

ОПИСАНИЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

И. М. Воскобойников, М. Ф. Гоголя

(Москва)

Параметры состояния конденсированного вещества за фронтом ударной волны могут быть рассчитаны при совместном решении уравнений сохранения массы, количества движения и энергии. Поскольку ударная адиабата вещества, как правило, известна или может быть построена с достаточной точностью, достоверность рассчитанных параметров состояния определяется правильностью выбора уравнения состояния конденсированного вещества при высоких давлениях и температурах.

При построении уравнения состояния в области давлений до 1 Мбар используются основные положения модели атомарного кристалла: 1) вещества образуются частицами, энергия взаимодействия которых определяется координатами их центров тяжести; 2) кинетическая энергия частиц не зависит от потенциальной. Эти предположения ведут к выделению в выражениях для давления и внутренней энергии членов, зависящих только от удельного объема, и к пропорциональности теплового давления температуре (уравнения состояния Ми — Грюнайзена, Леннарда — Джонса и другие).

Если структурной частицей вещества является не атом, а молекула, необходимо иметь в виду, что взаимодействие между атомами одной молекулы значительно сильнее, чем между атомами разных молекул. При не слишком больших степенях сжатия вещества (1,5—2 раз) можно считать характеристические температуры внутримолекулярного взаимодействия постоянными (это имеет следствием равенство вкладов в теплоемкость внутримолекулярных степеней свободы в газовом и конденсированном состоянии).

В рамках модели молекулярного кристалла выражения для давления p и внутренней энергии E записываются в виде

$$p = p_x(V) + C_{v1}\Gamma T/V, \quad E = - \int_{\infty}^V p_x dV + \int_0^T C_v dT, \quad (1)$$

где $p_x(V)$ — упругая составляющая давления; Γ — коэффициент Грюнайзена; T — температура; V — удельный объем; C_v — полная теплоемкость; C_{v1} — теплоемкость межмолекулярного взаимодействия.

Дальнейшие упрощения записи уравнения состояния связаны с тем, что начальные температуры вещества оказываются больше характеристических температур межмолекулярного взаимодействия ϑ_1 , а следовательно, функция Дебая $D(T/\vartheta_1)$ близка к 1 и $C_{v1} \approx \text{const}$.

Сравнение теплоемкостей C_v органических веществ в газовом и конденсированном состояниях [1] показывает, что молярная теплоемкость в конденсированном состоянии обычно на 1,5—3,0 R больше, чем в газовом (исключение составляют ассоциированные жидкости с O—H- и N—H-связями в молекуле). Это различие связано с тем, что в газовом состоянии молекула, как целое, имеет поступательные и вращательные степени свободы, а в конденсированном состоянии поступательные степени свободы переходят в колебательные, а вращательные — в крутильные колебательные относительно центра тяжести.

В практических расчетах оказывается полезной эмпирическая формула для молярной теплоемкости газового состояния, рекомендованная

в [2], где каждой химической связи приписываются две колебательные степени свободы. С учетом ее молярная теплоемкость в конденсированном состоянии записывается в виде

$$C_V = C_{V1} + R \sum_{v=1}^n (\vartheta_v^{(1)}/2T)^2 / \text{sh}^2(\vartheta_v^{(1)}/2T) + \\ + [(3g - n - s)/n] \cdot R \sum_{v=1}^n (\vartheta_v^{(2)}/2T)^2 / \text{sh}^2(\vartheta_v^{(2)}/2T), \quad (2)$$

где \bar{R} — универсальная газовая постоянная; n — число химических связей в молекуле; g — число атомов в молекуле; $\vartheta_v^{(1)}$, $\vartheta_v^{(2)}$ — характеристические температуры химических связей [2]; $s=5$ для линейных и $s=6$ для нелинейных молекул. В случае полимерных веществ теплоемкость находится для структурной ячейки.

Величины $p_x(V)$ и $\Gamma = -\partial \ln \Phi_1 / \partial \ln V$ в общем случае не являются независимыми, однако установление конкретной функциональной связи между ними сопряжено с принятием дополнительных предположений, правомерность которых заранее не очевидна. Наиболее распространенные подходы к описанию зависимости $\Gamma(V)$ в [3—5] предполагают малое изменение величины Γ/V . Это условие было использовано при расчетах температур за фронтом ударной волны в [6]. Несколько иные значения $\Gamma(V)$ следуют из сравнения изотерм некоторых жидкостей при различных начальных температурах [7]. В определенном интервале величина Γ/V остается постоянной, а затем быстро убывает. Необходимость учета такой возможности при больших степенях сжатия заслуживает внимания хотя бы из-за того, что рассчитанные из ударных адиабат при неизменном Γ/V изотермы ряда соединений имеют максимум при некоторых V .

