

УДК 539.89

# ДЕТОНАЦИЯ КАК ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД И КРИТЕРИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ЧЕПМЕНА — ЖУГЕ НА ОСНОВЕ ТЕОРЕМЫ ГЛЕНСДОРФА — ПРИГОЖИНА. ВОЛНА РАЗРЕЖЕНИЯ

И. В. Кузьмицкий

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607190 Саров, igork@vniief.ru

Исследован вопрос о возможных стационарных режимах детонации, рассматриваемых как фазовый переход с точкой Чепмена — Жуге. Применена теорема Гленсдорфа — Пригожина о минимальном производстве энтропии для отбора стационарного режима Чепмена — Жуге.

Ключевые слова: детонация (дефлаграция), фазовый переход, стационарные режимы с точкой Чепмена — Жуге, теорема Гленсдорфа — Пригожина, кинетическая функция минимального темпа производстве энтропии.

## ВВЕДЕНИЕ

Процесс детонации (дефлаграции) можно описывать как проявление фазового перехода [1], если следовать определению последнего из [2]. Используемый здесь подход к описанию фазового перехода развит в работах [1, 3–5]. Главной отличительной особенностью этого подхода является применение в импульсном и в энергетическом уравнениях тензора напряжений в виде  $\tilde{p} \equiv p - T(d\sigma/dV)_{phT}$ , а также использование линий равновесного (или неравновесного) фазового перехода, положение которых в плоскостях физических величин зависит от внесенной на ударном скачке энтропии. В этом подходе по завершении фазового перехода реализуется «повторный» ударный скачок. Ударная адиабата второго фазового состояния и модифицированная прямая Михельсона — Рэля стартуют из новой точки, координаты которой определяются физическими параметрами после повторного скачка. Этими деталями описание фазового перехода отличается от традиционного подхода, например, из работ [6, 7]. То, что в традиционном описании присутствуют определенные трудности, достаточно четко показано в [8]. Изложение современного состояния исследований в области фазового перехода и используемые методы можно найти в [9–13].

При рассмотрении детонации как процесса фазового перехода возникает качественно новый момент: в стационарном режиме детонации Чепмена — Жуге выгорание может быть

неполным [1].

Ранее было показано, что стационарная точка Жуге на самом деле возникает не в последний момент полного выгорания взрывчатого вещества (ВВ), а является «подвижной» точкой Жуге  $\lambda_J(t)$  [14, 15]. Она возникает при неполном выгорании в «гетерогенной физической точке» (ГФТ) и может в «квазистационарном» режиме эволюционировать до стадии полного выгорания ( $\lambda_J = 1.0$ ) [15]. То, что выгорание в точке Жуге должно быть полным, 100%-м, классическая теория детонации [16–19] требовала как само собой разумеющееся. Однако вскоре стало ясно, что классические уравнения детонации допускают существование множества квазистационарных режимов, и было непонятно, по какой, собственно, причине «подвижная» точка Жуге обязана эволюционировать до полного выгорания. Возможное объяснение такого поведения приведено в [20, 21]. Точка будет вести себя именно так, если с ростом выгорания в точке Жуге —  $\lambda_J(t) < 1.0$  (с увеличением массовой доли продуктов взрыва в ГФТ) будет увеличиваться волновая скорость  $D(\lambda_J)$ . Если же уравнения состояния фракций ВВ и продуктов окажутся такими, что в какой-то точке  $\lambda_J^{(S)} < 1.0$  возникнет прямо противоположная ситуация, а именно: после указанной величины волновая скорость начнет снижаться, то в этом случае газодинамическая устойчивость детонации будет достигнута в стационарной точке Чепмена — Жуге, где выполняется условие  $(dD(\lambda_J)/d\lambda_J)_S = 0$ . Отсюда же следовало, что на всей шкале выгорания, в прин-

ципе, может быть и не одна такая стационарная точка. Значит, в одном и том же ВВ может существовать сразу несколько детонационных режимов с различными калорийностями и волновыми скоростями [20, 21]. Совершенно неожиданно подтверждение описанной выше гипотетической картине было найдено при рассмотрении детонации как фазового превращения [1]. Выше уже отмечалось, что при таком рассмотрении возникает качественно новый момент: в стационарном режиме Чепмена — Жуге выгорание может быть неполным. За точкой Жуге окажутся не только продукты взрыва (ПВ), как требует классическая теория детонации [16–19], но ГФТ будет содержать непрореагировавшую фракцию ВВ и фракцию ПВ. Итак, в этом случае действительное энерговыделение очень сильно не определено. Что будет реализовано, зависит от граничных условий, от того, какая волна разрежения реализуется в том или ином случае. В рамках описания детонации общепринятыми классическими уравнениями [16–19] без рассмотрения детонации как фазового перехода такая картина выгорания в стационарном режиме Чепмена — Жуге отсутствует. Скорее всего, так называемая неидеальная детонация [22] объясняется подобной картиной неполного выгорания [1].

Наконец, в работе [1] было обнаружено, что режим стационарной детонации Чепмена — Жуге из серии квазистационарных режимов должен отбираться и в соответствии с другими требованиями — неравновесной термодинамики. В расчетах [1] стационарного режима детонации во взрывчатом составе на основе ТАТБ с волновой скоростью  $D \approx 7.62$  км/с получено, что энтропия начиная от точки Неймана и вплоть до точки Жуге практически не меняется, другими словами — энтропия не производится:  $S_N(\lambda = 0) \approx S(\lambda) \approx S(\lambda_J)$ . Данный факт и привел к пониманию, что отбор стационарного режима с точкой Жуге в конце зоны химической реакции с  $\lambda_J < 1.0$  должен определяться условиями неравновесной термодинамики. А это требование теоремы Гленсдорфа — Пригожина «минимального производства энтропии» [23] в стационарном неравновесном процессе.

