

تخمین سرعت و فشار انفجار برخی ترکیبات پرنرژتی با استفاده از روش کملت بر اساس قواعد کیستیاکوسکی - ویلسون

نبی جوادی^{۱*}، اکبر نسیمی^۲

۱ - دکترا، ۲- دانشجوی دکترا دانشگاه جامع امام حسین (ع)

(تاریخ وصول: ۹۷/۱۱/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۸/۲/۳)

چکیده

در مطالعه حاضر گرمای انفجار ترکیبات پرنرژتی با فرمول $C_aH_bN_cO_d$ بر اساس قواعد کیستیاکوسکی - ویلسون به دست آمدند. مقایسه نتایج به دست آمده با داده‌های تجربی، روش جمع‌پذیر گروهی و روش کملت نشان می‌دهد که نتایج به دست آمده بر اساس قواعد کیستیاکوسکی-ویلسون دقیق‌تر هستند. در ادامه سرعت و فشار انفجار چند ترکیب پرنرژتی با استفاده از معادلات کملت بر اساس گرمای انفجار حاصل از قواعد کیستیاکوسکی - ویلسون به دست آمد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که میانگین خطای روش کملت بر اساس قواعد کیستیاکوسکی-ویلسون که گرمای انفجار را دقیق‌تر پیش‌بینی می‌کنند، در تخمین مقادیر سرعت و فشار انفجار به ترتیب برابر ۵/۲۷ درصد و ۱۰/۷ درصد است. برای افزایش دقت نتایج روش کملت بر اساس قواعد کیستیاکوسکی-ویلسون، ثابت‌های معادله کملت را از طریق رگرسیون نتایج به دست آمده به نتایج تجربی، مجدد بازیابی شد. میانگین خطای معادلات جدید در پیش‌بینی مقادیر سرعت و فشار انفجار به ترتیب برابر ۳ درصد و ۳/۹۷ درصد است که نسبت به معادلات کملت بهبود قابل ملاحظه‌ای پیدا کرده‌اند.

واژه‌های کلیدی: گرمای انفجار، سرعت انفجار، قواعد کیستیاکوسکی - ویلسون، روش کملت.

Estimation of Velocity and Detonation Pressure of some High Energy Compounds using Kamlet Method based on Kistiakowski-Wilson Rules

N. Javadi*, A. Nassimi

Imam Hossein Comprehensive University

(Received: 2/18/2019, Accepted: 4/23/2019)

Abstract

In present study, the heat of detonation of high energy compounds with $C_aH_bN_cO_d$ formula was obtained based on Kistiakowski-Wilson rules. Comparing the obtained results with that of experimental data, group additivity method and Kamlet method shows that the values of heat of detonation based on the Kistiakowski-Wilson rules are more accurate. The velocity and pressure of detonation for some high energy compound were also obtained by using Kamlet method based on Kistiakowski-Wilson rules. The results show that the mean errors of this method in estimation of detonatin velocity and detonatin pressure are 5.3% and 10.7%, respectively. In order to increase the accuracy, the constants of Kamlet equations were modified by regressing the results to experimental values. The mean error of new equations in predicting the velocity and pressure of detonation are 3.0% and 4.0%, respectively, which have been significantly enhanced compared to Kamlet equations.

Keywords: Heat of Explosion, Velocity of Detonation, Kistiakowski-Wilson Rules, Kamlet Method.

۱- مقدمه

برای محاسبه خواص عملکردی مواد منفجره نظیر سرعت و فشار انفجار، کدهای رایانه‌ای متعددی نظیر VLV, TIGER, RUBY, BKW, CHEETAH, LION و EXPLO5 توسعه پیدا کرده‌اند [۱۶-۸]. پژوهشگران حوزه مواد منفجره جهت تخمین خواص عملکردی مواد پرنرزی بنا به دلایلی نظیر نیازمندی اغلب کدهای رایانه‌ای به تعریف پارامترهای ترمودینامیکی متعدد و خسته کننده، نیاز به رایانه، هزینه‌های بالای خرید کد و... همچنان از روش‌های ریاضی مبتنی بر تجربه به‌کارگیری می‌کنند [۶ و ۱۷]. از آنجایی که بیشتر مواد منفجره تنها شامل اتم‌های کربن، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن هستند بنابراین بیشتر روش‌های ریاضی مبتنی بر تجربه بر اساس این چهار عنصر شکل گرفته‌اند. یکی از معروف‌ترین و محبوب‌ترین روش‌ها توسط کملت و ژاکوب معرفی شده است. این روش از اطلاعاتی نظیر فرمول مولکولی، چگالی و آنتالپی تشکیل ماده منفجره به‌عنوان ورودی معادلات خود در پیش‌بینی سرعت و فشار انفجار استفاده می‌کند. این روش از معادلاتی بسیار ساده که نیازمند پارامترهای ورودی اندکی هستند بهره می‌گیرد و علاوه بر ترکیب خالص برای ترکیبی از مولکول‌ها نیز قابلیت کاربرد دارد. دقت روش کملت توسط محققین زیادی مورد ارزیابی قرار گرفته است [۲۱-۱۸]، نتایج این پژوهش‌ها نشان می‌دهند که روش کملت نسبت به مدل‌های جدید [۲۸-۲۲، ۱۷] همچنان قابل اعتمادتر است. اخیراً چندین مدل نیمه تجربی برای پیش‌بینی خواص عملکردی مواد منفجره غیر ایده‌آل نیز توسعه پیدا کرده‌اند [۳۴-۲۹].

