal mol av resp. ingående element

C = 0.3522		C = 0.3522
H = 5.2605	Efter bildandet	H = 5.2605
N = 2.2487	av Al_2O_3 återstår	N = 2.2487
O = 3.3730		O = 3.0951
Al = 0.1853		

Allt Al antages bilda fast aluminiumoxid ty bildandet av gasformigt Al_2O_3 och Al undertrycks på grund av det höga trycket och kan här försummas.

$$\begin{aligned} \text{Syrebalansen} &= \frac{3.3730}{2} - 0.3522 - \frac{5 \cdot 2605}{4} - \frac{3}{6} \cdot 0.1853 \\ &= -0.735 \text{ mol } \text{O}_2/100\text{g} = -2.3512\% \end{aligned}$$

För en syrebalanserad komposition är den beräknade förbränningsvärmen (H_2O i gasform) lika med explosionsenergin, men för ett sprängämne med moderat syreunderskott måste en korrigering göras om man vill uppskatta explosionsenergin.



D.v.s. för varje mol syreunderskott vi har gäller det att explosionsenergin är approximativt 125 kcal mindre än förbränningsenergin.

Förbränningsvärm	1240.1	kcal/kg
Korrektion $125 \cdot 0.0735 \cdot 10$	- 91.9	"

Uppskattad explosionsenergi 1148.2 kcal/kg

Explosionstemperaturen uppskattas med

$$T = 3.1(Q - 300) \Rightarrow T = 2600^\circ\text{K}$$

	1	2	3	4
T $^\circ\text{K}$	2600	2662	2630	2609
$\sum n_i(\text{gas})$		4.0543	4.0413	4.1069
$b = \sum n_i b_i$		70.73	71.14	72.09
V_s (Al_2O_3 upptar $25.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$)		2.3639	2.3639	2.3639
$x = b/(100/\rho - V_s)$		0.8735	0.8786	0.8903
$\phi(x) - 1$		1.6540	1.6707	1.7094
G		2.6053	2.6080	2.6739
K (Kideal·G)	6.339	16.899	16.703	17.007
$a = K - 1$	5.339	15.899	15.703	16.007
$b = K(0.5H + C - O) + O$	2.3810	1.3041	1.2135	1.2919
$c = C(O - C)$	0.9660	0.9660	0.9660	0.9660
$n_{\text{Co}_2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 + 4ac}}{2a}$	0.2024	0.2089	0.2123	0.2086
$n_{\text{Co}} = C - n_{\text{Co}_2}$	0.1498	0.1433	0.1399	0.1436
$n_{\text{H}_2} = 0.5H + C - O + n_{\text{Co}_2}$	0.0372	0.0307	0.0997	0.0960
$n_{\text{H}_2\text{O}} = O - n_{\text{Co}_2} - C$	2.5405	2.5340	2.5306	2.5343
$n_{\text{N}_2} = 0.5 N$	1.1244	1.1244	1.1244	1.1244
$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.5 \text{ Al}$	0.0927	0.0927	0.0927	0.0927
Q (kcal/100g)	108.8	108.8	108.9	108.8
Inre energi 2600°	102.3	107.2	108.4	108.4
" " 2700°	112.8	112.5	113.8	113.8
Temperatur	2662°	2630°	2609°	2609°

Slutligen beräknas explosionstrycket:

$$\begin{aligned}\sum_b n_{i\text{gas}} &= 4.1069 \\ b &= 72.05 \\ V_s &= 2.3639 \\ x &= 0.8898 \\ \phi(x) &= 2.7078\end{aligned}$$

$$p = \frac{0.8205 \cdot T \cdot \sum n_{i\text{gas}} \cdot \mathcal{S}}{1 - 0.01 \cdot V_s \cdot \mathcal{S}} \cdot \phi(x) = 29400 \text{ atm}$$

Explosionstrycket vid konstant volym är naturligtvis betydligt lägre än detonationstrycket. Om en uppskattning av detonationstrycket skall göras kan man tillämpa det av Mortimer et al /6/ beskrivna uttrycket

$$P \text{ (kbar)} = K \cdot \mathcal{S}_0^2 \cdot N \cdot \sqrt{M} \cdot \sqrt{Q} \quad K = 15.58$$

- $\mathcal{S}_0$: begynnelse densiteten g/cm³
 N : antalet gasmoler per gram sprängämne
 M : modelmolekylvikten av gasprodukterna
 Q : detonationsenergin cal/g

$$\begin{aligned}\text{Ur exemplet fås: } \mathcal{S}_0 &= 1.2 \\ N &= 0.04107 \\ M &= 22.0497 \\ Q &= 1088\end{aligned}$$

och $P = 142.7 \text{ kbar}$.

Detonationshastigheten kan approximeras med

$$D = 0.101 \cdot \sqrt{N \cdot \sqrt{M} \cdot \sqrt{Q}} \cdot (1 + 1.3 \cdot \mathcal{S}_0)$$

vilket ger : $D = 0.652 \text{ cm}/\mu\text{s}$.