В настоящей работе использован подход, в котором детонация рассматривается как фазовый переход и для отбора стационарного режима с точкой Чепмена — Жуге применена теорема о минимальном производстве энтропии. В

этом случае заранее не формулируется требование  $\lambda_J = 1.0$  в точке Жуге, нет заранее определенного параметра калорийности  $Q_0$ , который в ряде случаев заметно отличается от величины  $q_0$ , рассчитанной методами равновесной термодинамики при нормальных условиях ( $p_0 = 1$  атм,  $T_0 = 298$  К). Этот факт связан с тем обстоятельством, что параметр  $Q_0$  в классической теории детонации «подгоняется» под величину волновой скорости  $D_{exp}$ , известную из эксперимента, и под величину давления  $p_J$  в точке Жуге, на которую наложено требование полного выгорания в этой точке ( $\lambda_J = 1.0$ ). Не задается даже стационарная волновая скорость  $D_J = D_{exp}$ , как это было навязано в работе [1].

Задавшись уравнениями состояния фракций ВВ и ПВ и параметром  $q_0$ , можно применить все уравнения фазового перехода совместно с теоремой Гленсдорфа — Пригожина. Решения этих уравнений должны дать и заранее известную из эксперимента волновую скорость  $D_J = D_{exp}$ , и давление в точках Неймана  $p_N$  и Жуге  $p_J$ , и, самое главное, калорийность  $Q_J$  в точке Жуге и выгорание  $\lambda_J$  в ней. Выгорание  $\lambda_J$  может оказаться меньше 100 %, а калорийность быть совсем не равной величине  $q_0$ , взятой из термодинамических расчетов методами равновесной термодинамики.

## 1. КРИТЕРИИ СТАЦИОНАРНОГО РЕЖИМА ДЕТОНАЦИИ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПА ГЛЕНСДОРФА — ПРИГОЖИНА И УСЛОВИЯ ЭКСТРЕМАЛЬНОСТИ ВОЛНОВОЙ СКОРОСТИ НА ШКАЛЕ ВЫГОРАНИЯ

В [20, 21] был получен критерий реализации стационарного режима детонации Чепмена — Жуге в виде условия экстремальности (максимальности) волновой скорости на шкале выгорания:

$$\frac{\delta D_J}{\delta \lambda_J} = 0. \quad (1.1)$$

Но при проведении конкретных расчетов процесса детонации как фазового перехода обнаружено, что стационарный режим достигается при постоянстве энтропии на всем протяжении превращения ВВ (верхний индекс (1)) в ПВ (верхний индекс (2)) вплоть до выгорания  $\lambda_J$ :

$$dS = d[(1 - \lambda)S^{(1)} + \lambda S^{(2)}] = 0. \quad (1.2)$$

Требование (1.2) можно рассматривать как частный случай выполнения принципа минимальности производства энтропии при неравновесном стационарном процессе перехода в ГФТ фазы ВВ в фазу ПВ. Совершенно ясно, что критерии (1.1) и (1.2) не должны противоречить друг другу.

Энтропии фракций ВВ и ПВ на линии фазового равновесия могут быть выражены в виде функций давления  $p$  или температуры  $T$ . Поэтому полная энтропия  $S$  гетерогенной физической точки имеет вид

$$S(\lambda, p) = (1 - \lambda)S^{(1)}(p) + \lambda S^{(2)}(p). \quad (1.3)$$

Для стационарной волны детонации или квазистационарной волны детонации с точкой Жуге в конце зоны химических реакций величины  $p$  и  $\lambda$  однозначно зависят друг от друга [1, 3–5]:  $p = p(\lambda)$ . Поэтому в (1.3) зависимость будет однозначной функцией  $\lambda$ :

$$S(\lambda) = (1 - \lambda)S^{(1)}(\lambda) + \lambda S^{(2)}(\lambda). \quad (1.4)$$

Для квазистационарных режимов с заданной волновой скоростью  $D$  точка Жуге вычисляется из условия Чепмена — Жуге:

$$D - U(\lambda) = C(\lambda). \quad (1.5)$$

Для каждого значения квазистационарной волновой скорости  $D$  из условия (1.5) находится единственное значение выгорания  $\lambda$ , которое обозначаем символом  $\lambda_J$  [1]. Поэтому

$$D_J(\lambda_J) \equiv U(\lambda_J) + C(\lambda_J) \equiv U_J + c_J. \quad (1.6)$$

Имеем серию квазистационарных волн с набором параметров  $(D_J, \lambda_J)$ . Ответ на вопрос, какая волна из этого набора будет претендовать на роль стационарной, дает критерий (1.1).