هدف مطالعه حاضر محاسبه گرمای انفجار ترکیبات پرنرزی با استفاده از روش‌های مختلف نظیر قواعد کیستیاکوسکی - ویلسون^۱ و روش کملت و مقایسه داده‌های به‌دست آمده است. در ادامه از این گرماهای انفجار جهت تخمین خواص عملکردی نظیر سرعت و فشار انفجار با استفاده از معادلات کملت استفاده می‌شود. در مواردی که نتایج معادلات کملت از نتایج تجربی اختلاف زیادی دارند، اقدام به اصلاح آن معادلات می‌شود.

۲- روش تحقیق

برای محاسبه خواص انفجاری مواد پرنرزی، روش‌های نظری متعددی در کنار روش‌های تجربی توسعه پیدا کرده‌اند. خود روش‌های نظری به دو زیرمجموعه اصلی تقسیم می‌شوند: ۱- روش‌های مبتنی بر حل معادلات حالت و ۲- روش‌های مبتنی بر یک سری معادلات ریاضی تجربی. اساس کار نرم‌افزارهایی نظیر Explo5 در تخمین خواص انفجاری مواد پرنرزی حل معادلات حالت بوده که نیاز به پارامترهای ترمودینامیکی زیادی به‌عنوان ورودی برنامه دارند و خود این امر مستلزم زمان و هزینه زیادی است و بعضاً ورود مقادیر نادرست به‌جای

پیش‌بینی خواص شیمی فیزیکی مواد پرنرزی قبل از سنتز و به‌کارگیری این مواد به دلیل صرفه‌جویی‌های زمان، هزینه و همچنین افزایش کیفیت دستاوردهای تجربی، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. پارامترهایی نظیر چگالی ماده پرنرزی و گرمای انفجار دو پارامتر کلیدی در تخمین سایر خواص شیمی فیزیکی و انفجاری مواد پرنرزی هستند. در ادامه مروری بر روش‌های محاسبه گرمای انفجار آمده است. یکی از بهترین روش‌ها در تعیین مقدار گرمای انفجار مواد پرنرزی روش کالری متری است [۱]. بدیهی است که در طراحی مواد منفجره جدید لازم است که قبل از سنتز ماده، بتوان خواص آن را پیش‌بینی کرد. روش‌های مبتنی بر محاسبات نیمه تجربی و کوانتومی و همچنین روش‌های جمع‌پذیر گروهی از جمله روش‌های نظری در تخمین گرمای انفجار هستند. اکثر کدهای رایانه‌ای در تخمین گرمای انفجار مواد پرنرزی از روش جمع‌پذیر گروهی استفاده می‌کنند [۲ و ۳]. معمولاً روش‌های محاسباتی مبتنی بر محاسبات نیمه تجربی و کوانتومی در قیاس با روش‌های جمع‌پذیر گروهی از دقت بیشتری برخوردارند [۴]. در منابع، گرمای انفجار را به‌صورت منفی تغییرات آنتالپی واکنش انفجار تعریف کرده‌اند [۵]. بنابراین در ابتدا می‌بایست ترکیب گازهای حاصل از انفجار به‌منظور محاسبه آنتالپی واکنش انفجار مشخص شود. در این راستا چندین واکنش تفکیکی خاص به‌منظور تعیین محصولات ناشی از انفجار پیشنهاد شده‌اند [۷-۵]. به‌عنوان نمونه کملت و همکاران از N_2 ، H_2O و CO_2 به‌عنوان مهم‌ترین محصولات گازی ناشی از انفجار برای پیش‌بینی سرعت و فشار انفجار ناشی از مواد منفجره با فرمول مولکولی $C_aH_bN_cO_d$ استفاده کرده‌اند. با محاسبه آنتالپی تشکیل ماده پرنرزی و محصولات گازی و استفاده از معادله زیر می‌توان گرمای انفجار را محاسبه کرد:

$$Q = - \frac{\Delta H_f(\text{products}) - \Delta H_f(\text{explosive})}{W} \quad (1)$$