Exempel på en beräkning av en syrebalanserad komposition bestående av AN, Al och dodecan.

De aktuella värdena fås ur tabell 5 och energien samt antalet gasmoler erhålles genom en addition av resp. komponents bidrag.

Komponent	Vikts- %	gO ₂ /100g sprängämne	Explosionsprod.			mol/100g O ₂	övriga	Bidrag till energi kcal/100g	Bidrag till gas- volym lit/100g
			CO ₂	H ₂ O	N ₂				
NH ₄ NO ₃	91.0436	18.1978		2.2747	1.1374	0.5687		34.59	76.48
C ₁₂ H ₂₆	3.9564	-13.7501	0.2787	0.3019		-0.4297		41.80	13.01
Al	5.0000	-4.4477				-0.1390	0.0927	37.02	0
	100.0000	0.0000	0.2787	2.5766	1.1374	0.0000	0.0927	113.41	89.49

Explosionsenergin = 1134.1 kcal/kg = 4745.2 kJ/kg

Gasvolym vid NTP = 894.9 l/kg

$$\text{Viktstyrka} = \frac{5}{6} \cdot \frac{4745.2}{5000} - \frac{1}{6} \cdot \frac{894.9}{850} = 0.966$$

rel. LFB

Beräkning av temperaturen utförs genom jämförelse mellan explosionsenergi och inre energi.

$$T = 3.1 (Q \text{ (kcal/kg)} - 300) = 2600^{\circ}\text{K}$$

Inre energi för explosions- produkterna (kcal/100g)	2600°K	107.89
	2700°K	113.27

$$T = 2700^{\circ}\text{K}$$

Datorberäkningar.

På senare tid har betydligt bättre metoder för beräkning av detonations-egenskaper utvecklats. En av metoderna bygger på BKWs (Becker-Kristiakowsky Wilson) tillståndsekvation /7,8/.

BKW-tillståndslagen har formen

$$\frac{P \cdot V_g}{R \cdot T} = 1 + w e^{wB} \quad \text{där } w = \frac{k}{V_g (T + \Theta)^\alpha}$$

$$k = K \cdot \sum_i \frac{x_i k_i}{\bar{x}} \quad \bar{x} = \sum_i x_i$$

α , β , K och Θ är empiriska konstanter och k_i är kovolymer. Kovolymer för en gas enligt BKW har bestämts till 10.46 gånger den volym som molekylen upptar när den roterar kring sin tyngdpunkt genom att använda covalent- och Van der Waal-radien uttryckta i Ångström. Värdena på konstanterna som ger den tillståndslag vilken bäst överensstämmer med de experimentella resultaten är: $\alpha = 0.5$

$$\beta = 0.16$$

$$\Theta = 400$$

$$K = 10.91$$

Med BKW-programmet kan man förutom temperatur, tryck, detonationshastighet, partikelhastighet och gassammansättning vid Chapman-Jouget-punkten och längs Hugonioten genom CJ-punkten även beräkna gassammansättning, tryck och temperatur utefter isentropen.

För kalkyleringen behövs som indata sprängämnets molekylära uppbyggnad, dess bildningsentalpi och formelvikt; och för gaserna i detonationsprodukterna dessutom kovolymer samt entropin uttryckt som en funktion

$S = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4$, av temperaturen. Fasta detonationsprodukter fordrar även molekylvikt, densitet och parametrarna för Cowan and Ficketts tillståndsekvation för fasta föreningar samt om den fasta produkten skall behandlas inkompressibelt eller ej. Vidare krävs Integrationskonstanter för beräkning av $H - H_0$