Таким образом, в уравнении молекулярного кристалла подлежат определению упругая составляющая давления $p_x(V)$, коэффициент Грюнайзена Γ и межмолекулярная составляющая теплоемкости C_{V1} . Для их нахождения могут быть использованы экспериментально полученные ударные адиабаты одно- и двукратного сжатия и зависимость температуры ударного сжатия от степени сжатия.

Расчет температуры ударного сжатия

Ударные адиабаты конденсированных веществ обычно задаются в виде зависимостей скорости распространения ударного фронта D от массовой скорости u за ним

$$D = c_0 + bu - au^2. \quad (3)$$

В случае одномерного течения уравнения непрерывности и сохранения количества движения записываются в виде

$$\rho_0 D = \rho(D - u) \quad (4)$$

$$p_H = \rho_0 D u, \quad (5)$$

где ρ_0 , ρ — плотности вещества в начальном и конечном состоянии; p_H — давление на фронте ударной волны. Уравнение сохранения энергии примет вид

$$0,5 p_H (V_0 - V) = - \int_{V_0}^V p_x dV + \int_{T_0}^T C_V dT. \quad (6)$$

Делая необходимые подстановки в выражение (6) из (1), (3)—(5) и проведя дифференцирование по массовой скорости, получим уравнение для нахождения температуры на ударном фронте (при $u=0$, $T_H=T_0$)

$$C_V \cdot dT_H/du = u - (c_0 + au^2) [u + C_{V1} \Gamma T_H / (c_0 + bu - u - au^2)] / (c_0 + bu - au^2). \quad (7)$$

Расчет ударной адиабаты двукратного сжатия

При двукратном сжатии вещества вторая ударная волна почти изэнтропична. Выражение для скорости распространения такой волны может быть записано по аналогии с рассуждениями [8]

$$D_{12} = V_1 [(p_2 - p_1)/(V_1 - V_2)]^{0,5} \approx \left[\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S + 0,5 \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2} \right)_S \Lambda \rho \right]^{0,5} \left(1 + \frac{\Lambda \rho}{\rho_1} \right) = c_1 + B u_{12}, \quad (8)$$

где D_{12} — скорость ударной волны двукратного сжатия; u_{12} — массовая скорость за фронтом этой волны относительно массовой скорости вещества перед ней; S — энтропия; индексы 1 и 2 относятся к начальному и конечному состоянию для двукратного сжатия; c_1 — скорость звука за фронтом ударной волны при однократном сжатии;

$$B = 0,25 [2 + \rho_1 (\partial^2 p / \partial \rho^2)_S / (\partial p / \partial \rho)_S] = 0,5 [1 + (\partial \ln c / \partial \ln \rho)_S].$$

В первом приближении можно положить, что

$$(\partial \ln c / \partial \ln \rho)_S \approx (\partial \ln c / \partial \ln \rho)_T = \Gamma.$$

Тогда выражение (8) примет вид

$$D_{12} = c_1 + 0,5(\Gamma + 1) u_{12} \quad (9)$$

и соответственно давление при двукратном сжатии

$$p_2 = p_1 + \rho_1 u_{12} [c_1 + 0,5(\Gamma + 1) u_{12}]. \quad (10)$$

Сравнивая наклоны ударной адиабаты (H) и изэнтропы (S), построенных из точки на ударной адиабате, имеем

$$(\partial p / \partial V)_H - (\partial p / \partial V)_S = C_{v1} \Gamma / V [(\partial T / \partial V)_H - (\partial T / \partial V)_S]$$

или

$$c_1^2 / V^2 = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_H + \frac{C_{v1} \Gamma}{V} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_H - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \right]. \quad (11)$$