که در آن، ΔH_f آنتالپی تشکیل و W جرم مولی ماده منفجره است. آنتالپی تشکیل ماده منفجره و محصولات گازی را می‌توان از طریق محاسبات کوانتومی با استفاده از نرم‌افزار گوسین محاسبه کرد. از آنجایی که گرمای انفجار یکی از پارامترهای مورد نیاز در تخمین سایر خواص انفجاری هست، عدم دقت بالا در تخمین آن سبب بروز خطا در تخمین سایر خواص می‌شود. علاوه بر مقدار گرمای ناشی از انفجار، چگالی کریستال ماده پرنرزی نیز به‌عنوان دومین پارامتر مورد نیاز در تخمین خواص انفجاری ترکیبات پرنرزی می‌بایست مشخص شود. در اینجا نیز می‌توان هم از روش‌های تجربی و هم از روش‌های نظری بهره گرفت. از آنجایی که در مبحث طراحی مواد جدید هنوز ماده‌ای سنتز نشده که محقق بتواند به‌صورت تجربی اقدام به محاسبه چگالی نماید، بنابراین روش‌های نظری مفید خواهند بود.

1- Kistiakowsky-Wilson

۳- نتایج و بحث

برای چند ماده پراثری مختلف گرمای انفجار را با استفاده از قواعد کیستیاکوسکی - ویلسون و روش کلمت محاسبه نموده و مقادیر به دست آمده در جدول (۱) با داده‌های تجربی و داده‌های حاصل از نرم‌افزار Explo5 مقایسه شده‌اند. لازم به ذکر است که مقادیر آنتالپی‌های تشکیل مواد شرکت کننده در واکنش انفجار از روش PM3 به دست آمده‌اند.

جدول ۱- مقایسه مقادیر گرمای انفجار چند ماده پراثری با استفاده از روش تجربی، داده‌های حاصل از نرم‌افزار Explo5، کیستیاکوسکی - ویلسون و کلمت (داده‌های تجربی و Explo5 از مرجع [۳۵] گردآوری شده‌اند).

ماده منفجره	چگالی (g/cc)	گرمای انفجار (J/g)		
		کلمت	کیستیاکوسکی - ویلسون	Explo5
HMX	۱/۸۹	۶۳۳۱	۵۶۲۸	۶۲۱۴
HNS	۱/۶۵	۵۷۶۸	۵۸۲۵	۵۵۲۰
PETN	۱/۷۶	۶۱۹۳	۵۹۲۳	۶۲۶۹
NM	۱/۱۳	۸۷۶۷	۳۸۹۱	۵۴۲۳
TNT	۱/۶۳	۵۳۷۵	۴۹۷۵	۵۲۴۷
NG	۱/۶۰	۷۱۳۱	۶۱۹۴	-
NQ	۱/۷۲	۴۶۰۶	۲۴۷۰	-
Tetryl	۱/۷۳	۶۳۳۱	۴۳۳۴	-
TATB	۱/۹۳	۵۰۷۱	۳۴۹۴	-
Picric acid	۱/۷۶	۵۵۱۳	۳۲۵۱	-

همان‌طور که در جدول (۱) قابل مشاهده است، دقت نتایج حاصل از قواعد کیستیاکوسکی - ویلسون در تخمین گرمای انفجار نسبت به روش‌های جمع‌پذیر گروهی و کلمت بیشتر است. از آنجایی که معادلات (۲ و ۳) کلمت نسبت به مقادیر گرمای انفجار حاصل از معادله (۵) بهینه شده‌اند، بنابراین در صورت استفاده از مقادیر گرمای انفجار حاصل از قواعد کیستیاکوسکی - ویلسون (که نسبت به سایر نتایج دقیق‌تر هستند) در معادلات کلمت، مقادیر مربوط به سرعت و فشار انفجار ترکیبات پراثری، کمتر از مقادیر تجربی متناظر آن‌ها به دست می‌آیند. برای رفع این مشکل، در ادامه معادلات (۲ و ۳) کلمت را نسبت به مقادیر گرمای انفجار حاصل از روش کیستیاکوسکی - ویلسون، اصلاح خواهد شد. در جدول (۲) مقادیر تجربی و محاسباتی سرعت و فشار انفجار برای چند ترکیب پراثری مختلف ارائه شده‌اند.

این پارامترها سبب بروز خطاهای فاحش در نتایج نرم‌افزار می‌شود. از میان روش‌های نظری مبتنی بر معادلات ریاضی تجربی، روش کلمت قدیمی‌ترین، دقیق‌ترین و جامع‌ترین روش است [۶ و ۱۷]. کلمت برای تخمین سرعت و فشار انفجار معادلات زیر را پیشنهاد داده است:

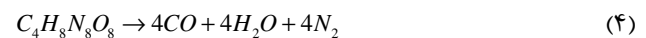
$$D = 1.01(NM^{0.5}Q^{0.5})^{0.5}(1+1.3\rho) \quad (2)$$

$$P = 1.558\rho^2NM^{0.5}Q^{0.5} \quad (3)$$

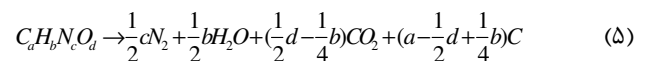
که در آن، ρ چگالی بر حسب g/cm^3 ، Q گرمای انفجار بر حسب cal/g ، N تعداد مول‌های گازی تشکیل شده به ازای یک گرم از ماده منفجره بر حسب mol/g ، M جرم مولی متوسط گازهای تشکیل شده بر حسب g/mol ، D سرعت انفجار بر حسب Km/s و P فشار انفجار بر حسب GPa است.