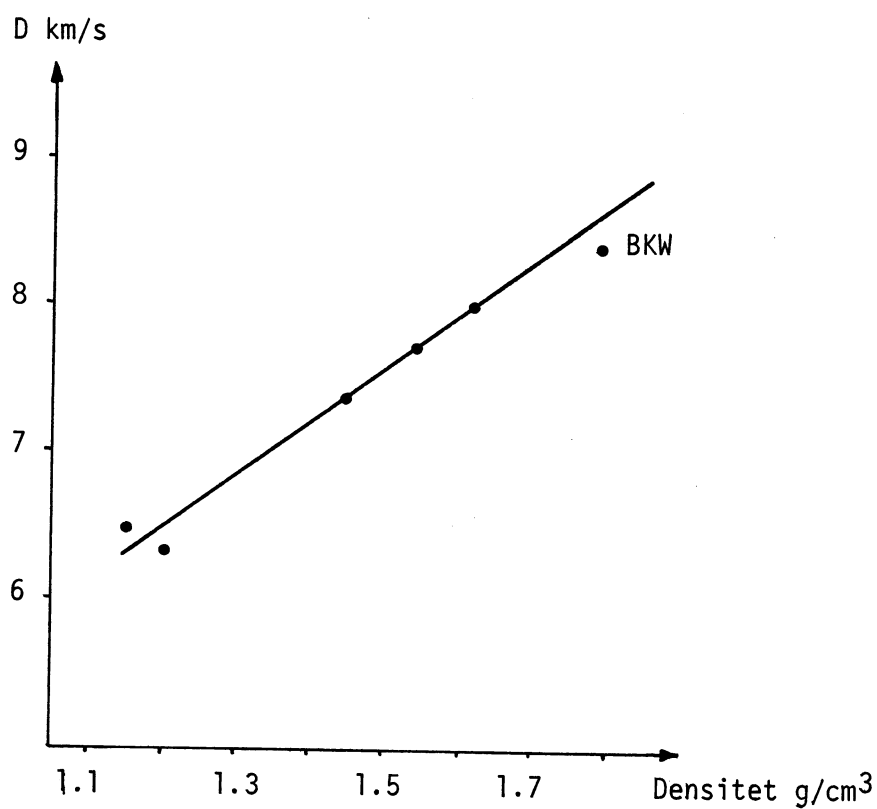
$$\text{då} \quad \frac{dH}{dT} = T \frac{dS}{dT}.$$

Antalet detonationsprodukter är maximerade till tjugo stycken gaser och fem fasta ämnen för en jämviktsberäkning. Vid beräkning av jämvikten hos produkterna använder man sig av linjär programmering för minimering av Gibbs fria energi G enligt en metod av White, Johnson and Dantzig /9/.

Exempel över beräkning av DiTeU $C_5H_6N_9O_{13}$.

DiTeU är ett högbrisant syrebalanserat sprängämne med en maximal densitet på 1.792 g/cm^3 . Gassammansättningen utefter hugonioten och isentropen har ej medtagits men deras tryck-volym-kurvor är inritade på diagrambladet.

A. Wetterholm /12/ har bestämt detonationshastigheterna vid några densiteter och i nedanstående diagram ser man hur BKW-värdet överensstämmer med dessa.



A FORTRAN BKW CALCULATION FOR THE EXPLOSIVE
PROJECT 22-73

THE NUMBER OF ELEMENTS IS 4

THE NUMBER OF GAS SPECIES IS 17

THE NUMBER OF SOLID SPECIES IS 1

THE BKW EQUATION OF STATE PARAMETERS ARE

ALPHA= .500000000E+00 BETA= .160000000E+00 THETA= .400000000E+03 KAPPA= .109097784E+02

THE COMPOSITION OF THE EXPLOSIVE IS

5000000000E+01	MOLES OF C
6000000000E+01	MOLES OF H
8000000000E+01	MOLES OF N
1300000000E+02	MOLES OF O

THE DENSITY OF THE EXPLOSIVE IS .1790000000E+01, GRAMS/CC

THE MOLECULAR WEIGHT IS 386167.0000 ± 03 GRAMS

THE ENTHALPY OF FORMATION AT 0 DEG K IS -5982000000E+05 CALORIES PER FORMULA WEIGHT

THE SOLID COWAN EQUATION OF STATE PARAMETERS VO, AS, BS, CS, DS, ES, A1, A2, C1, C2, C3, ATOMIC WT

SQL C	.4444444444E+00	.939358372E+01	.13938180922E+01	.67256971602E+00	-.11353726251E+00	.64915588201E-02
	-.22670534595E+00	.12051656932E+00	.83160000000E-01	-.17590000000E+00	.15531000000E+00	.12010000000E+02

THE INPUT DETONATION PRODUCT ELEMENTAL COMPOSITION MATRIX

0.2 0.1 0.2 0.0 0.0 0.2 1.0 0.2 1.0 0.1:
0.0 3.1 0.0 1.0 0.0 1.1 0.0 2.0 1.0 1:
1.1 4.0 0.0 1.0 0.0 1.1 0.0 0.0 1.0 1:

A FORTRAN BKW CALCULATION FOR THE EXPLOSIVE
PROJECT 22-73

THE COMPUTED CJ PRESSURE IS .3140520984E+00 MEGABARS
THE COMPUTED DETONATION VELOCITY IS .8356887078E+00 CM/MICROSECOND
THE COMPUTED CJ TEMPERATURE IS .2744062168E+04 DEGREES KELVIN
THE COMPUTED CJ VOLUME .4183115543E+00 CC/GM OF EXPLOSIVE
THE COMPUTED GAMMA IS .2980525395E+01