В рассматриваемой теории теплота фазового перехода

$$Q = Q(\lambda). \quad (1.7)$$

Для квазистационарной волны теплота реакции в точке Жуге, согласно вычисленной зависимости (1.7), определяется так:

$$Q_J = Q(\lambda_J). \quad (1.8)$$

С учетом зависимости (1.8) критерий (1.1) можно переписать следующим образом:

$$\frac{\delta D_J}{\delta \lambda_J} = \frac{\delta D_J}{\delta Q_J} \frac{\delta Q_J}{\delta \lambda_J} = 0. \quad (1.9)$$

В точке Жуге согласно выражению (1.4) энтропия ГФТ определяется по формуле

$$S_J \equiv S(\lambda_J) = (1 - \lambda_J)S^{(1)}(\lambda_J) + \lambda_J S^{(2)}(\lambda_J). \quad (1.10)$$

В точке Жуге второй множитель в выражении (1.9) можно представить в виде

$$\frac{\delta Q_J}{\delta \lambda_J} = T_J \frac{\delta S_J}{\delta \lambda_J} = 0.$$

Стационарный режим достигается при выполнении принципа минимальности производства энтропии. Энтропия не должна меняться в окрестности самой точки Жуге с выгоранием  $\lambda_J$  (1.10):  $\delta S_J = 0$ . Это означает, что для стационарного режима в точке Жуге реализуются еще и такие соотношения:

$$\frac{\delta D_J}{\delta \lambda_J} = 0, \quad \frac{\delta Q_J}{\delta \lambda_J} = 0, \quad \frac{\delta S_J}{\delta \lambda_J} = 0. \quad (1.11)$$

В классической теории детонации зависимость между выгоранием  $\lambda$  и теплотой реакции  $Q$  принимается линейной. В точке Жуге выполняются соотношения

$$Q_J \equiv Q(\lambda_J) = Q_0 \lambda_J, \quad \lambda_J = 1.0. \quad (1.12)$$

Поэтому

$$\frac{\delta Q_J}{\delta \lambda_J} = Q_0 \neq 0. \quad (1.13)$$

В модели детонации как фазового перехода [1, 3–5] зависимость (1.12) нелинейная. Поэтому можно удовлетворить требованию (1.11). Итак, в случае реализации стационарного режима детонации будут выполнены сразу два условия:

- термодинамическое условие — принцип минимальности производства энтропии, т. е. принцип Глендсдорфа — Пригожина, в виде частного случая стационарности энтропии при изменении выгорания в интервале  $0 \leq \lambda \leq \lambda_J$ ;
- механическое условие устойчивости стационарного режима детонации — экстремальности (максимальности) волновой скорости детонации в окрестности выгорания  $\lambda_J$  в точке Жуге, причем, вообще говоря,  $\lambda_J \leq 1.0$ .

Приведем полную систему уравнений для определения стационарного режима Чепмена — Жуге на основе принципа минимального производства энтропии в формулировке (1.2) в

несколько более общей форме: полагая зону химической реакции «черным ящиком», потребуем равенства энтропии в начале процесса детонации на ударном скачке (индекс  $f$ ) и в точке Жуге (индекс  $J$ ). Система имеет вид:

$$c_J^{(1)} = V_J^{(1)} \sqrt{p_J + \left(\frac{\partial \varepsilon^{(1)}}{\partial V^{(1)}}\right)_{p_J} / \left(\frac{\partial \varepsilon^{(1)}}{\partial p}\right)_{V_J^{(1)}}},$$

$$c_J^{(2)} = V_J^{(2)} \sqrt{p_J + \left(\frac{\partial \varepsilon^{(2)}}{\partial V^{(2)}}\right)_{p_J} / \left(\frac{\partial \varepsilon^{(2)}}{\partial p}\right)_{V_J^{(2)}}},$$

$$\begin{aligned} S^{(1)}(p_f, V_f^{(1)}) &= c_v^{(1)} \ln \left[ \frac{T_f}{T_0} \left( \frac{V_f^{(1)}}{V_0^{(1)}} \right)^{G_1} \right] = \\ &= (1 - \lambda_J) c_v^{(1)} \ln \left[ \frac{T_J}{T_0} \left( \frac{V_J^{(1)}}{V_0^{(1)}} \right)^{G_1} \right] + \\ &+ \lambda_J \left\{ \frac{q_f^{(H)}}{T_f} + S^{(1)}(p_f, V_f^{(1)}) + \right. \\ &\left. + c_v^{(2)} \ln \left[ \frac{T_J}{T_f} \left( \frac{V_J^{(2)}}{V_f^{(2)}} \right)^{G_2} \right] \right\} \equiv S_J, \end{aligned}$$

$$q_f^{(H)} \equiv H^{(2)}(p_f, V_f^{(2)}) - H^{(1)}(p_f, V_f^{(1)}),$$

$$\begin{aligned} T_f &= \frac{p_f - p_x^{(1)}(V_f^{(1)})}{c_v^{(1)} G_1} V_f^{(1)} = \\ &= \frac{p_f - p_x^{(1)}(V_f^{(2)})}{c_v^{(2)} G_2} V_f^{(2)}, \end{aligned}$$

$$p_f = p_0 + \rho_0^{(1)} D_J^2 (1 - \rho_0^{(1)} V_f^{(1)}),$$

$$\varepsilon^{(1)}(p_f, V_f^{(1)}) - \varepsilon_0 = \quad (1.14)$$

$$= p_0 (V_0^{(1)} - V_f^{(1)}) + \frac{D_J^2 (1 - \rho_0^{(1)} V_f^{(1)})^2}{2},$$

$$\varepsilon_J = (1 - \lambda_J) \varepsilon^{(1)}(p_J, V_J^{(1)}) + \lambda_J \varepsilon^{(2)}(p_J, V_J^{(2)}),$$