یکی از روش‌های مورد استفاده در تخمین محصولات ناشی از انفجار ماده پراثری، قواعد کیستیاکوسکی - ویلسون هستند [۷]. این قواعد فقط برای موادی با مقدار موازنه اکسیژن بالای ۴۰٪ کاربرد دارند. این قواعد به صورت زیر هستند:

- ۱- اتم‌های کربن به کربن مونوکسید تبدیل می‌شوند.
 - ۲- اگر اکسیژنی باقی ماند آنگاه اتم‌های هیدروژن به آب اکسید می‌شوند.
 - ۳- اگر باقیمانده اکسیژنی باقی ماند آنگاه کربن مونوکسید به کربن دی‌اکسید، اکسید می‌شود.
 - ۴- همه نیتروژن به گاز N_2 تبدیل می‌شود.
- به عنوان نمونه محصولات ناشی از انفجار HMX طبق قواعد مذکور به صورت زیر است:



اساس روش کلمت برای تخمین محصولات حاصل از انفجار یک ماده منفجره با ترکیب $C_aH_bN_cO_d$ به معادله تفکیکی زیر برمی‌گردد:



در این مقاله جهت تخمین محصولات ناشی از انفجار از دو روش کیستیاکوسکی - ویلسون و کلمت استفاده می‌شود. به منظور محاسبه آنتالپی تشکیل ماده منفجره و محصولات ناشی از انفجار از روش نیمه تجربی PM3 استفاده شده است. با ورود مقادیر آنتالپی‌های تشکیل در معادلات انفجار کیستیاکوسکی - ویلسون و کلمت، مقادیر گرمای انفجار به دست می‌آیند. در ادامه جهت تخمین مقادیر سرعت و فشار انفجار چندین ترکیب پراثری مختلف، از گرماهای انفجار به دست آمده در معادلات کلمت استفاده می‌شود.

جدول ۲- مقایسه مقادیر تجربی و محاسباتی سرعت و فشار انفجار (داده‌های تجربی و Explo5 از منابع [۱، ۳ و ۵] گردآوری شده‌اند، اعداد موجود در پرانتز مربوط به درصد خطای داده‌ها از مقدار تجربی هستند).