THE VOLUME OF THE GAS IS .1345782032E+02 CC/MOLE OF GAS AND THERE ARE .1200328985E+02 MOLES OF GAS

SOLID VOLUME IN CC/GM
SOL C .29519485076E+00

THE C-J COMPOSITION OF THE DETONATION PRODUCTS AND THE INPUT COEFFICIENTS TO THE THERMODYNAMIC FITS FOR EACH SPECIE									
SPECIE	NO OF MOLES	COEFFICIENTS A,B,C,D,E,	INTEGRATION CONSTANT,	ENTHALPY OF FORMATION (CAL/MOLE),	COVOLUME				
H2O	.29999940727E+01	.42588420000E+02	.1480050000E-01	-.26391810000E-05	.19204530000E-09	0.			
H2	.23833363406E-05	.13428263516E+04	-.5710700000E+05	.25000000000E+03	.16777610000E-09	0.			
O2	.17263235389E-02	.29703470000E+02	.1138290000E-01	-.2201220000E-05	.18000000000E+03	0.			
CO2	.49934218425E+01	.1758961336E+04	.47030900000E+02	-.25002170000E-05	.19015700000E-09	0.			
CO	.65781574605E-02	.47481120000E+02	.16353764740E+04	.35000000000E+03	.27703000000E-09	0.			
NH3	.21882910073E-05	.74628096875E+03	.47481120000E+02	.60000000000E+03	.18281810000E-09	0.			
H	.55892037475E-09	.45330820000E+02	.1215883099E+04	.39000000000E+03	.21978010000E-09	0.			
NO	.31309155390E-02	.12069612161E+04	.42018160000E+02	.31643300000E-05	.13168230000E-09	0.			
N2	.39984334481E+01	.26391100000E+02	.12069612161E+04	.47600000000E+03	.18932130000E-09	0.			
OH	.52227267218E-06	.79463161719E+03	.48414980000E+02	.76000000000E+02	.17983220000E-09	0.			
CH4	.60106993335E-10	.12092497057E+04	.42923400000E+02	.38600000000E+03	.16891550000E-09	0.			
SOL C	0.	.47234000000E+02	.11391613490E+04	.23790050000E-05	.24707140000E-09	0.			
		.42417920000E+02	.11568470000E-01	.38000000000E+03	.93499950000E-10	0.			
		.11935175443E+04	.35600000000E+04	.22266590000E-05					
		.38756860000E+02	.23640130000E-01	.41300000000E+03					
		.10424279115E+04	-.16000000000E+05	-.37079570000E-05					
		-.24615190000E+00	.71798550000E-02	.52800000000E+03					
		-.26820438932E+03	0.	-.12915500000E-05					

THE ISENTROPE STATE VARIABLES, ENERGIES AND DETONATION
PRODUCTS AT CJ-PRESSURE, 0.1, 0.01, 0.001 AND 0.0001 MBARS FOR
PROJECT 22-73

PRESSURE (MBARS)	.314052098E+00	.100000000E+00	.100000000E+01	.100000000E+02	.100000000E+03
TEMPERATURE (DEG. KELVIN)	.274406217E+04	.226723435E+04	.150704064E+04	.100344692E+04	.616986998E+03
VOLUME (CC/GRAM)	.418311554E+00	.624548541E+00	.157801694E+01	.495611544E+01	.198366468E+02
ENERGY (KCAL/KG)	.526726384E+03	-.353915459E+03	-.107860273E+04	-.132380189E+04	-.142848839E+04
ENERGY (KJ/KG)	.220383086E+04	-.148078743E+04	-.451288952E+04	-.553880636E+04	-.597681620E+04
GAMMA (-DLNP/DLNV)	.298876002E+01	.273942751E+01	.224624135E+01	.180984620E+01	.156111432E+01