Используя термодинамическое тождество $dE = TdS - pdV$ (или $Tds - C_{v1} \Gamma / V \cdot TdV = C_v dT$), при $dS = 0$ получим

$$(\partial T / \partial V)_S = -C_{v1} \Gamma T / C_v \cdot V.$$

После необходимых подстановок в (11) имеем

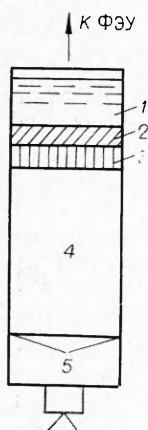
$$c_1^2 = [c_0 + (b - 1)u - au^2]^2 [c_0 + 2bu - 3au^2 - C_{v1} \Gamma (bu^2 - 2au^3) / C_{v1} \cdot (c_0 + bu - u - au^2)] / (c_0 + au^2).$$

Таким образом, имеем систему уравнений для описания зависимости температур ударного сжатия и ударных адиабат повторного сжатия при известной адиабате однократного сжатия. В эти уравнения входят $\Gamma(V)$ и C_{v1} , которые можно определить из сравнения рассчитанных и экспериментальных зависимостей $p_2(u_{12})$, $T_H(u)$.

Экспериментальные данные и сравнение их с расчетом

Определены ударные адиабаты двукратного сжатия гексана, плексигласа и нитрометана. Схема постановки экспериментов представлена на рис. 1. На заряд ВВ 4 диаметром 40 и высотой 60 мм с генератором плоского фронта 5 помещался слой исследуемого вещества 3. Далее располагалась металлическая пластина 2, а затем индикаторная жид-

Рис. 1. Схема опытов.



кость 1 с известной зависимостью яркости свечения от давления на ударном фронте. В качестве индикаторной жидкости использовались четыреххлористый углерод и бромформ. Измеряя электронно-оптическим методом яркость свечения ударного фронта в индикаторной жидкости, по известной зависимости яркость — давление находим давление на ударном фронте в индикаторной жидкости [9].

Зная ударные адиабаты индикаторной жидкости и металла, а также учтя затухание в металле, находим состояние в исследуемом веществе при двукратном сжатии. Состояние за ударным фронтом однократного сжатия определялось на $p(u)$ -диаграмме как точка пересечения изэнтропы продуктов взрыва и ударной адиабаты исследуемого вещества с учетом затухания интенсивности волны в последнем. Затухание ударных фронтов в исследуемом веществе и металле определяется соотношением геометрических размеров заряда, детонация которого генерирует ударную волну, и толщин вещества и металла. Последние величины варьировались в проведенных экспериментах.

Полученные данные о двукратном сжатии веществ представлены в таблице. Ударные адиабаты однократного сжатия исследованных веществ на основании результатов работ [6, 10—12] записывались следующим образом:

$$\text{Гексан } D=1,1+2u-0,91u^2 \text{ км/с,}$$

$$\text{Плексиглас } D=2,572+1,536u \text{ км/с,}$$

$$\text{Нитрометан } D=1,615+1,7u \text{ км/с.}$$

Кроме экспериментальных результатов, полученных в этой работе, рассматривались данные по двукратному сжатию нитрометана [13], жидкого кислорода [14] и воды [6], а также данные работ [15, 16] по определению температур ударного сжатия плексигласа, четыреххлористого углерода и гексана.

Подстановка полученных из обработки экспериментальных данных величин D_{12} , c_1 , а также T_H и (dT_H/du) в соотношения (7), (9), (12) не всегда возможна из-за неполноты сведений. Кроме того, учитывая погрешности измерения, априорная ошибка нахождения зависимости $\Gamma(V)$ и C_{v1} для отдельно взятого вещества оказывается слишком большой. В связи с этим выполнены расчеты температур ударного сжатия и ударных адиабат повторного сжатия в нескольких предположениях относительно возможного интервала изменений C_{v1} и $\Gamma(V)$.

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений (рис. 2—5) показало, что при степенях сжатия, соответствующих отношению

Исследуемое вещество	Начальное состояние для двукратного сжатия		Конечное состояние	
	p , кбар	u , км/с	p , кбар	u , км/с
Гексан	172	3,6	415	1,93
			549	1,1
Плексиглас	233	2,83	575	1,14
Нитрометан	75	1,57	158	0,9
	83	1,68	167	0,94

П р и м е ч а н и е. Ошибка определения давления в начальном и конечном состоянии составляет 3—5%, что является разбросом в 4—5 идентичных опытах.

