

наполненного гексогена оказываются физически однозначными, а не аномальными, как утверждается в работах [10, 12].

Таким образом, проделанная работа позволяет утвердительно ответить на вопрос о возможности априорной оценки параметров детонационной волны смесей ВВ с инертными добавками. Причем эти параметры удается предвидеть с точностью, вполне удовлетворяющей требованиям практики.

Поступила в редакцию  
4/X 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Taylor. Detonation in Condensed Explosives. Oxford, 1952.
2. M. A. Cook. Discus. Farad Soc., 1956, **22**, 203.
3. В. Д. Лютов, И. М. Воскобойников и др. Сб. «Взрывное дело», № 63/20, «Недра», 1967.
4. J. W. Ening, F. J. Petrone. Phys. Fluids, 1966, **9**, 2.
5. А. Я. Апин, И. М. Воскобойников. ПМТФ, 1960, 4.
6. Л. Н. Акимова, А. Я. Апин. Сб. «Взрывное дело», № 63/20, «Недра», 1967.
7. А. Н. Дремин, П. Ф. Похил, М. И. Арифов. Докл. АН СССР, 1960, 131, 5.
8. W. Fickett. Phys. Fluids, 1963, **6**, 7.
9. W. C. Davis, A. W. Campbell. J. Appl. Phys., 1960, **31**, 7.
10. А. Я. Апин, Н. Ф. Велина. Сб. «Взрывное дело», № 63/20, «Недра», 1967.
11. А. К. Парфенов, И. М. Воскобойников, А. Я. Апин. Сб. «Взрывное дело», № 63/20, «Недра», 1967.
12. А. Я. Апин, Н. Ф. Велина. Докл. АН СССР, 1966, **171**, 2.

УДК 534.222.2

#### К РАСЧЕТУ ПАРАМЕТРОВ ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛН В ГАЗАХ И ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

A. A. Борисов, B. E. Гельфанд  
(Москва)

Теоретическое определение параметров детонационных волн (давления, температуры, скорости и др.) в газах с учетом химических равновесий в продуктах реакции очень трудоемко. Поэтому параметры детонационных волн, в частности их скорости, предпочитают определять экспериментально. Однако измерение параметров волны не всегда легко осуществимо. В связи с этим расчетные методы, которые в большинстве случаев дают результаты, хорошо согласующиеся с экспериментом, занимают существенное место в исследованиях детонационных волн.

Количество уравнений, используемых при полном термодинамическом расчете детонационных волн, больше, чем число уравнений, используемых при расчете взрыва в замкнутом объеме или горения при постоянном давлении, т. е. связь между составом продуктов, температурой и давлением за волной и перед ней в случае детонации гораздо сложней, чем в более простых случаях горения и взрыва, рассмотренных, например, в [1]. Однако, как оказывается, можно получить относительно несложные уравнения для расчета термодинамических параметров детонационных волн. Целью настоящей работы является получение таких уравнений и метода расчета, которые позволили бы разделить по возможности задачу на две части: расчет термодинамически равновес-

ных характеристик при заданных температуре и давлении и затем определение параметров детонационных волн. В отличие от рассмотренных в литературе подобного рода расчетов [2, 3] будет рассмотрен общий случай, когда газ за и перед волной является неидеальным и когда в газе присутствует конденсированная фаза, движущаяся со скоростью газа. Этот случай включает в себя практически интересные режимы распространения детонации: при высоких давлениях, в распылах (к-фаза перед волной) и в газах или двухфазных системах, когда в результате реакции образуется конденсированная фаза. С помощью полученных уравнений вычислены параметры детонации ацетилена при различных начальных давлениях. Результаты расчета сравнены с экспериментально измеренными значениями скорости детонации.

Основные уравнения, необходимые для определения параметров детонационных волн,— это уравнения сохранения массы, импульса и энергии:

$$\rho_0 D = \rho w; \quad (1)$$

$$p - p_0 = \rho_0 D^2 (1 - \rho_0 / \rho); \quad (2)$$

$$h - h_0 = (D^2 / 2) [1 - (\rho_0 / \rho)^2], \quad (3)$$

уравнения состояния продуктов детонации и исходного газа<sup>1</sup>:

$$p = \frac{\rho - \beta}{1 - \beta/d} \frac{R T}{M} \alpha, \quad (4)$$

$$p_0 = \frac{\rho_0 - \beta_0}{1 - \beta_0/d_0} \frac{R T_0}{M_0} \alpha_0 \quad (5)$$

и уравнения, определяющие равновесный состав продуктов детонации: уравнения баланса элементов в реакции и уравнения химического равновесия.