COMPOSITION OF THE
DETONATION PRODUCTS

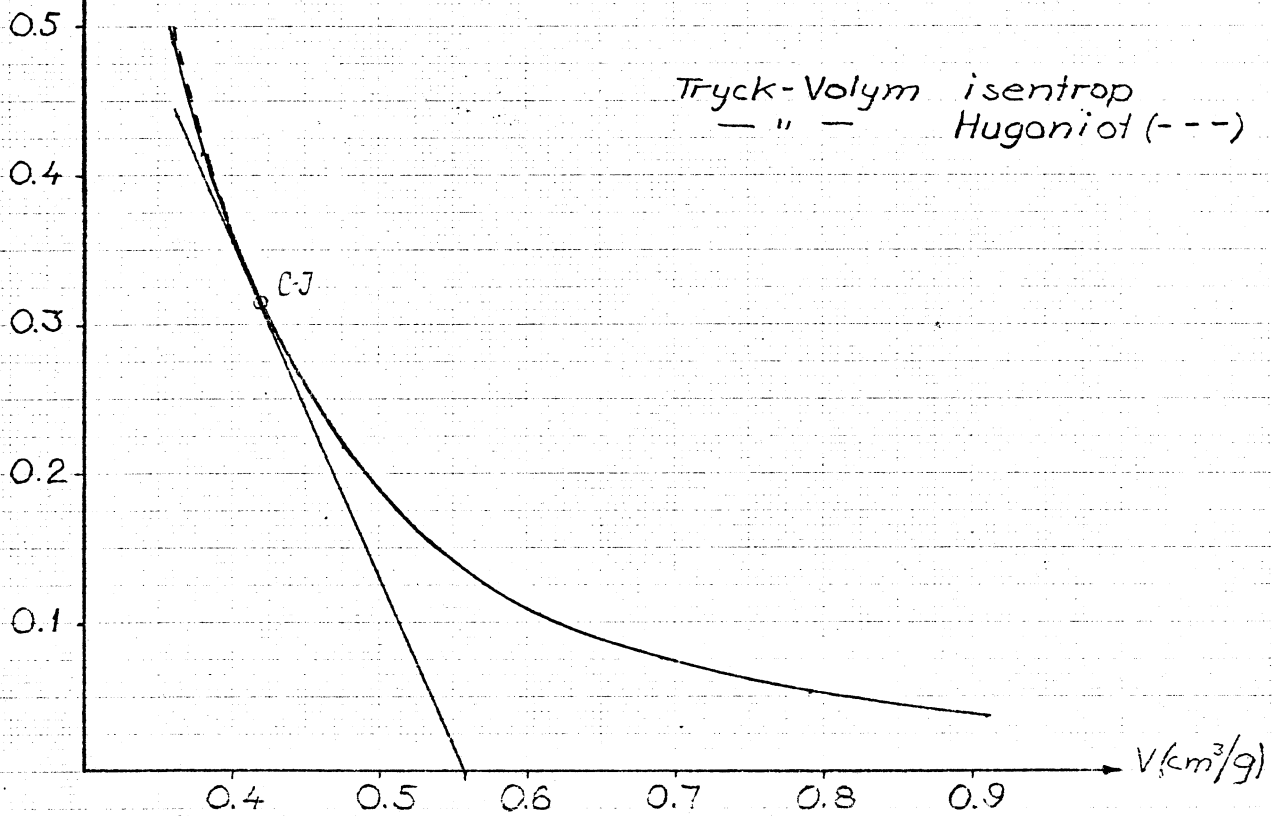
H2O (MOLES)	.299999407E+01	.299997010E+01	.299998247E+01	.299999986E+01	.300000000E+01
H2 (MOLES)	.238333634E-05	.205366085E-04	.106091710E-04	.105205868E-06	.133335005E-08
O2 (MOLES)	.172632354E-02	.109529865E-02	.388982496E-04	.784965575E-07	.100000000E-10
CO2 (MOLES)	.499342184E+01	.499624475E+01	.499988975E+01	.499999986E+01	.500000000E+01
CO (MOLES)	.657815748E-02	.375525125E-02	.110249461E-03	.137371634E-06	.967727142E-10
NH3 (MOLES)	.218829099E-05	.104322874E-05	.169261266E-08	.100000000E-10	.100000000E-10
H (MOLES)	.558920375E-09	.622281528E-07	.63244386E-09	.100000000E-10	.100000000E-10
NO (MOLES)	.313091554E-02	.157901881E-02	.351496389E-04	.478140057E-07	.100000000E-10
N2 (MOLES)	.399843345E+01	.399920997E+01	.399998192E+01	.399999998E+01	.400000000E+01
OH (MOLES)	.522272672E-06	.155353325E-04	.138296075E-04	.728159393E-07	.100000000E-10
CH4 (MOLES)	.601069930E-10	.100000000E-10	.100000000E-10	.100000000E-10	.100000000E-10
SOL C (MOLES)	0.	0.	0.	0.	0.

HEAT OF DETONATION (KCAL/KG)	.150410116E+04	.150467182E+04	.150538967E+04	.150541341E+04	.150541346E+04
HEAT OF DETONATION (KJ/KG)	.629318115E+04	.629556860E+04	.629857228E+04	.629867162E+04	.629867182E+04
VOLUME OF GAS (LITRES/KG)	.696716553E+03	.696635391E+03	.696529305E+03	.696525604E+03	.696525596E+03
WEIGHT STRENGTH REL. LFB	.118547461E+01	.118585664E+01	.118633642E+01	.118635225E+01	.118635228E+01