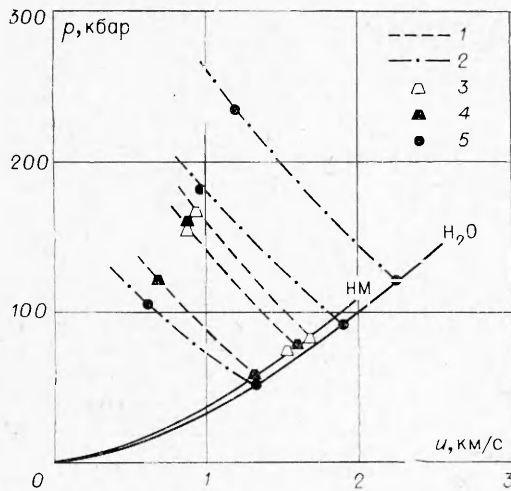


Рис. 2. Ударные адиабаты двукратного сжатия нитрометана и воды.

1 — расчет для нитрометана; 2 — для воды; 3 — данные авторов; 4 — [13]; 5 — [6].

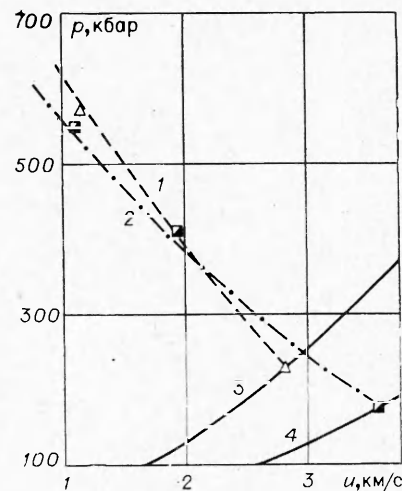


Рис. 3. Ударные адиабаты двукратного сжатия гексана и плексигласа.

1 — расчет для двукратного сжатия плексигласа; 2 — расчет для гексана; 3, 4 — ударные адиабаты однократного сжатия плексигласа и гексана.

$u/c_0 \leq 3$, наиболее удачно совокупность экспериментальных данных удастся описать в предположении $\Gamma/V = \text{const}$ и $C_{v1} = 6R$, $\Gamma_0 = 3$ (C_{v1} для линейных и двухатомных молекул $5R$). Заметные расхождения измеренных и рассчитанных ударных адиабат повторного сжатия наблюдаются, когда $u/c_0 > 4$ в первичном сжатии. Это может быть связано как со сделанными предположениями относительно $\Gamma(V)$, так и неопределенностью ударных адиабат однократного сжатия при столь больших степенях сжатия.

Таким образом, для органических веществ и сжиженных газов уравнение состояния при температурах до нескольких тысяч градусов и степенях сжатия до 2—2,5 может быть представлено в виде

$$pV_0 = u(c_0 + bu - au^2) + 18R(T - T_H)/M,$$

$$E - E_0 = 0,5u^2 + 6R(T - T_H)/M + \frac{R}{2M} \left[\sum_v \vartheta_v^{(1)} \left(\text{cth} \frac{\vartheta_v^{(2)}}{2T} - \text{cth} \frac{\vartheta_v^{(1)}}{2T} \right) + \frac{(3g - n - 6)}{n} \sum_v \vartheta_v^{(2)} \left(\text{cth} \frac{\vartheta_v^{(2)}}{2T} - \text{cth} \frac{\vartheta_v^{(1)}}{2T} \right) \right],$$

где M — молекулярный вес. Имеющиеся в выражениях параметры u и T_H находятся из решения уравнений (при $u=0$, $T_H=T_0$)

$$V/V_0 = [c_0 + (b-1)u - au^2] / (c_0 + bu - au^2),$$

$$C_v \frac{dT_H}{du} = u - \frac{c_0 + au^2}{(c_0 + bu - au^2)} \left[u - \frac{18 \cdot RT_H}{M(c_0 + bu - u - au^2)} \right].$$