$$V_J = (1 - \lambda_J) V_J^{(1)} + \lambda_J V_J^{(2)},$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_J - \varepsilon_f &= (p_0 + \rho_0^{(1)} D_J^2) (V_f - V_J) - \\ &- \frac{(\rho_0^{(1)} D_J)^2}{2} (V_f^2 - V_J^2), \\ \varepsilon^{(1)}(p_J, V_J^{(1)}) + p_J V_J^{(1)} - T_J c_v^{(1)} \ln \left[ \frac{T_J}{T_0} \left( \frac{V_J^{(1)}}{V_0^{(1)}} \right)^{G_1} \right] &= \\ &= \varepsilon^{(2)}(p_J, V_J^{(2)}) + p_J V_J^{(2)} - \\ &- T_J \left\{ \frac{q_f^{(H)}}{T_f} + S^{(1)}(p_f, V_f^{(1)}) + \right. \\ &\left. + c_v^{(2)} \ln \left[ \frac{T_J}{T_f} \left( \frac{V_J^{(2)}}{V_f^{(2)}} \right)^{G_2} \right] \right\}, \\ T_J &= \frac{p_J - p_x^{(1)}(V_J^{(1)})}{c_v^{(1)} G_1} V_J^{(1)} = \frac{p_J - p_x^{(2)}(V_J^{(2)})}{c_v^{(2)} G_2} V_J^{(2)}, \\ D_J - (U_J + c_J) &= 0, \quad U_J = D_J (1 - \rho_0^{(1)} V_J), \\ c_J &= V_J \left[ (1 - \lambda_J) \left( \frac{V_J^{(1)}}{c_J^{(1)}} \right)^2 + \lambda_J \left( \frac{V_J^{(2)}}{c_J^{(2)}} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

Величины с верхними индексами — параметры фазовых фракций;  $\varepsilon$ ,  $V$ ,  $S$ ,  $H$ ,  $c_v$ ,  $q$  — удельные (на единицу массы) внутренняя энергия, объем, энтропия, энтальпия, теплоемкость при постоянном объеме и теплота фазового перехода;  $c$  — скорость звука;  $p$ ,  $p_x$ ,  $T$ ,  $U$ ,  $G$ ,  $\rho_0^{(1)}$  — давление, «холодное» давление, температура, массовая скорость, коэффициент Грюнайзена и начальная плотность ВВ. Индексом  $f$  обозначены величины на ударном скачке,  $J$  — в точке Жуге. Перечислим неизвестные величины в системе уравнений (1.14):

$$\{p_J, V_J, V_J^{(1)}, V_J^{(2)}, \varepsilon_J, \lambda_J, U_J, D_J, c_J^{(1)}, c_J^{(2)}, c_J, T_J, p_f, V_f^{(1)}, V_f^{(2)}, T_f, q_f^{(H)}\}. \quad (1.15)$$

Число неизвестных параметров и число алгебраических уравнений в системе (1.14) равно 17. Эта алгебраическая система замкнута и должна допускать один или несколько наборов решений для 17 физических параметров. Далее находится решение для давления  $p(\lambda)$  на

всем интервале выгорания  $0 \leq \lambda \leq \lambda_J$  и вычисляется калорийность в точке Жуге  $Q_J$ :

$$Q_J = (\varepsilon_J - \varepsilon_f) + \int_{V_f}^{V_J} dV p(V). \quad (1.16)$$

Система уравнений для нахождения решения  $p(\lambda)$  имеет вид:

$$\begin{aligned} \varepsilon - \varepsilon_f &= (p_0 + \rho_0^{(1)} D^2)(V_f - V) - \\ &\quad - \frac{(\rho_0^{(1)} D)^2}{2} (V_f^2 - V^2), \\ \varepsilon^{(1)}(p, V^{(1)}) + pV^{(1)} - Tc_v^{(1)} \ln \left[ \frac{T}{T_0} \left( \frac{V^{(1)}}{V_0^{(1)}} \right)^{G_1} \right] &= \\ &= \varepsilon^{(2)}(p, V^{(2)}) + pV^{(2)} - \end{aligned} \quad (1.17)$$

$$\begin{aligned} - T \left[ \frac{q_f^{(H)}}{T_f} + c_v^{(1)} \ln \left[ \frac{T_f}{T_0} \left( \frac{V_f^{(1)}}{V_0^{(1)}} \right)^{G_1} \right] + \right. \\ \left. + c_v^{(2)} \ln \left( \frac{T}{T_f} \left( \frac{V^{(2)}}{V_f^{(2)}} \right)^{G_2} \right) \right], \end{aligned}$$

$$T = \frac{p - p_x^{(1)}(V^{(1)})}{c_v^{(1)} G_1} V^{(1)} = \frac{p_J - p_x^{(2)}(V^{(2)})}{c_v^{(2)} G_2} V^{(2)},$$

$$V = (1 - \lambda)V^{(1)} + \lambda V^{(2)},$$

$$\varepsilon = (1 - \lambda)\varepsilon^{(1)}(p, V^{(1)}) + \lambda\varepsilon^{(2)}(p, V^{(2)}).$$

В системе (1.17) все величины являются функциями одной переменной, например  $\lambda$ :

$$\{p(\lambda), V(\lambda), V^{(1)}(\lambda), V^{(2)}(\lambda), \varepsilon(\lambda), T(\lambda)\}. \quad (1.18)$$

Можно находить стационарный режим иначе, путем решения системы уравнений (1.14) с исключенным третьим уравнением равенства энтропий в точке Неймана и в точке Жуге. Тогда все величины в списке (1.15) уже не константы, а функции одного параметра, например волновой скорости  $D$ :

$$\{p_J(D), V_J(D), V_J^{(1)}(D), V_J^{(2)}(D), \varepsilon_J(D), \lambda_J(D),$$

$$U_J(D), c_J^{(1)}(D), c_J^{(2)}(D), c_J(D), T_J(D), p_f(D),$$

$$V_f^{(1)}(D), V_f^{(2)}(D), T_f(D), q_f^{(H)}(D)\}. \quad (1.19)$$

Находятся решения (1.19) для ряда дискретных значений волновой скорости  $D_k$ . Для каждой такой точки решается система уравнений (1.17) для величин, указанных в списке (1.18). По полученным решениям вычисляется интеграл тепловыделения  $Q_J$  на линии фазового равновесия от точки Неймана до точки Жуге (1.16) и строится график зависимости  $Q_J(\lambda_J)$ . Если на зависимости есть максимум энергосыделения (1.11), эта точка и будет определять все величины стационарного режима Чепмена — Жуге с выгоранием  $\lambda_J$  и тепловыделением в этой точке  $Q_J(\lambda_J)$ .