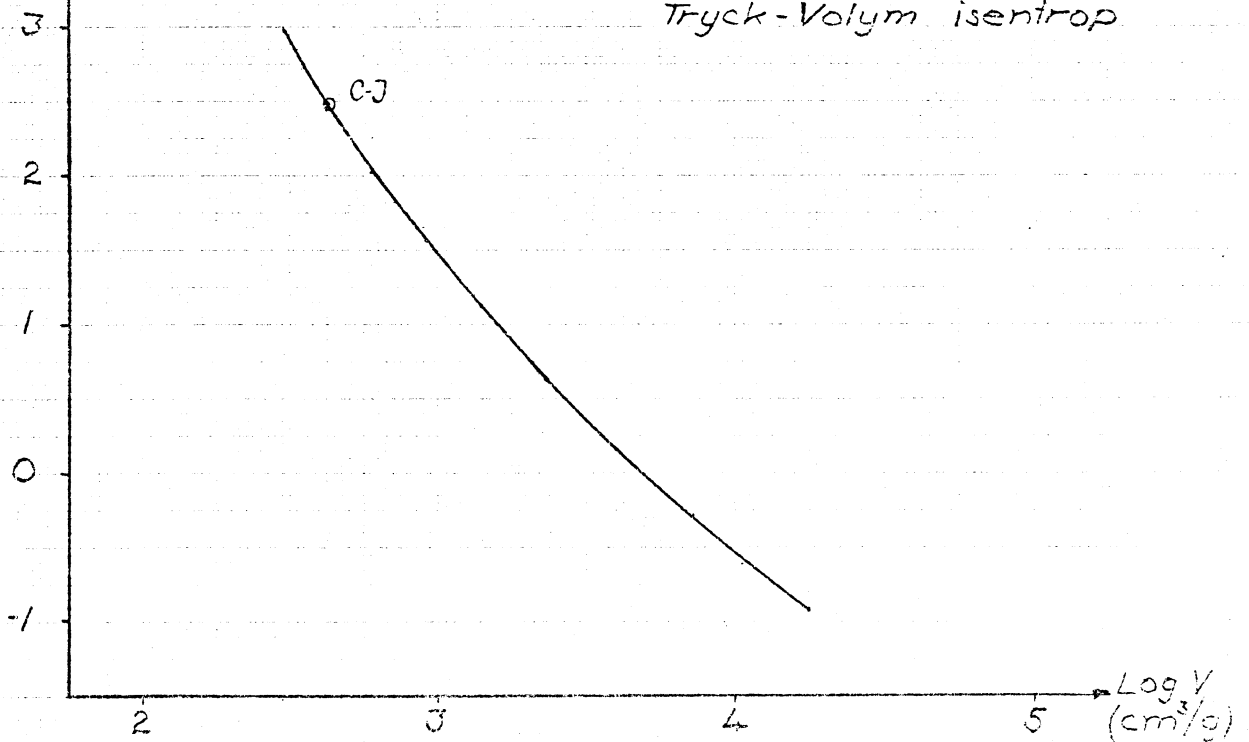
P (Mbar)

DiTeU

73.04.09

 $\delta_0 = 1.79$ Log P (Kbar)

Tryck-Volym isentrop

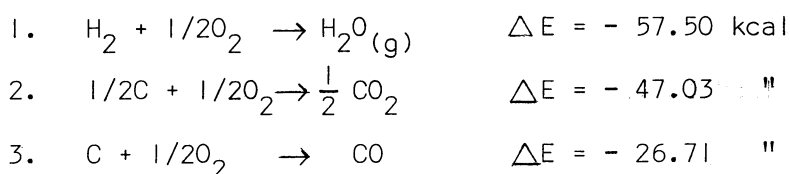


Beräkningarna enligt BKW bygger på en ideal detonation. Det finns alltså ingen möjlighet att ta hänsyn till detonationsegenskapernas diameterberoende eller låghastighetsdetonationer vilka är relativt vanliga för nitroglycerinsprängämnen vid lägre densiteter.

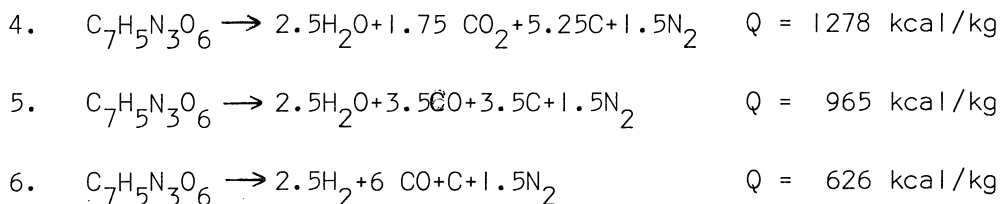
Resultaten ger bra överensstämmelse med de experimentella när det gäller sprängämnen med litet syreunderskott. Starkt syreunderbälanserade kompositioner verkar däremot ge alldeles för höga detonationsenergier.

För exempelvis PETN, $\rho_0 = 1.77 \text{ g/cm}^3$ ger BKW $Q = 1603 \text{ kcal/kg}$ vilket är 17.5% större än det värde som Lee och Hornig /10/ bestämt till 1364 kcal/kg i en detonationskalorimeter.

Betrakta följande reaktioner och den energi som kan frigöras med hjälp av 1/2 mol syrgas vid 298.15°K .