В ходе сравнения рассчитанных и экспериментальных температур ударного сжатия удовлетворительное согласие получено также в предположении $C_{v1} = 3R$ и $\Gamma = 0$, хотя описание ударных адиабат двукратного сжатия и других зависимостей было значительно хуже. Это обстоятельство позволяет в приближенных расчетах для нахождения T_H решать уравнение

$$C_v \cdot dT_H/du = u - u(c_0 + au^2)/(c_0 + bu - au^2),$$

$T_H = T_0$ при $u=0$, $C_{v1} = 3R$. Когда отсутствует экспериментальная удар-

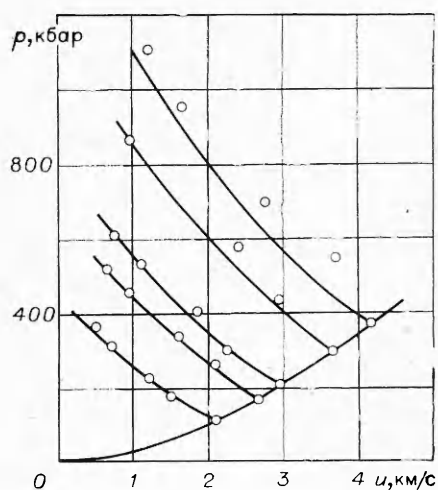


Рис. 4. Ударные адиабаты двукратного сжатия жидкого кислорода, точки — данные работы [14].

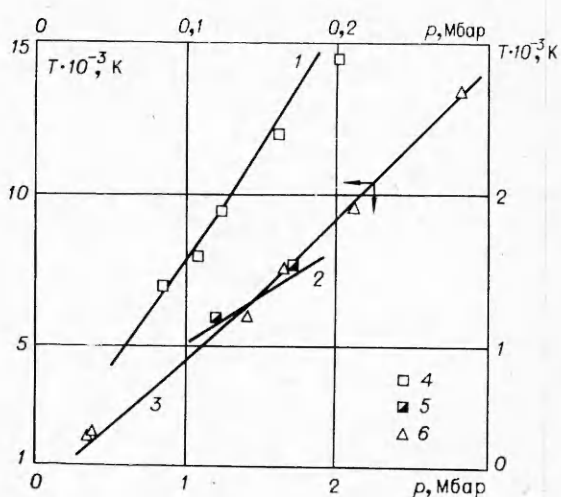


Рис. 5. Рассчитанные зависимости температура — давление ударного сжатия.

1 — четыреххлористый углерод; 2 — гексан; 3 — флексиглас; 4, 5 — экспериментальные данные [16]; 6 — экспериментальные данные [15].

ная адиабата исследуемого вещества, можно воспользоваться обобщенной зависимостью [8] ($b=2$, $a=0,1$), проведя проверку ее в ограниченном числе точек, чтобы убедиться в отсутствии фазовых или иных превращений за фронтом ударной волны.

Поступила в редакцию 19/1 1977,
после доработки — 25/III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. A. R. Dexter, A. J. Matheson. Trans. of Far. Soc., 1968, **64**, 550, 2632.
2. Цянь Сюэ-сень. Физическая механика. М., «Мир», 1965.
3. J. C. Slater. Introduction to Chemical Physics. N. Y., 1939.
4. J. S. Dugdale, D. McDonald. Phys. Rev., 1953, **89**, 832.
5. В. Н. Зубарев, В. Я. Ващенко. ФТТ, 1963, **5**, 886.
6. М. Н. Rice, J. H. Walsh. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 4, 815.
7. К. Е. Weale. Chemical Reactions of High Pressure. Spon's chemical engineering series. N. Y., 1968.
8. А. Н. Афанасенков, В. М. Богомолов, И. М. Воскобойников. ПМТФ, 1969, **4**, 137.
9. И. М. Воскобойников, А. Н. Кирышкин и др. Докл. I Всесоюзного симпозиума по импульсным давлениям. Т. 1, М., 1974.
10. T. J. Ahrens, M. Ruderman. J. Appl. Phys., 1966, **37**, 13, 4758.
11. Высокоскоростные ударные явления. Перев. Под ред. В. Н. Николаевского. М., «Мир», 1973.
12. В. С. Илюхин, П. Ф. Похил и др. Докл. АН СССР, 1960, **131**, 4, 793.
13. С. Г. Андреев, В. С. Соловьев. ФГВ, 1972, **8**, 1, 109.
14. С. Б. Кормер. УФН, 1968, **94**, 4, 641.
15. J. Wackerle, W. C. Seits, J. C. Jamieson. The 6-th Symposium H. D. P. Paris, 1967.
16. И. М. Воскобойников, В. М. Богомолов и др. Докл. АН СССР, 1968, **182**, 4, 807.