Здесь  $D$  — скорость детонации;  $w$  — скорость газа относительно фронта волны;  $\rho$  — полная плотность двухфазной смеси;  $p$  — давление;  $h$  — полная удельная энталпия двухфазной смеси;  $\beta$  — плотность конденсированной фазы, т. е. масса на единицу объема смеси;  $M$  — средний молекулярный вес газовой фазы;  $T$  — температура,  $R$  — газовая постоянная;  $\alpha$  — множитель, определяющий отклонение газа от идеальности и зависящий от давления и температуры;  $d$  — удельный вес конденсированной фазы. Индекс «0» относится к состоянию смеси перед волной, величины без индекса — параметры газа за волной. Существует еще одно условие, определяющее единственность режима распространения волны,— это условие Чепмена-Жуге:

$$w = c = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho - \beta} (1 - \beta/d)} = \sqrt{\gamma \frac{R T}{M} \alpha}, \quad (6)$$

где  $c = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s}$  — скорость звука в смеси. Как обычно принято, индекс « $s$ » означает постоянную энтропию.

$$\gamma = \frac{1 - \beta/\rho}{1 - \beta/d} \left( \frac{\partial \ln p}{\partial \ln \rho} \right)_s. \quad (7)$$

Скорость звука, или, вернее, значение  $\gamma$ , является наиболее неопределенной величиной, входящей во все записанные ниже уравнения. Дело

<sup>1</sup> Рассматриваются детонационные волны, в которых конденсированная фаза несжимаема. Давлением «газа», состоящего из частиц конденсированной фазы, можно пренебречь почти всегда [4].

в том, что плоскости Чепмена-Жуге может соответствовать либо полностью равновесная скорость звука, т. е. в звуковой волне успевает установиться и химическое, и тепловое, и механическое равновесия между газообразными и конденсированными продуктами детонации, либо «замороженная» скорость звука. Причем «замораживание» может быть полным, когда в звуковой волне не происходит изменения состава смеси продуктов и когда конденсированная фаза не принимает участия в акустическом движении, или частичным, когда в звуковой волне состав продуктов не изменяется или конденсированная фаза не успевает следовать за движением газа и его температурой. Поскольку в настоящее время не существует методов для отбора правильного значения скорости звука, соответствующего плоскости Чепмена-Жуге, чаще всего термогидродинамические расчеты детонационных волн проводят, задавая крайние значения  $\gamma$ , т. е. для полного равновесия и полного «замораживания» в звуковой волне, и затем из сравнения расчетов с экспериментом определяют степень «замораживания» и правильное значение  $\gamma$ .

Остановимся несколько подробнее на определении  $\gamma$ , так как именно эта величина определяет степень равновесности процессов в звуковой волне. При расчетах термодинамически равновесных характеристик смесей обычно задаются значениями  $p$  и  $T$ , поэтому в уравнении (7) удобно перейти от производных при постоянной энтропии к производным при постоянных  $p$  и  $T$ :

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{(1 - \beta/\rho)/(1 - \beta/d)}{\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln p}\right)_T - \left[\left(\frac{\partial s}{\partial \ln p}\right)_T \left|\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p\right] \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_p} = \\ &= (1 - \beta/\rho) (1 - \beta/d)^{-1} \left\{ \left( \frac{\partial \ln \frac{M}{V}}{\partial \ln p} \right)_T + \left( \frac{\partial \ln \frac{1 - \beta/d}{1 - \beta/\rho}}{\partial \ln p} \right)_T - \right. \\ &\quad \left. - \left[ \left( \frac{\partial \ln \frac{M}{V}}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial \ln \frac{1 - \beta/d}{1 - \beta/\rho}}{\partial T} \right)_p \right] \frac{\left( \frac{\partial h}{\partial \ln p} \right)_T - \frac{p}{\rho}}{\left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p} \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь использовано соотношение между молярным объемом  $V$  газа и плотностью  $\rho$ :

$$\rho = \frac{M}{V} \frac{1 - \beta/d}{1 - \beta/\rho}. \quad (9)$$

При постоянном значении  $\beta/\rho$  и  $\left(\frac{\partial h}{\partial \ln p}\right)_T = 0$  из уравнения (8) можно получить уравнение, полученное в работе [4],

$$\gamma = \frac{(1 - \beta/\rho) c_p + (\beta/\rho) c_k}{(1 - \beta/\rho) c_v + (\beta/\rho) c_k} \cdot \frac{1 - \beta/\rho}{(1 - \beta/d)^2}, \quad (10)$$