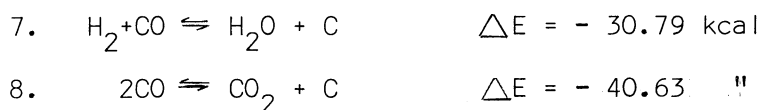


Om man ställer upp de tre teoretiska ytterlighetsfallen för TNT's detonationsprodukter fås då $\Delta E_{\text{TNT}} = -18.1 \text{ kcal/mol}$:



Q varierar således betydligt p.g.a vilka produkter man får.

Om ordnar man reaktionerna 1-3 till två jämviktsekvationer fås:



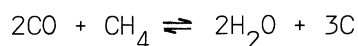
D.v.s. desto längre till höger jämvikterna är förskjutna desto större energi frigöres.

Enligt LeChatelier's princip förskjuts jämvikterna åt höger vid en tryckökning och till vänster vid en temperaturökning. En ökning av ett sprängämnes densitet medför därmed att trycket ökar, $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{C}$ koncentrationen blir större bland produkterna och detonationsenergin ökar.

W. Fickett /11/ har påstått att en viss osäkerhet kan finnas i tillståndsekvationen för fasta produkter. Han menar att partikelstorleken kan inverka på resultatet. Om partiklarna är tillräckligt små måste hänsyn tagas till de ytkrafter som då uppstår.

För att eliminera detta har han försökt med att tilldela kolet en bildningsentalpi på upptill 10% av sublimationsenergin. (+10-+20 kcal/mol) Om kolet får en positiv bildningsentalpi minskar naturligtvis detonationsenergin men en ökning av CH₄-halten sker också.

Jämvikten

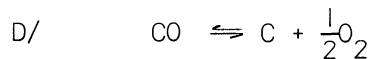
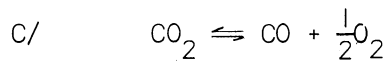
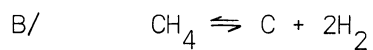
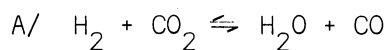


tenderar att förskjutas till vänster. Förutom ökningen av metanhalten fås även en minskning i den beräknade ideala detonationshastigheten; ty en minskning av totala antalet gasmoler erhålles. Vid de beräkningar som utfördes fick man härigenom för stora avvikelser på detonationshastigheterna jämfört med de experimentellt bestämda, vilket ledde till att kolets bildningsentalpi åter reducerades till noll.

Osäkerheten vid bestämning av detonationsenergier hos starkt syreunderbalanserade sprängämnen beror till största del på att jämvikterna är tidsberoende och att jämvikterna troligen "frysas" vid en temperatur på omkring 1500°K. Detta skulle då medföra att den reella kolhalten är betydligt mindre än i BKW-beräkningarna, och därmed även energierna.

Tabell 2.

Nedanstående ideala jämviktskonstanter har använts för reaktionerna



Värdena är beräknade ur /4/.

Temp T ^o K	K _A	K _B	K _C	K _D
2000	4.529	2.559 10 ³	1.306 10 ⁻³	3.396 10 ⁻⁸
2100	4.875	3.334 10 ³	2.891 10 ⁻³	4.775 10 ⁻⁹
2200	5.200	4.236 10 ³	5.943 10 ⁻³	6.546 10 ⁻⁸
2300	5.521	5.272 10 ³	1.148 10 ⁻²	8.690 10 ⁻⁸
2400	5.808	6.442 10 ³	2.094 10 ⁻²	1.132 10 ⁻⁷
2500	6.081	7.745 10 ³	3.631 10 ⁻²	1.445 10 ⁻⁷
2600	6.339	9.162 10 ³	5.916 10 ⁻²	1.816 10 ⁻⁷
2700	6.577	1.072 10 ⁴	9.661 10 ⁻²	2.244 10 ⁻⁷
2800	6.808	1.239 10 ⁴	1.496 10 ⁻¹	2.735 10 ⁻⁷
2900	7.015	1.419 10 ⁴	2.244 10 ⁻¹	3.289 10 ⁻⁷
3000	7.211	1.607 10 ⁴	3.273 10 ⁻¹	3.917 10 ⁻⁷
3100	7.396	1.807 10 ⁴	4.656 10 ⁻¹	4.613 10 ⁻⁷
3200	7.551	2.014 10 ⁴	6.471 10 ⁻¹	5.383 10 ⁻⁷
3300	7.727	2.236 10 ⁴	8.831 10 ⁻¹	6.223 10 ⁻⁷
3400	7.852	2.460 10 ⁴	1.178	7.161 10 ⁻⁷
3500	8.035	2.692 10 ⁴	1.549	8.166 10 ⁻⁷
3600	8.110	2.931 10 ⁴	2.004	9.247 10 ⁻⁷
3700	8.224	3.184 10 ⁴	2.559	1.042 10 ⁻⁷
3800	8.337	3.436 10 ⁴	3.227	1.167 10 ⁻⁶
3900	8.433	3.698 10 ⁴	4.198	1.300 10 ⁻⁶

Tabell 3.