## 2. СТАЦИОНАРНЫЙ РЕЖИМ ДЕТОНАЦИИ ПО КРИТЕРИЮ МИНИМАЛЬНОГО ТЕМПА ПРОИЗВОДСТВА ЭНТРОПИИ $\delta S/\delta t$

Случай (1.2) является лишь частным случаем, который соответствует условию неизменности полной энтропии:

$$\delta S = 0. \quad (2.1)$$

Этот вариант поведения энтропии, где «... производство энтропии равно нулю и эволюция системы происходит обратимым образом» [24], является частным случаем принципа Гленсдорфа — Пригожина. В общей формулировке «... в стационарных состояниях производство энтропии при заданных потоках достигает минимума» [24]. В нашем случае имеют место заданные потоки массы, импульса и энергии вдоль линии фазового равновесия. В этом случае производство энтропии  $\delta S/\delta t$  должно достигать минимального значения. Условие (2.1) лишь частный случай общего требования, вытекающего из принципа Гленсдорфа — Пригожина:

$$\frac{\delta^2 S}{\delta t^2} = 0. \quad (2.2)$$

Условие (2.2) есть общее требование принципа Гленсдорфа — Пригожина о минимальности производства энтропии. Приведем его к более удобному для применения виду. На линии фазового равновесия для квазистационарной волны все физические величины зависят от одного параметра, например от параметра выгорания  $\lambda$ . Поэтому уравнение (2.2) можно переписать:

$$\begin{aligned} \frac{\delta^2 S}{\delta t^2} &= \frac{\delta \lambda}{\delta t} \left( \frac{d}{d\lambda} \frac{\delta \lambda}{\delta t} \frac{dS}{d\lambda} \right) = \\ &= K(\lambda) \left( \frac{d}{d\lambda} K(\lambda) \frac{dS}{d\lambda} \right) = 0, \quad (2.3) \\ \frac{\delta \lambda}{\delta t} &= K(\lambda, p(\lambda)) \equiv K(\lambda). \end{aligned}$$

Здесь  $K(\lambda)$  — функция кинетики, в общем случае зависящая от давления и выгорания, но на линии фазового равновесия она зависит от одного параметра, например от  $\lambda$ . Кинетическая функция не равна нулю на всем интервале изменения параметра выгорания  $\lambda$ , в том числе и за точкой Жуге. Первому критерию в (2.3) можно придать окончательный вид:

$$\frac{d}{d\lambda} KGP(\lambda) = 0, \quad KGP(\lambda) \equiv K(\lambda) \frac{dS}{d\lambda}. \quad (2.4)$$

Второе выражение в (2.4) определяет новую физическую величину — кинетическую функцию Гленсдорфа — Пригожина,  $KGP(\lambda)$ .

С ростом выгорания темп кинетики, как правило, снижается, а энтропия физической точки возрастает. Произведение двух таких функций может содержать минимум на физически разумной части шкалы выгорания с  $\lambda_J \leq 1.0$ . Если нет локального минимума у функции  $KGP(\lambda)$ , то стационарный режим детонации будет возникать вблизи конца шкалы  $\lambda_J = 1.0$ . В существующих моделях кинетики детонации функциональную зависимость  $K(p, \lambda)$ , как правило, выбирают так, чтобы

$$K(p, \lambda = 1) = 0. \quad (2.5)$$

В таком случае по критерию (2.4) действительно можно получить минимум в точке  $\lambda_J = 1.0$ . Но это будет следствием выбора функции для кинетики с условием (2.5). В действительности этот факт означает, что стационарный режим детонации будет возникать вблизи конца шкалы, но совсем не обязательно строго в точке  $\lambda_J = 1.0$ .

Если функция  $KGP(\lambda)$  на шкале выгорания имеет несколько минимумов, то в рассматриваемом ВВ может существовать несколько режимов детонации с точкой Жуге. В том числе и в конце шкалы выгорания.

Выше уже отмечалось, что возможность существования детонации Чепмена — Жуге с несколькими точками Жуге и неполным выгоранием ранее была обоснована из чисто меха-

нических соображений по аналогичному поведению зависимости волновой скорости  $D_J$  от параметра  $\lambda_J$  [20, 21].

Следует подчеркнуть, что здесь предлагается критерий возникновения стационарного режима с точкой Жуге, который определяется не только особенностями уравнения состояния ПВ, как в классической теории детонации. И даже не только особенностями уравнений состояния ВВ и ПВ при рассмотрении процесса детонации как фазового перехода, определяемого системой уравнений (1.14). Предлагается критерий отбора стационарного режима с точкой Жуге, который зависит не только от уравнений состояния ВВ и ПВ, но и от кинетики реагирования. В классической теории детонации параметры стационарного режима с точкой Жуге зависят только от уравнения состояния ПВ и никак не зависят от кинетики реагирования ВВ. Причина такого положения дел в том, что классическая теория детонации никогда не оперировала понятиями неравновесной термодинамики. Между тем, то, что взрыв — это сугубо неравновесный необратимый процесс, понятно интуитивно. Никто и никогда не наблюдал при взрыве обратного процесса «сборки» из молекул ПВ молекул ВВ. Интересно, что в [16, с. 84] приведено утверждение, что «... реакция необратима и при отсутствии потерь доходит до конца».