где  $c_k$  — удельная теплоемкость конденсированной фазы,  $c_v$  и  $c_p$  — удельные темплоемкости газовой фазы. Определение  $\gamma$  производится после того, как выполнены расчеты термодинамически равновесных параметров смеси продуктов для нескольких значений температуры и давления, поэтому использование уравнения (8) не встречает особых затруднений. Частотные производные, входящие в это уравнение, можно определить как отношения конечных разностей соответствующих величин. При этом для случая полностью равновесной скорости звука

необходимые значения параметров берутся непосредственно из таблиц, составленных на основании расчетов химического равновесия.

В случае полностью «замороженной» скорости звука значение  $\gamma$  можно также найти из уравнения (8), но при этом расчеты проводятся в предположении, что конденсированная фаза в продуктах реакции вообще отсутствует, а частные производные в (8) берутся при постоянном химическом составе газовой фазы. Обычно величины  $\gamma$  мало отличаются, однако наличие конденсированной фазы в продуктах детонации может значительно увеличить разницу в параметрах волны, определенных для равновесной и «замороженной» скоростей звука.

В дальнейших расчетах необходимо будет определять величину  $\frac{\beta}{\rho}$ . При одинаковых скоростях обеих фаз это отношение равно отношению среднего молекулярного веса конденсированной фазы, получающейся из одного моля исходной смеси, к среднему молекулярному весу исходной смеси

$$\frac{\beta}{\rho} = m_k M_k \left[ \frac{1 - \beta_0/\rho_0}{M_0} + \frac{\beta_0}{\rho_0 M_k^0} \right], \quad (11)$$

где  $M_k$  — средний молекулярный вес конденсированной фазы;  $m_k$  — количество молей конденсированной фазы, образующейся из одного моля исходной смеси;  $\beta_0/\rho_0$  — относительная весовая концентрация конденсированной фазы в исходной смеси.

Если задаться конечными значениями температуры и давления детонации, то нахождение равновесного состава продуктов детонации и их термодинамических функций не составляет большой трудности. Для этого используются уравнения, в которые входят только давление и температура продуктов реакции, а именно: уравнения химического равновесия, количество которых должно быть равно количеству выбранных индивидуальных компонентов продуктов за вычетом числа элементов, входящих в исходную смесь, и уравнения сохранения химических элементов в реакции. Число уравнений в этой системе можно легко уменьшить до числа химических элементов в системе, выбрав за основные концентрации каких-либо компонентов и выразив через них остальные концентрации с помощью уравнений равновесия. До вычисления равновесного состава продуктов необходимо оценить область температур, в которой следует выполнить все вычисления. После нахождения всех термодинамических функций продуктов необходимо оценить область температур, в которой следует выполнить все вычисления. После нахождения всех термодинамических функций продуктов реакции в этой области температур можно приступать к определению параметров детонации<sup>1</sup>.

Проведем преобразования уравнений гидродинамики и уравнений состояния, которые приведут к конечным выражениям, дающим возможность решить эти задачи с наименьшей затратой времени. Исключая из уравнений (1) — (5)  $w$  и  $D$ , получим:

$$\frac{\rho_0/\rho}{P} = \frac{\rho_0}{P} \frac{2(H - H_0)/R T_0}{(1 - \rho_0/\rho)(1 - \rho_0/\rho_0) \left(1 - \frac{\rho_0}{d}\right)^{-1} \alpha_0} - 1; \quad (12)$$

$$\rho/\rho_0 = \sqrt{\frac{2(H - H_0) M}{\gamma R T M_0 \alpha} + 1}; \quad (13)$$

<sup>1</sup> Расчет равновесного состава продуктов детонации при больших давлениях следует проводить с учетом поправок на неидеальность газа в константах равновесия [5] или используя летучесть.