Detonationsprodukternas inre energier $\Delta E_T = \int_{T_1}^T C_V dT$ ($T_1 = 298.15^\circ \text{K}$)
 är hämtade ur /4/ där ΔH_T finns tabellerade.

$\Delta E = \Delta H - \Delta pV$ ger (kcal/mol):

$T^\circ \text{K}$	CO_2	CO	H_2	H_2O_g	Al_2O_3	N_2	C	CH_4
2500	29.141	15.448	16.848	26.136	74.401	17.761	11.403	41.698
2600	30.613	16.231	17.708	27.527	78.119	18.638	12.002	44.066
2700	32.088	17.014	18.575	28.928	81.859	19.517	12.602	46.499
2800	33.567	17.801	19.448	30.337	85.620	20.398	12.303	48.845
2900	35.049	18.589	20.326	31.755	89.401	21.280	13.807	51.252
3000	36.535	19.377	21.210	33.181	93.203	22.165	14.412	53.671
3100	38.024	20.161	22.098	34.614	97.025	23.051	15.018	56.099
3200	39.515	20.961	22.992	36.054	100.867	23.939	15.626	58.536
3300	41.010	21.754	23.891	37.901	104.727	24.829	16.236	60.981
3400	42.507	22.550	24.794	38.954	108.607	25.719	16.847	63.434
3500	44.006	23.346	25.703	40.412	112.505	26.611	17.460	65.894
3600	45.508	24.143	26.616	41.876	-	27.505	18.074	68.360
3700	47.012	24.942	27.535	43.344	-	28.399	18.690	70.833
3800	48.518	25.742	28.457	44.817	-	29.295	19.307	73.311
3900	50.027	26.542	29.385	46.296	-	30.191	19.926	75.794

Tabell 4.

Följande bildningsvärmen vid konstant volym har använts vid beräkning av energierna i exemplen.

Förening	$\Delta E_{298.15}$
CO_2	- 94.05
CO	- 26.71
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	- 57.5
CH_4	- 17.90
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-399.51

Tabell 5.

Tabell som gäller för beräkning av syrebalanserade kompositioner!

Ämne	Molvikt	Syrebalans gO ₂ /g	explosionsprodukter				mol/100 g		övriga produkter	Bidrag till explosions- energi kcal/g	Bidrag till gasvolym vid NTP liter/g
			CO ₂	H ₂ O(g)	N ₂	O ₂					
NH ₄ NO ₃	80.048	0.19988	-	2.4985	1.2493	0.6246			-	0.3799	0.8400
C ₁₂ H ₂₆	170.340	- 3.47540	7.0447	7.6318	-	-10.8606			-	10.5650	3.2896
Al	26.98	- 0.88955	-	-	-	- 2.7798			Al ₂ O ₃ =1.8532	7.4038	0.

Referenser

1. Taylor, I. Detonation in Condensed Explosives. Oxford University Press, London, England 1952.
2. Hirschfelder, I.O. and Roseveare, W.E. Journal of Chemistry and Physics, vol 43 (1939)s 15.
3. Lewis, B. and von Elbe, G. Combustion Flames and Explosives of Gases. Academic Press, London, England. 1951.
4. JANAF THERMOCHEMICAL TABLES. PB 168 370. Clearinghouse, U.S. Department of Commerce, Springfield, Va., 22151. USA.
5. Paterson, S. Research. Vol 1 (1948)s 221.
6. Kamlet, M.J. and Dickinson, C. Evaluation of the Simplified Computational Method for Chapman-Jouguet Detonation Pressures on the Basis of Available Experimental Information. Journal of Chemistry and Physics, vol 48(1968)s 43.
7. Mader, Charles Detonation Properties of Condensed Explosives Computed using the BKW-Equation of State. Los Alamos Scientific Laboratory Report La 2900. Los Alamos, New Mexico, USA, 1963.
8. Mader, Charles A Code for Computing the Detonation Properties of Explosives. Los Alamos Scientific Laboratory Report. La 3704. Los Alamos. New Mexico, USA 1967.
9. White, W.B., Johnson, S.M. and Dantzig, G.B. Chemical Equilibrium in Complex Mixtures. Journal of Chemical Physics, vol 28(1953)s 751.

10. Lee, E.L. and
Hornig, H.C. Equation of State of Detonation Product Gases. Twelfth Symposium International on Combustion.- Poitiers, France (1968) s 493. The Combustion Institute Pittsburgh, Pennsylvania, USA
11. Fickett, W Detonation Properties of Condensed Explosives Calculated with an Equation of State Based on Intermolecular Potentials.-
Los Alamos Scientific Laboratory Report La 2712. Los Alamos. New Mexico, USA, 1962.
12. Wetterholm, A N,N'-bis-(β,β,β -trinitroethyl)-urin-ämne - ett nytt högbrisant sprängämne. Svensk Kemisk Tidskrift. Nr 11 (1964)s 628.