Уже из этого утверждения следует, что стационарный процесс детонации нужно описывать методами неравновесной термодинамики. Но теория неравновесной термодинамики возникла позже, когда появились работы Пригожина и Гленсдорфа и была сформулирована ими теорема, которая определяет условия возникновения стационарного неравновесного процесса, каковым и является стационарная детонация Чепмена — Жуге.

Чтобы найти параметры детонации в соответствии с новым критерием, достаточно в системе уравнений (1.14) заменить третье уравнение стационарности энтропии  $S^{(1)}(p_f, V_f^{(1)}) = S_J$  уравнением (2.4). Полное число уравнений при этой замене не меняется, число определяемых величин тоже остается прежним. Либо необходимо в найденных решениях с переменным параметром волновой скорости  $D$  (1.19) вычислить кинетическую функцию Гленсдорфа — Пригожина (2.4) и найти ее минимумы на шкале выгорания  $\lambda_J$ .

### 3. ВОЛНА РАЗРЕЖЕНИЯ ИЗ ТОЧКИ ЖУГЕ С НЕПОЛНЫМ ВЫГОРАНИЕМ

Если выгорание в точке Жуге со стационарным режимом детонации оказалось неполным ( $\lambda_J < 1.0$ ), то дальнейшая эволюция ГФТ в потоке течения за точкой Жуге будет проходить в волне разрежения. Заметим, что в классической теории стационарного режима Чепмена — Жуге волна разрежения всегда идет по полностью прореагировавшему ВВ, т. е. по продуктам взрыва. По смеси ВВ и ПВ она идет в нестационарном режиме с неполным выгоранием в зоне химической реакции. В нашем случае такой режим волны разрежения должен быть за точкой Жуге, в которой «физическая» точка будет гетерогенной и состоящей из фракций ВВ и ПВ. Приведенный ниже переход вдоль линии фазового равновесия (3.1) от фракции ВВ к фракции ПВ не зависит от типа течения — ударная ли это волна или волна разрежения. В такой точке реакции будут продолжаться. Скорость реакций, как уже пояснялось выше, зависит в общем случае от двух физических величин — давления  $p$  в ГФТ и выгорания  $\lambda(t)$  в ней. В стационарном режиме детонации в зоне химической реакции эти величины связаны общей зависимостью  $p = p(\lambda)$ . Но в нестационарном течении, каковым является волна разрежения, этот вопрос следует исследовать отдельно. Обсудим ту систему уравнений, которая будет диктовать фазовый переход от фракции ВВ к фракции ПВ в волне разрежения с неполным выгоранием. Сформулируем требования для такой эволюции. Должны быть выполнены условия фазового равновесия:

$$\begin{aligned} \Phi^{(1)}(p, V^{(1)}) &= \Phi^{(2)}(p, V^{(2)}), \\ T^{(1)}(p, V^{(1)}) &= T^{(2)}(p, V^{(2)}). \end{aligned} \quad (3.1)$$

Энтропия каждой фракции внутри ГФТ при изменении  $\lambda(t)$  обязана меняться, так как фракции при движении вдоль линии фазового перехода обмениваются теплом, изменяются их удельные объемы и, значит, совершается работа над каждой фракцией [1, 3–5]. Но вот теплообменом между различными соседними «гетерогенными физическими точками», как в случае «физических» точек, состоящих только из ПВ или только из ВВ, можно пренебречь. Это означает, что фиксируется энтропия ГФТ, которую она приобрела в волне детонации в точке Жуге:

$$\begin{aligned} S_J &= (1 - \lambda_J)S^{(1)}(p_J, V_J^{(1)}) + \\ &+ \lambda_J S^{(2)}(p_J, V_J^{(2)}) = S. \end{aligned} \quad (3.2)$$

На самом деле в волне разрежения энтропия меняется за счет фазового перехода, но вклад этого процесса в энергетический баланс мал. Тогда уравнения упрощаются.

В ГФТ должны по-прежнему аддитивно суммироваться удельные объемы и внутренние энергии фракций:

$$\begin{aligned} V &= (1 - \lambda)V^{(1)} + \lambda V^{(2)}, \\ \varepsilon &= (1 - \lambda)\varepsilon^{(1)}(p, V^{(1)}) + \lambda\varepsilon^{(2)}(p, V^{(2)}). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Течение в волне разрежения с постоянной энтропией ГФТ требует постоянства инварианта Римана, величина которого определяется параметрами в точке Жуге:

$$J_- = U - Z(p) = U_J - Z(p_J), \quad (3.4)$$

$$Z(p) \equiv \int_{p_J}^p dp' \frac{V(\lambda, p')}{c(\lambda, p')}.$$

Выражение для «замороженной» скорости звука в двухфазной среде возьмем в хорошо известном виде [17]. Тогда замкнутая система уравнений для волны разрежения принимает вид:

$$\Phi^{(1)}(p, V^{(1)}) = \Phi^{(2)}(p, V^{(2)}),$$

$$T^{(1)}(p, V^{(1)}) = T^{(2)}(p, V^{(2)}),$$

$$\begin{aligned} S &= (1 - \lambda)S^{(1)}(p, V^{(1)}) + \\ &+ \lambda S^{(2)}(p, V^{(2)}) = S_J = \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$= (1 - \lambda_J)S^{(1)}(p_J, V_J^{(1)}) + \lambda_J S^{(2)}(p_J, V_J^{(2)}),$$