$$\alpha_0 = \frac{1 - \beta_0/d_0}{(1 - \rho_0/\rho_0)} \left\{ \frac{p_0}{p} \left[ \frac{2(H - H_0)/R T_0}{1 - \rho_0/p} - \frac{p_0}{p} \frac{(1 - \beta/\rho)}{1 - \beta/d} \frac{M_0 T \alpha}{M T_0} \right] \right\}. \quad (14)$$

Здесь  $H = M_0 h$ , а  $H_0 = M_0 h_0$ , т. е. энталпии продуктов и исходной смеси на 1 моль исходной смеси. Этими величинами очень удобно пользоваться, так как равновесный состав и энталпию продуктов лучше всего рассчитывать, исходя из одного моля начальной смеси. Комбинируя уравнения (7) — (9), исключая из них  $\alpha_0$  и  $\rho_0/\rho_0$ , получим

$$\frac{(H - H_0) M}{R T M_0 \alpha} = \frac{1 - \beta/\rho}{1 - \beta/d} \left( 1 - \frac{p_0}{p} \right) \left[ 1 + \frac{1 - \beta/\rho}{2 \gamma (1 - \beta/d)} \left( 1 - \frac{p_0}{p} \right) \right]. \quad (15)$$

Это уравнение целесообразно использовать для оценки интервала температур, в котором следует решать уравнения термодинамического равновесия. Действительно, в детонационных волнах  $p_0/p \ll 1$ , и уравнение

$$\frac{(H - H_0) M}{R T M_0 \alpha} \approx \frac{(1 - \beta/\rho)}{(1 - \beta/d)} \left( 1 + \frac{1 - \beta/\rho}{2 \gamma (1 - \beta/d)} \right). \quad (15')$$

определяет соотношение между  $H$  и  $T$ , которое должно выполняться в волне. Кроме того, из уравнений (12) — (14) можно получить отношение молярных объемов газовой фазы перед волной и за ней:

$$\frac{V_0}{V} = \frac{1 - \beta/\rho}{1 - \beta_0/\rho_0} \frac{1 - \beta_0/d_0}{1 - \beta/d} \left\{ 1 + \frac{1 - \beta/\rho}{\gamma (1 - \beta/d)} \left( 1 - \frac{p_0}{p} \right) \right\} \frac{M_0}{M}. \quad (16)$$

Если воспользоваться уравнением состояния газа в форме с тремя вироальными коэффициентами

$$\alpha_0 = 1 + \frac{B_0}{V_0} + \frac{C_0}{V_0^2} \quad (17)$$

и

$$\alpha = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}, \quad (18)$$

где  $B$  и  $C$  — второй и третий вироальные коэффициенты, то, исключая  $p_0/p$  из уравнения (16) и уравнений состояния газа, можно выразить  $V_0/V$  через отношение  $T_0/T$ . Уравнение, определяющее эту связь, получается четвертого порядка относительно  $V_0/V$ , однако его можно решить приближенно с большой точностью, заменив  $V_0$  в выражении  $\alpha_0(V_0)$  на предельное его значение при  $p_0/p \rightarrow 0$ . В результате получается

$$\begin{aligned} \frac{V_0}{V} &= \frac{1 - \beta/\rho}{1 - \beta_0/\rho_0} \cdot \frac{1 - \beta_0/d_0}{1 - \beta/d} \cdot \frac{M_0}{M} \cdot \frac{1 + (1 - \beta/\rho) [\gamma (1 - \beta/\alpha)]^{-1}}{2} \times \\ &\times \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{4 (1 - \beta_0/\rho_0) (M T_0/M_0 T)}{\gamma (1 - \beta_0/d_0) [1 + (1 - \beta/\rho)/\gamma (1 - \beta/d)^2]} \times} \right. \\ &\times \left. \left\{ 1 + \frac{B_0 (1 - \beta/d) (1 - \beta_0/\rho_0) M}{V (1 - \beta_0/d_0) (1 - \beta/\rho) M_0 [1 + (1 - \beta/\rho)(1 - \beta/d) \gamma]} + \right. \right. \\ &\left. \left. + \frac{C_0 (1 - \beta/d)^2 (1 - \beta_0/\rho_0)^2 M^2}{V^2 (1 - \beta/d_0)^2 (1 - \beta/d)^2 M_0^2 [1 + (1 - \beta/\rho)(1 - \beta/d) \gamma]^2} \right\} \times \right. \\ &\left. \times \left( 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \right)^{-1} \right\}. \end{aligned} \quad (19)$$