سرعت D (Km/s) و فشار P (GPa) انفجار											چگالی (g/cm ³)	ماده منفجره
روش کملت						کشاوری [۲۷]	Explo5		تجربی			
کملت اصلاح شده		کیستیاکوسکی-ویلسون		رابطه ۵			P	D	P	D		
P	D	P	D	P	D	D	P	D	P	D		
۳۹/۲۷ (-۳/۰۰)	۹/۱۹ (+۰/۹۹)	۳۶ (۱۱/۱۱)	۸/۹ (-۲/۲)	۳۸/۱ (-۶)	۹/۱۳ (+۰/۳)	۹/۲ (+۱/۰۹)	۳۶/۶ (-۴/۹۶)	۹/۱۲ (+۰/۲۲)	۴۰/۵	۹/۱۰	۱/۸۹۴	HMX
۱۵/۴۳ (-۰/۴۵)	۶/۷۵ (+۱/۰۴)	۱۴/۱۶ (-۸/۶۴)	۶/۵۳ (-۲/۲۴)	۱۵ (-۳)	۶/۷ (+۰/۳)	۶/۶۷ (-۰/۱۴)	۱۴/۸ (-۴/۵۲)	۶/۷۴ (+۰/۸۹)	۱۵/۵	۶/۶۸	۱/۱۸۸	
۲۱/۱۳ (-۱/۷)	۷/۰۲ (-۰/۱۴)	۱۹/۴ (۹/۷۶)	۶/۷۸ (-۳/۵۵)	۸۷/۲۰ (-۳)	۷/۰۴ (+۰/۱)	۶/۹۶ (-۰/۹۹)	۲۱/۴ (-۰/۴۷)	۷/۱۷ (+۱/۹۱)	۲۱/۵	۷/۰۳	۱/۶۵۵	HNS
۷/۳۹ (+۰/۲۱)	۵/۱۲ (+۰/۳۹)	۷/۰۸ (-۳/۰۱)	۴/۹۵ (-۲/۹۴)	۷/۶۴ (+۵)	۵/۱۴ (+۰/۸)	۴/۶۱ (-۹/۶)	۷/۸ (+۶/۸)	۵/۲۸ (+۳/۵۳)	۷/۳	۵/۱	۱/۰۰۱	
۳۱/۱۷ (-۱/۰)	۸/۲۷ (۰)	۲۸/۱ (-۱۰/۷۹)	۷/۹۸ (-۳/۵)	۳۲/۲۳ (+۲)	۸/۵۸ (+۴/۰۰)	۸/۳ (+۰/۳۶)	۳۱/۶ (+۰/۳۲)	۸/۴۵ (+۲/۱۳)	۳۱/۵	۸/۲۷	۱/۷۶۳	PETN
۲۲/۲۷ (-۷/۲)	۷/۴۲ (+۰/۸)	۲۰/۴۱ (-۱۴/۹۵)	۷/۱۶ (-۴/۲۷)	۲۳/۴۲ (-۲)	۷/۷ (+۳)	۷/۳۶ (-۱/۶)	۲۲/۶ (-۵/۸۳)	۷/۶۳ (+۲/۰۰)	۲۴	۷/۴۸	۱/۵۰۳	
۱۵/۷ (-۱/۸)	۶/۶۳ (+۰/۶)	۱۴/۴۱ (-۹/۹۳)	۶/۴ (-۲/۸۸)	۱۶/۵۴ (+۳)	۶/۸۸ (+۴)	۶/۵ (-۱/۳)	۱۵/۷ (-۱/۸۸)	۶/۸۱ (+۳/۳۴)	۱۶	۶/۵۹	۱/۲۶۳	
۲۰/۰۶ (-۲/۱)	۶/۸۵ (-۳/۱)	۱۸/۳۸ (-۱۰/۳۱)	۶/۶۲ (-۶/۳۶)	۲۰/۷ (+۱)	۷/۰۴ (-۰/۴)	۷/۱۹ (+۱/۵)	۲۰/۸ (+۱/۴۶)	۷/۱۶ (+۱/۲۳)	۲۰/۵	۷/۰۷	۱/۶۳۲	TNT
۳۵/۱۲ (+۱/۲)	۸/۷۹ (+۰/۴۵)	۳۲/۲ (-۷/۲۰)	۸/۵ (-۲/۸۵)	۳۴/۰۸ (-۲)	۸/۷۶ (۰)	۸/۶۸ (-۰/۸)	۳۴/۸ (+۱/۰۰)	۸/۷۵ (۰/۰۰)	۳۴/۷	۸/۷۵	۱/۸۰۰	RDX
۲۴/۸ (-۴/۰۰)	۷/۴ (-۶/۰۰)	۲۲/۳۳ (-۱۴/۰)	۷/۱۵ (-۹/۰۰)	۲۶/۸۳ (۳/۰۰)	۷/۸۷ (-۰/۶)	۷/۸۷ (-۰/۶)	-	-	۲۶/۰	۷/۹۲	۱/۷۳	Tetryl
۳۰ (۱۸/۵)	۸/۴۷ (۱۰/۰۰)	۲۷/۶ (۹/۰۰)	۸/۱۸ (۶/۰۰)	۲۹/۲۳ (۱۵/۰۰)	۸/۴۲ (۱۰/۰۰)	۸/۲ (۷/۰۰)	-	-	۲۵/۳	۷/۶۵	۱/۶	NG
۱۹/۹ (-۰/۵)	۶/۶۷ (-۸/۰۰)	۱۸/۲۴ (-۸/۰۰)	۶/۴۴ (-۱۱/۰)	۲۵/۸۴ (۲۹/۰۰)	۷/۶۸ (۶/۰۰)	۷/۸۳ (۷/۰۰)	-	-	۲۰/۰	۷/۲۶	۱/۷۶	TATB
۲۸/۱ (-۷/۰۰)	۷/۶۳ (-۶/۰۰)	۲۵/۳ (-۱۷/۰)	۷/۳۷ (-۹/۰۰)	۳۸/۳۳ (۲۵/۰۰)	۹/۱۵ (۱۱/۰۰)	۷/۹۵ (-۳/۰۰)	-	-	۳۰/۵	۸/۱۷	۱/۹۳	Picric Acid
۳۱/۱۸ (-۷/۰۰)	۸/۱۴ (-۵/۰۰)	۲۸/۰۸ (-۱۶/۰)	۷/۸۶ (-۸/۰۰)	۳۴/۰۵ (۰/۷)	۸/۶۵ (۰/۴)	۸/۲ (-۵/۰۰)	-	-	۳۳/۸	۸/۶۱	۱/۸۸	Fox-7