$$V = (1 - \lambda)V^{(1)} + \lambda V^{(2)},$$

$$J_- = U - Z(p) = U_J - Z(p_J).$$

Из решения системы (3.5) можно найти пять переменных как функции, например, давления  $p$ :

$$\{V(p), V^{(1)}(p), V^{(2)}(p), U(p), \lambda(p)\}. \quad (3.6)$$

Теперь становится ясным, что, несмотря на нестационарный характер волны разрежения, физические величины в ней, как и в волне ударной, являются однопараметрическими функциями, например, давления  $p$ . В том числе, что совсем не очевидно, и величина массовой доли ПВ является однозначной функцией давления ( $\lambda = \lambda(p)$ ). По мере снижения давления эта доля меняется. Как она меняется? Если бы процесс был обратимым, то можно было бы думать даже о снижении этой величины («обратная сборка» из молекул ПВ молекул ВВ). Но процесс необратимый, что уже пояснялось выше, и величина  $\lambda = \lambda(p)$  при снижении давления в волне разрежения должна только возрастать. Кроме того, понятен смысл интеграла

$$Z(p) \equiv \int_{p_J}^p dp' \frac{V(\lambda(p'), p')}{c(\lambda(p'), p')}.$$

Вся изложенная схема фазового перехода в волне разрежения имеет место, если за время газодинамической эволюции (за время снижения давления) успевают произойти фазовый переход от ВВ к ПВ. Можно сказать иначе: изложенная схема расчета фазового перехода в волне разрежения отвечает приближению «быстрой» кинетики перехода. Между тем совершенно ясно, что при снижении давления в «физической» точке скорость фазового перехода будет снижаться. Поэтому зависимость  $\lambda = \lambda(p)$  с учетом темпа кинетики может отличаться от зависимости, полученной из системы уравнений (3.5). Фактический результат будет определяться темпом снижения давления во времени  $p(t)$ . В свою очередь, этот темп будет определяться из конкретной газодинамической задачи ее граничными условиями. И если темп снижения давления достаточно высок, произойдет «закалка» фазового состава продуктов взрыва из молекул продуктов и молекул ВВ. Термин «закалка» хорошо известен из рассмотрения явления ионизационного равновесия [25]. Легко получить оценку величины  $\lambda_S$  в таком термодинамически неравновесном состоянии. Эта величина определяется темпом кинетики фазового перехода, который сравнивается с темпом снижения давления:

$$K(\lambda_S, p(\lambda_S)) \approx \left| \frac{d}{dt} \ln(p(t)) \right|. \quad (3.7)$$

Точное значение  $\lambda_S$  можно получить из интеграла

$$t(\lambda) = \int_{\lambda_J}^{\lambda} \frac{d\lambda'}{K(\lambda', p(\lambda'))}, \quad (3.8)$$

где функция  $p(\lambda)$  для вычисления интеграла берется из решения системы уравнений (3.6). Величину  $\lambda_S$  можно найти из предельного условия

$$\lambda \rightarrow \lambda_S, \quad t(\lambda_S) \rightarrow \infty. \quad (3.9)$$

Под бесконечным временем в (3.9) следует понимать достаточно большую величину, например  $\approx 1$  с. Однако выбор либо  $\approx 1$  с, либо  $\approx 1$  ч, либо  $\approx 1$  сут практически не изменит числового значения  $\lambda_S$ . Ясно, что выгорание  $\lambda_S$  будет больше, чем выгорание в точке Жуге:

$$\lambda_S \geq \lambda_J. \quad (3.10)$$

Этот факт, в свою очередь, означает, что тепловыделение даже в стационарном процессе детонации Чепмена — Жуге будет почти всегда нестационарным. Нестационарная часть выделения  $\Delta Q_S$  тепла связана с химическими реакциями за точкой Жуге в волне разрежения и с тем фактом, что само состояние в точке Жуге не является термодинамически равновесным и равновесным по химической кинетике, как это принимается в классической модели детонации [18]. Более того, эта часть энерговыделения существенно зависит от граничных условий, которые определяют реальный темп снижения давления в волне разрежения за точкой Жуге (3.7).

Конкретное значение  $\Delta Q_S$  можно найти из интеграла, аналогичного (1.16):

$$\Delta Q_S = (\varepsilon_S(\lambda_S) - \varepsilon_J) + \int_{V_J}^{V_S(\lambda_S)} dV p(V). \quad (3.11)$$

Верхний предел  $V_S(\lambda_S)$  в интеграле (3.11) можно заменить очень большим объемом, даже объемом  $V_0^{(2)}$  для ПВ при нормальных условиях по давлению и температуре, так как давление при удельном объеме  $V > V_S(\lambda_S)$  должно давать очень малый вклад в интеграл (3.11).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена система уравнений для определения стационарного режима Чепмена — Жуге на основе частного случая принципа минимального производства энтропии  $\delta S = 0$  в формулировке равенства энтропии в начале процесса детонации на ударном скачке и в точке Жуге.

Общее требование принципа Гленсдорфа — Пригожина о минимальности производства энтропии  $\delta^2 S / \delta t^2 = 0$  привело к введению кинетической функции Гленсдорфа — Пригожина,  $KGP(\lambda) \equiv K(\lambda) \frac{dS}{d\lambda}$ . Минимуму этой

функции  $\frac{d}{d\lambda} KGP(\lambda) = 0$  соответствует стационарный режим с точкой Чепмена — Жуге из множества квазистационарных режимов. В общем случае  $\lambda_J \leq 1.0$ . Если у функции  $KGP(\lambda)$  будет несколько минимумов, то в рассматриваемом ВВ может существовать несколько режимов детонации с точкой Жуге.