Относительная ошибка в определении  $V_0/V$  по уравнению (19)

$$\frac{\delta(V_0/V)}{(V_0/V)} = \frac{\rho_0}{\rho} \frac{B_0/V + 2C/V_0^2}{(1 + B_0/V_0 + C_0/V_0^2)[1 + \gamma(1 - \beta/d)/(1 - \beta/\rho)]}. \quad (20)$$

Если точность неудовлетворительна, то значение  $V_0/V$ , определенное из уравнения (19), следует подставить вместо выражения

$$\left\{ \frac{1 - \beta/d}{1 - \beta/d_0} \frac{1 - \beta/\rho}{1 - \beta_0/\rho_0} \frac{M_0}{M} \left[ 1 + \frac{1 - \beta/\rho}{(1 - \beta/d)\gamma} \right] \right\},$$

стоящего в знаменателе у членов с  $B_0$  и  $C_0$  под корнем уравнения (19), и получить новое решение этого уравнения. Процедуру последовательных вычислений  $V_0/V$  следует повторять до тех пор, пока не будет получена достаточно малая разница между последовательными значениями  $V_0/V$ . Поскольку поправка на неидеальность газа обычно довольно мала, то почти всегда решение уравнения (19) дает хорошую точность.

Для нахождения температуры детонации следует величины  $V_0/V$ , вычисленные с помощью формулы (19) для каждого из значений температуры в выбранном интервале, подставить в несколько видоизмененное уравнение (13):

$$\frac{V_0}{V} \frac{M}{M_0} \frac{(1 - \beta_0/\rho_0)(1 - \beta/d)}{(1 - \beta/\rho)(1 - \beta_0/d_0)} = \sqrt{\frac{2(H - H_0)M/M_0}{\gamma R T (1 + B/V + C/V^2)}} + 1. \quad (21)$$

При этом выполнение равенства (21) будет свидетельствовать, что данная температура есть температура детонации. Разность правой и левой частей уравнения (21) целесообразно представить в виде линейной функции температуры в диапазоне между выбранными значениями последней, где эта разность меняет знак. Это значительно облегчит нахождение температуры детонации.

Поскольку рассматриваются неидеальные газы, то энталпии  $H$  и  $H_0$  должны зависеть не только от концентраций компонентов и температуры, но и от давления. В термодинамических таблицах обычно приводятся значения энталпий для идеального газа. Приведем выражения, по которым можно вычислить поправку на неидеальность газа:

$$\Delta H = \int_0^P \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = \int_0^P V \left( 1 - \frac{\partial \ln V}{\partial \ln T} \right)_p dp. \quad (22)$$

Для газов, уравнение состояния которых можно выразить с помощью вириальных коэффициентов, поправка имеет вид [5]

$$\Delta H = \left[ \frac{B - T(dB/dT)}{V} + \frac{2C - T(dC/dT)}{2V^2} \right] R T. \quad (23)$$

Таким образом,

$$H - H_0 = (H - H_0)_{\text{идеальн.}} - R T \left\{ \frac{B_0 - T_0 \frac{dB_0}{dT}}{V_0} \frac{T_0}{T} - \right. \\ \left. - \frac{B - T \frac{dB}{dT}}{V} \sum_i m_i + \frac{1}{2} \left[ \frac{2C_0 - T_0 \frac{dC_0}{dT}}{V_0^2} \cdot \frac{T_0}{T} - \frac{2C - T \frac{dC}{dT}}{V^2} \sum_i m_i \right] \right\}. \quad (24)$$

Здесь  $\sum_i m_i$  — число молей газовой смеси, получающихся из одного моля исходной смеси.