بهترین معادله به‌دست آمده (فیتینگ با نرم‌افزار سیگما پلات) برای سرعت انفجار به‌صورت زیر حاصل شد:

$$D = 1.046(NM)^{0.5} Q^{0.5} (1 + 1.3\rho) \quad (۶)$$

میانگین خطای این معادله در پیش‌بینی سرعت انفجار برابر ۳ درصد است که در مقایسه با معادله اصلاح نشده کملت با میانگین خطای ۵/۲۷ درصد، بهبود قابل توجهی پیدا کرده است. همچنین بهترین معادله به‌دست آمده برای فشار انفجار به‌صورت زیر است:

$$P = 1.7\rho^2 NM^{0.5} Q^{0.5} \quad (۷)$$

با توجه به نتایج جدول (۲) ملاحظه می‌شود که میانگین خطای روش کملت بر اساس معادله (۵) در تخمین سرعت و فشار انفجار به ترتیب برابر با ۳ درصد و ۷ درصد است. میانگین خطای روش کملت بر اساس قواعد کیستیاکوسکی - ویلسون که گرمای انفجار را دقیق‌تر پیش‌بینی می‌کنند، در تخمین مقادیر سرعت و فشار انفجار به ترتیب برابر ۵/۲۷ درصد و ۱۰/۷ درصد است. برای افزایش دقت نتایج روش کملت بر اساس قواعد کیستیاکوسکی - ویلسون، ثابت‌های معادله کملت را از طریق رگرسیون نتایج به‌دست آمده به نتایج تجربی، مجدد بازیابی شد.

همان‌طور که در بخش قبلی مشاهده شد، میانگین خطای روش کملت نسبت به نرم‌افزار EXPLO5 در تخمین سرعت و فشار انفجار ترکیبات پراثری کمتر است، بنابراین نتایج روش کملت برای سرعت و فشار انفجار ترکیب "بیس تری آمینو گوانیدینیوم بیس (۲،۲-دی نیترواتیل) نیترو آمین" در مقایسه با نتایج حاصل از نرم‌افزار EXPLO5 بیشتر قابل‌اعتماد هستند.

۴- نتیجه‌گیری

گرمای انفجار ترکیبات پراثری با فرمول $C_aH_bN_cO_d$ بر اساس قواعد کیستیاکوسکی - ویلسون و همچنین بر مبنای معادله (۵) به‌دست آمدند. مقایسه نتایج به‌دست آمده با داده‌های تجربی و نتایج نرم‌افزار EXPLO5 نشان می‌دهد که نتایج به‌دست آمده بر اساس قواعد کیستیاکوسکی - ویلسون دقیق‌تر هستند. سرعت و فشار انفجار چند ترکیب پراثری، با استفاده از معادلات کملت بر اساس گرمای انفجار حاصل از قواعد کیستیاکوسکی - ویلسون و همچنین بر مبنای معادله (۵) را به‌دست آورده شد. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهند که میانگین خطای روش کملت بر اساس قواعد کیستیاکوسکی - ویلسون که گرمای انفجار را دقیق‌تر پیش‌بینی می‌کنند، در تخمین مقادیر سرعت و فشار انفجار به ترتیب برابر ۵/۲۷ درصد و ۱۰/۷ درصد است. برای افزایش دقت نتایج روش کملت بر اساس قواعد کیستیاکوسکی - ویلسون، ثابت‌های معادله کملت را از طریق رگرسیون نتایج به‌دست آمده به نتایج تجربی، مجدد بازیابی شد. میانگین خطای معادلات جدید در پیش‌بینی مقادیر سرعت و فشار انفجار به ترتیب برابر ۳ درصد و ۳/۹۷ درصد است که نسبت به معادلات کملت بهبود قابل ملاحظه‌ای پیدا کرده‌اند. میانگین خطای نتایج حاصل از معادلات اصلاح شده کملت در مقایسه با نتایج نرم‌افزار EXPLO5 کمتر بوده و به‌عبارت دیگر دقیق‌تر هستند. بنابراین پژوهشگرانی که از قواعد کیستیاکوسکی - ویلسون برای تخمین گرمای انفجار ترکیبات پراثری استفاده می‌کنند، پیشنهاد می‌شود که از معادلات اصلاح شده کملت به‌منظور پیش‌بینی مقادیر سرعت و فشار انفجار ترکیبات پراثری استفاده نمایند.

مراجع

- [1] Souers, P. C.; Kury, J. W. "Comparison of Cylinder Data and Code Calculations for Homogeneous Explosives"; Propellant, Explos., Pyrotech. 1993, 18, 175-183.
- [2] Cooper, P. W. "Explosives Engineering"; VCH Publishers Inc., New York, 1996.
- [3] Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Sherwood, T. "The Properties of Gases and Liquids"; McGraw-Hill, New York, 1977.
- [4] Oftadeh, M.; Keshavarz, M. H.; Khodadadi, R. "Prediction of the Condensed Phase Enthalpy of Formation of Nitroaromatic Compounds Using the Estimated Gas Phase Enthalpies of Formation by the PM3 and B3LYP Methods"; Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2014, 11, 143-156.

میانگین خطای این معادله در پیش‌بینی فشار انفجار برابر ۳/۹۷ درصد بوده که نسبت به معادله اصلاح نشده کملت با میانگین خطای ۱۰/۷ درصد، بهبود قابل ملاحظه‌ای یافته است.