Предлагаемый критерий отбора стационарного режима с точкой Жуге зависит не только от уравнений состояния ВВ и ПВ, но и от кинетики реагирования.

Сформулирована система уравнений для фазового перехода в волне разрежения. Получено выражение для дополнительного тепловыделения в волне разрежения. Тепловыделение даже в стационарном процессе детонации Чепмена — Жуге почти всегда будет нестационарным. Нестационарная часть выделения тепла  $\Delta Q_S$  связана с химическими реакциями за точкой Жуге в волне разрежения и с тем фактом, что само состояние в точке Жуге не является термодинамически равновесным и равновесным по химической кинетике, как это принимается в классической модели детонации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмицкий И. В. Детонация как фазовый переход от ВВ к ПВ // XI Харитоновские тематические научные чтения: тр. конф. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. — С. 33–39.
2. Сивухин Д. В. Термодинамика и молекулярная физика. — М.: Физматлит, 2005. — Т. II. — С. 434.
3. Кузьмицкий И. В. К вопросу о структуре ударной волны с фазовым переходом на фронте // Ударные волны в конденсированных средах, 2008, С.-Петербург, Россия: тез. докл. — С. 125–132.
4. Кузьмицкий И. В. Фазовый переход на фронте ударной волны. Ч. 1: Теория и приложение к ПММА. Ч. 2: Результаты вычислений для ПММА // IX Харитоновские тематические научные чтения: тр. конф. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2007. — С. 258–276.
5. Кузьмицкий И. В. Уравнение состояния «холодного» ВВ на основе октогена и фазовый переход на фронте ударной волны // XI Харитоновские тематические научные чтения: тр. конф. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. — С. 77–83.
6. Альтшулер Л. Б. Применение ударных волн в физике высоких давлений // Успехи физ. наук. — 1965. — Т. 85, вып. 2. — С. 197–257.
7. Ахмадеев Н. Х., Нигматулин Р. И. Ударные волны и фазовые превращения в железе // ПМТФ. — 1976. — № 5. — С. 128–135.
8. Кузнецов Н. М. Некоторые вопросы фазовых превращений в ударных волнах // Ударные волны и экстремальные состояния вещества / под ред. В. Е. Фортова, Л. В. Альтшулера, Р. Ф. Трунина, А. И. Фунтикова. — М.: Наука, 2000. — С. 174.
9. Addressio F. L., Hayes D. B., et al. Modeling phase transformations in solids // Theoretical Division, Special Feature 2004, Suppl. to Theoretical Division's Self-Assessment. LA-UR-04-2143. T-3. Fluid Dynamics. — 2004. — P. 4–5.
10. Cox G. A., Robinson C. M. Empirical multi-phase EOS modelling issues // Shock Compression of Condensed Matter — 2009, USA. — P. 1195–1200.
11. Yelkin V. M., Kozlov E. A., Kakshina E. V., Moreva Yu. S. Two-phase equation of state for cerium and features of its dynamic compression // Shock Compression of Condensed Matter — 2005, USA. — P. 77–80.
12. Cherne F. J., Jensen B. J., Yelkin V. M. Implementation of complex multi-phase equation of state for cerium and its correlation with experiment // Shock Compression of Condensed Matter — 2009, USA. — P. 1161–1164.
13. Bolis C., Voltz C., Buy F. Multiphase equation of state of lead up to 100 GPa. CEA/Valdus // New Models and Hydrocodes for Shock Wave Processes in Condensed Matter, France, 2006. — P. 57–58.
14. Кузьмицкий И. В. Критическая точка и критерий инициирования в ударном нагружении // Хим. физика. — 2001. — Т. 20, № 8. — С. 3–7.
15. Кузьмицкий И. В. Двухступенчатая схема перехода к детонации // Хим. физика. — 2001. — Т. 20, № 10. — С. 3–5.
16. Зельдович Я. Б., Компанец А. С. Теория детонации. — М.: ГИТТЛ, 1955. — С. 268.
17. Evans M. W., Ablow C. M. Theories of detonation // Chem. Rev. — 1961. — V. 61, N 2. — P. 129–178.
18. Физика взрыва / под ред. Л. П. Орленко. — 3-е изд., доп. и перераб. — М.: Физматлит, 2002. — Т. 1.

19. **Кобылкин И. Ф., Селиванов В. В., Соловьев В. С., Сысоев Н. Н.** Ударные и детонационные волны. Методы исследования. — М.: Физматлит, 2004. — С. 375.
20. **Kuz'mitsky I. V.** Incomplete burn up detonation: are jouguet point steady-state conditions possible? // Shock Wave in Condensed Matter, Saint-Petersburg, Russia, 2002: abstr. — P. 62–64.
21. **Кузьмицкий И. В.** Детонация с неполным выгоранием. Возможен ли в этом случае стационарный режим с точкой Жуге? // Хартоновские тематические научные чтения: тр. конф. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2003. — С. 177–186.
22. **Мейдер Ч.** Численное моделирование детонации. — М.: Мир, 1985. — С. 384.
23. **Агеев Е. П.** Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. — М.: МГУ, 2001.
24. **Репке Г.** Неравновесная статистическая механика. — М.: Мир, 1990. — С. 190.
25. **Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.** Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. — М.: Наука, 1966.

*Поступила в редакцию 23/VI 2011 г.*

---