Метод расчета температуры детонации сводится к следующему. Сначала грубо оценивается диапазон температур, в котором находится температура детонации (по уравнению (15') в предположении о максимально простом составе продуктов). Затем в этом диапазоне выбирается несколько значений температуры (обычно бывает достаточно 3—4 точки с интервалом 100° ниже максимально возможной температуры, оцененной по уравнению (15')) и проводится расчет состава продуктов. Величину давления в детонационной волне лучше всего задать заранее, при этом начальное давление, соответствующее выбранному давлению в воде, будет определено только на конечной стадии расчетов. Значения концентраций компонентов продуктов ( $n_i$ ) используются для вычисления  $V_0/V$  по уравнению (19) и затем  $H - H_0 = \sum_i H_i n_i -$

$$-\sum_k H_{\theta k} n_{\theta k}$$

с учетом поправки на неидеальность. Молярный объем  $V$  определяется уравнением состояния  $pV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}\right)$ , которое можно решить подбором либо используя следующую формулу:

$$\frac{1}{V} = \sqrt[3]{-\frac{2B^3 - 9CB}{54C^2} + \frac{p}{RT}} + \sqrt{\left(\frac{3B^3 - 9CB}{54C^2} - \frac{p}{RT}\right)^2 + \left[\frac{\left(1 - \frac{B}{3C}\right)^2}{3C}\right]} +$$

$$+ \sqrt[3]{-\frac{2B^3 - 2CB}{54C^2} - \frac{p}{2RT} - \sqrt{\left(\frac{3B^3 - 9CB}{54C^2} - \frac{p}{RT}\right)^2 + \left[\frac{\left(1 - \frac{B}{3C}\right)^2}{3C}\right]^3} - \frac{B}{3C}}$$

Вычисленные значения  $\frac{V_0}{V}$  и  $V$  используются для определения  $V_0$  и поправки на неидеальность в  $H_0$ . Результаты этих расчетов для каждой температуры и давления подставляются в уравнение (21) и находятся два значения температуры, между которыми разность правой и левой частей уравнения меняет знак. Считая, что разность правой и левой частей уравнения (21) в этом диапазоне температур линейно зависит от

$T^\circ, K$	$\frac{p}{atm}$	Парциальные относ.									
		$H_2 \cdot 10^7$	$C_{\text{газ}} \cdot 10^7$	$C_2 \cdot 10^8$	$C_3 \cdot 10^5$	$CH_4 \cdot 10^2$	$CH_4 \cdot 10^3$	$CH \cdot 10^6$	$CH_2 \cdot 10^3$	$CH_3 \cdot 10^3$	$C_2H \cdot 10^3$
3000	10	0,910	55	37	2,0	4,70	0,53	7,0	1,34	0,86	3,86
	$10^2$	0,902	5,5	3,7	0,2	1,49	5,2	2,5	1,33	2,7	1,21
	$10^3$	0,855	0,55	0,37	0,02	0,47	46,4	0,7	1,26	7,9	0,374
3200	10	0,778	326	2830	14	7,78	0,304	29,1	2,2	0,915	11,5
	$10^2$	0,796	32,6	283	1,4	2,48	3,19	9,5	2,26	2,88	3,67
	$10^3$	0,789	3,26	28,3	0,14	0,782	31,4	2,9	2,24	9,4	1,15

П р и м е ч а н и е.  $\sum_i m_i$  — число молей газовой фазы, образующихся из одного поля  $C_2H_2$ ;  $\gamma_p = (1 - \beta/\rho) \left| \left( \frac{\partial \ln p}{\partial \ln \rho} \right)_S \right.$  — вычислено для полного равновесия по уравнению (8);  $\tau_3 = C_p / C_v$  означает энталпий без поправки на неидеальность газа.

температуры, находят точку пересечения прямой с осью температур, которая и является искомой температурой детонации. Значения  $V$  и  $V_0$ , соответствующие детонационной волне, можно также найти, используя линейную интерполяцию этих величин по температуре в упомянутом выше диапазоне. Давление  $p_0$  находится просто из уравнения состояния исходной смеси по вычисленным значениям  $V_0$  и заданной  $T_0$ . Скорость детонации определяется уравнением

$$D = \sqrt{\frac{\gamma R T}{M} \left( 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \right) \left( 1 + \frac{1 - \beta/\rho}{(1 - \beta/d) \gamma} \left( 1 - \frac{p_0}{p} \right) \right)}, \quad (26)$$

а скорость газового потока — условием Чепмена-Жуге

$$w = \sqrt{\frac{\gamma R T}{M} \left( 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \right)}. \quad (27)$$