در ادامه خواص انفجاری ماده منفجره جدید "بیس تری آمینو گوانیدینیوم بیس (۲،۲-دی نیترواتیل) نیترو آمین" را با استفاده از روش کملت به‌دست آورده و نتایج به‌دست آمده با داده‌های حاصل از نرم‌افزار EXPLO5 مقایسه خواهند شد [۳۶].

برای محاسبه گرمای انفجار "بیس تری آمینو گوانیدینیوم بیس (۲،۲-دی نیترواتیل) نیترو آمین" ابتدا آنتالپی تشکیل ترکیب مذکور با روش PM3 به‌دست آمد. برای این منظور ساختار تمام مواد درگیر در واکنش تشکیل "بیس تری آمینو گوانیدینیوم بیس (۲،۲-دی نیترواتیل) نیترو آمین" که مواد اولیه شامل $(C_s + H_{2,g} + N_{2,g} + O_{2,g})$ هستند با استفاده از نرم‌افزار گوسین و روش PM3 به پایدارترین شکل ممکن بهینه شدند. در ادامه مقادیر اصلاح شده انرژی این مواد را که شامل مجموع انرژی‌های الکترونی، اصلاح گرمایی و انرژی نقطه صفر است از نتایج نرم‌افزار استخراج شد. آنتالپی تشکیل فاز گاز ترکیب مدنظر ۲۲۲/۲۳ کیلوکالری بر مول است. اکنون با استفاده از معادله‌های (۵) و (۱) مقدار گرمای انفجار "بیس تری آمینو گوانیدینیوم بیس (۲،۲-دی نیترواتیل) نیترو آمین" محاسبه شد که نتیجه $Q = ۱۶۰۲/۸۳ \text{ kcal/mol}$ است.

در ادامه برای محاسبه خواص نظیر سرعت انفجار (D) و فشار انفجار (P) از معادلات کملت استفاده می‌شود. با توجه به تعاریف در نظر گرفته شده برای M و N می‌توان مقادیر مربوط به این دو کمیت را به‌راحتی از واکنش موازنه شده (۵) استخراج کرد که این مقادیر به‌صورت $M = ۲۴/۲۳ \text{ g/mol}$ و $N = ۰/۰۳۸۵۴ \text{ mol/g}$ به‌دست می‌آیند. نتایج معادلات کملت برای سرعت و فشار انفجار "بیس تری آمینو گوانیدینیوم بیس (۲،۲-دی نیترواتیل) نیترو آمین" به ترتیب برابر km/s ۹/۵۷ و GPa ۴۳/۰۱ هستند. در جدول (۳) نتایج به‌دست آمده از روش کملت و نرم‌افزار EXPLO5 برای ترکیب مذکور ارائه شده‌اند. Ω موازنه اکسیژن، ΔH_f گرمای تشکیل ترکیب مدنظر، Q گرمای انفجار ترکیب مدنظر، D سرعت انفجار و P فشار انفجار هستند.

جدول ۳- مقایسه نتایج روش کملت و Explo5 برای خواص انفجاری بیس تری آمینو گوانیدینیوم بیس (۲،۲-دی نیترواتیل) نیترو آمین.

پارامتر	Explo5	کملت
$\% \Omega$	-	-۴۱
$\Delta H_f (\text{kcal} / \text{mol})$	۱۴۸	۲۲۲/۲۳
$Q (\text{kcal} / \text{mol})$	-	۸۱۱/۰۳
$D (\text{km} / \text{s})$	۱۰	۹/۵۷
$P (\text{GP})$	۴۶/۲	۴۳/۰۱