Ниже приведены таблицы результатов расчетов, выполненных по изложенной схеме, для детонационных волн в ацетилене. Эта система интересна тем, что в продуктах детонации весовая концентрация конденсированной фазы гораздо больше, чем концентрация газовой фазы. Поэтому в ней следует ожидать наиболее ярко выраженного влияния конденсированной фазы на характеристики детонационной волны. Расчет носил, скорее, проверочный характер, поэтому был выполнен вручную и не очень подробно. В дальнейшем планируется проведение серии расчетов параметров детонационных волн в двухфазных системах и создание машинной программы для этой задачи. Все цифровые данные для расчетов взяты из работы [5], значения вироильных коэффициентов смеси продуктов определялись как сумма вироильных коэффициентов отдельных компонентов, умноженных на их концентрации. Предполагалось, что продукты детонации  $C_2H_2$  состоят из  $H_2$ ,  $H$ ,  $CH_4$ ,  $CH_2$ ,  $CH$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_{\text{газ}}$ ,  $C_{\text{конд}}$ ,  $C_2$  и  $C_3$ . Оценка по уравнению (15') дает для  $T_0=298,15^\circ K$ , распад  $C_2H_2$  на  $H_2$  и  $C_{\text{конд}}$ ,  $\gamma=1,2$ ;  $\beta/d \ll 1$  и температуру детонации  $3400^\circ K$ . Выберем для расчета равновесного состава продуктов детонации и равновесных термодинамических характеристик диапазон температур  $3000-3200^\circ K$ . Результаты расчета равновесных характеристик смеси продуктов приведены в табл. 1.

Таблица 1

тальные давления										
$C_2H_4 \cdot 10^3$	$\sum_i m_i$	$\frac{m_S \kappa}{\sum_i m_i}$	$1 - \beta/\rho$	$M$	$H_{i,i}$ ккал моль	$\frac{1}{V}, cm^{-3}$	$H,$ ккал моль	$\alpha$	$\gamma_p$	$\gamma_s$
0,097	0,975	1,854	0,166	4,267	58100	$4,02 \cdot 10^{-5}$	58105	1,0007	0,184	1,25
0,95	0,986	1,834	0,167	4,258	56000	$4,00 \cdot 10^{-4}$	56044	1,007	0,187	1,25
8,55	0,941	1,889	0,180	4,961	54400	$3,77 \cdot 10^{-3}$	44820	1,066	0,196	1,23
0,34	1,043	1,635	0,215	5,256	68000	$3,77 \cdot 10^{-5}$	68005	1,0007	0,246	1,25
3,60	1,041	1,635	0,216	5,258	64250	$3,74 \cdot 10^{-4}$	64294	1,007	0,249	1,25
35,3	0,93	1,772	0,240	6,484	61800	$3,50 \cdot 10^{-3}$	62260	1,077	0,264	1,21

$m_{C_K} / \sum_i m_i$  — число молей С в конденсированной фазе на моль газообразных продуктов;

— определено для «замороженного» состава без учета конденсированной фазы; индекс « $i$ »

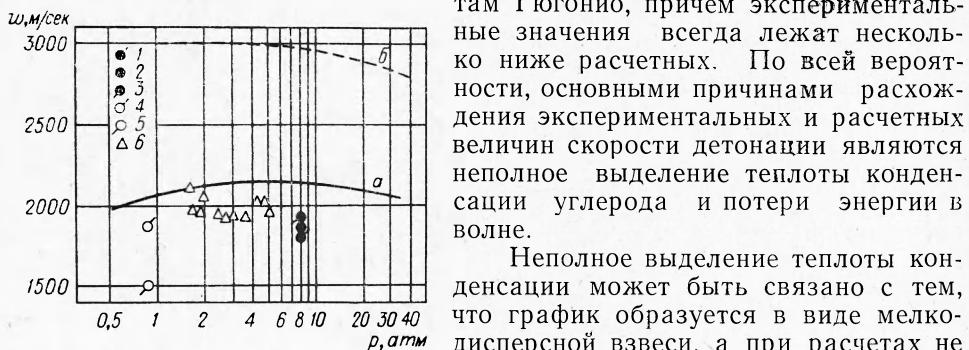
В табл. 2 представлены полученные в результате расчета параметры детонационных волн в ацетилене при различных начальных давлениях.