- [23] Xiong; W. "A Simple Method for Calculating Detonation Parameters of Explosives"; *J. Energ. Mater.* 1985, 3, 263-277.
- [24] Stine J. R. "On prediction of Properties of Explosives – Detonation Velocity"; *J. Energ. Mater.* 1990, 8, 41-73.
- [25] Keshavarz, M. H. "Prediction of the Principal Performance Parameters of Explosives Over a Wide Range of Initial Densities"; *Asian J. Chem.* 2005, 17, 2085-2092.
- [26] Keshavarz, M. H. "Prediction of Detonation Velocity of Non-metal Nitrated Explosives by Simple Method"; *Asian J. Chem.* 2005, 17, 2223-2228.
- [27] Keshavarz, M. H. "A Simple Approach for Determining Detonation Velocity of High Explosive at any Loading Density"; *J. Hazard. Mater.* 2005, A121, 31-36.
- [28] Keshavarz, M. H.; Mofrad, R. T.; Alamadan, R. F.; Moghadas, M. H.; Mostofizadeh, A. R.; Sadeghi, H. "Velocity of Detonation at any Initial Density without Using Heat of Formation of Explosives"; *J. Hazard. Mater.* 2006, A137, 1328-1332.
- [29] Keshavarz, M. H.; Kamalvand, M.; Jafari, M.; Zamani, A. "An Improved Simple Method for the Calculation of the Detonation Performance of CHNOFCl, Aluminized and Ammonium Nitrate Explosives"; *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2016, 13, 381-396.
- [30] Jafari, M.; Keshavarz, M. H. "A Simple Method for Calculating the Detonation Pressure of Ideal and NonIdeal Explosives Containing Aluminum and Ammonium Nitrate"; *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2017, 14, 966-83.
- [31] Sućeska, M. "Calculation of Detonation Parameters by EXPLO5 Computer Program"; *Mater. Sci. Forum* 2004, 465, 325-330.
- [32] Fried, L. E.; Howard, W. M.; Zaug, J. M. "The Equation of State and Chemistry of Detonation Products, in: Theoretical and Computational Chemistry"; Vol. 13, *Energ. Mater.*, Part 2, Detonation, Combustion (Politzer P., Murray J.S., Eds.), ISBN 0444515194, 2003, 193-224.
- [33] Mader, C. L. "Numerical Modeling of Explosives and Propellants"; 3rd Ed., Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2008; ISBN 9781420052381.
- [34] Hobbs, M. L.; Baer, M. R. "Calibrating the BKW-EOS with a Large Product Species Data Base and Measured CJ Properties"; 10th Int. Symp. Detonation, Boston, United States, Office of Naval Research, 1993, 409-418.
- [35] Sućeska, M. "Calculation of Detonation Heat by EXPLO5 Computer Code"; *Proc. of 30th Int. Annual Conf. ICT*, 1999, 50/1-50/14.
- [36] Song, J.; Ahou, Z.; Dong, X.; Huang, H.; Cao, D.; Liang, L.; Wang, K.; Zhang, J.; Chen, F.; Wu, Y. "Super-High-Energy Materials Based on Bis(2,2-Dinitroethyl)Mitramine"; *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 3201-3209.
- [5] Keshavarz, M. H. "Quick Estimation of Heats of Detonation of Aromatic Energetic Compounds from Structural Parameters"; *J. Hazard. Mater.* 2007, 143, 549-554.
- [6] Kamlet, M. J.; Jacobs, S. J. "Chemistry of Detonations. I. A Simple Method for Calculating Detonation Properties of CHNO Explosives"; *J. Chem. Phys.* 1968, 48, 23-35.
- [7] Jacqueline, A. "The Chemistry of Explosives"; Royal Society of Chemistry, 2011.
- [8] Mader C. L. "Detonation Properties of Condensed Explosives Computed Using the Becker-Kistiakosky-Wilson Equation of State"; Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-2900, 1963.
- [9] Mader C. L. "Numerical Modeling of Detonations"; Univ. of California Press, 1979.
- [10] Cowperthwaite M.; Zwisler W. H. "TIGER Computer Program Documentation"; SRI Publication Number 2106, Stanford Research Institute, Menlo Park, California, 1973.
- [11] Persson P. A. "TIGER WIN - a Window PC Code for Computing Explosive Performance and Thermodynamic Properties"; *Proc. of 2000 High-Tech Seminar, State-of-the Art Blasting Technol. and Explosive App.* 2000, p. 541.
- [12] Wu, X. "Detonation Properties of Condensed Explosives Computed with the VLW Equation of State"; *Proc. of the 8th Symp. (Int.) on Detonation*, 1985, 796-804.
- [13] Wu, X. "Progress in VLW Equation of State of Detonation Products"; *Proc. of the 17th Int Pyrotechnics Seminars*, 1991, 871-875.
- [14] Muthurajan, H.; Ghee, H. "Software Development for the Detonation Product Analysis of High Energetic Materials Part I"; *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2008, 5, 19-35.
- [15] Lu, J. P. "Evaluation of the Thermochemical Code – CHEETAH 2.0 for Modelling Explosives Performance"; DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 2001.
- [16] <http://www.ozm.cz/en/explo-5-software>.
- [17] Shekhar, H. "Studies on Empirical Approaches for Estimation of Detonation Velocity of High Explosives"; *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2012, 9, 39-48.
- [18] Hardesty D. R., Kennedy J. E. "Thermochemical Estimation of Explosive Energy Output"; *Combust. Flame* 1977, 28, 45-59.
- [19] Xi, Zh. X.; Zhong, Y. Y. "Analysis on Computation of Kamlet Parameter ϕ for CHNO Explosive Mixture"; *J. Energ. Mater.* 1991, 9, 283-296.
- [20] Keshavarz M. H.; Pouredal H. R. "An Empirical Method for Predicting Detonation Pressure of CHNOFCl Explosives"; *Thermochem. Acta* 2004, 414, 203-208.
- [21] Keshavarz M. H.; Pouredal H. R. "Estimation of Detonation Velocity of CHNOFCl Explosives"; *High Temp. High Pressures* 2006, 35/36, 593-600.
- [22] Rothstein L. R.; Petersen R. "Predicting High Explosives Detonation Velocity of from their Composition and Structure"; ADA 062265, Naval Weapon Station, Virginia, 1978.