Таблица 2

$p, \text{ атм}$	$T^\circ\text{К}$		$p^\circ, \text{ атм}$		$V_0/V$		$D, \text{ м/сек}$		$w, \text{ м/сек}$	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
10	3109	3000	0,52	0,99	1,893	1,094	1980	3000	1078	2700
$10^2$	3172	3087	4,76	7,8	1,893	1,164	2160	2980	1113	2620
$10^3$	3215	3146	33,8	41,5	1,805	1,163	2050	2790	1090	2330

Причина. 1 — равновесное состояние; 2 — «замороженное» состояние.

Рассчитанные величины скоростей детонации сравниваются с измеренными значениями на рисунке. Как видно из графика, детонационные волны в ацетилене соответствуют полностью равновесным адиабатам Гюгонио, причем экспериментальные значения всегда лежат несколько ниже расчетных. По всей вероятности, основными причинами расхождения экспериментальных и расчетных величин скорости детонации являются неполное выделение теплоты конденсации углерода и потери энергии в волне.



Вычисленные (линии) и измеренные (точки) скорости детонации в ацетилене.

$a$  — равновесные значения скорости,  
 $b$  — «замороженные» значения скорости.  
Диаметр трубы, мм: 1—12,7 [10]; 2—25,4 [10]; 3— $\infty$  (экстраполировано) [10]; 4—76 [12]; 5—13 [12]; 6—100 [11].

может быть сдвинуто в сторону газовой фазы. Это приведет к увеличению среднего молекулярного веса газовой фазы и к уменьшению суммарного тепловыделения, т. е. к снижению скорости детонации.

Зона реакции в детонационных волнах в ацетилене, судя по результатам измерения критических диаметров распространения детонации и пламени и энергии зажигания [7—9], должна быть очень большой. Поэтому следует ожидать значительных потерь энергии из-за теплопроводности и за счет спиновых явлений из зоны реакции при довольно малых диаметрах труб, в которых проводились многие экспериментальные исследования по определению скорости детонации в ацетилене. Поскольку размер зоны реакции, по-видимому, определяется процессом конденсации углерода, в дополнение к обычному механизму теплопотерь из волны появляется новый, заключающийся в том, что частицы конденсированной фазы не успевают отдать энергию газа в пределах зоны реакции, или в том, что конденсация частично может происходить в волне разрежения. Поэтому обычно проводимая экстраполяция величин скорости детонации, измеренных в трубах малого диа-

метра, к бесконечному диаметру трубы может привести к заниженным результатам [10]. Действительно, опыты, проведенные в трубах большого диаметра [11], приводят к несколько большим значениям скорости детонации, чем экстраполяция измерений, выполненных в трубах малого диаметра.

В расчетах, приведенных в табл. 1 и 2, наибольшая ошибка была допущена при определении  $\gamma_p$ , так как в выражение для  $\gamma_p$  входят производные  $\left( \frac{\partial}{\partial \ln p} \right)_T$ , которые брались как отношения конечных разностей. Для повышения точности необходимо было бы уменьшить интервалы изменения давления и температуры. Хотя ошибка в определении  $\gamma_p$  и параметров детонационных волн не должна быть большой, она может несколько изменить разность между экспериментальными и вычисленными значениями скорости детонации.

Поступила в редакцию  
10/VII 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., «Мир», 1968.
2. F. J. Zeleznik, S. Gordon. AIAA J., 1962, **32**, 4.
3. К. Форимен, Х. Певни, Р. Макмиллан. Детонация и двухфазное течение. М., «Мир», 1966.
4. Г. Рудингер. Ракетная техника и космонавтика, 1965, 7.
5. Сб. «Термодинамические свойства индивидуальных веществ». М., Изд-во АН СССР, 1962.
6. R. E. Duff. Disc. Faraday Soc., 1956, **22**, 170.
7. С. М. Когарко, Б. А. Иванов. Докл. АН СССР, 1961, **140**, 165.
8. Б. А. Иванов, С. М. Когарко. ПМТФ, 1963, 3.
9. S. A. Miller, E. Reppe. Sympos. on chem. process hazards, 1960. Manchester, Inst. of Chem. Engrs., 1960, 87—94.
10. E. Reppe. Disc. Faraday Soc., 1956, **22**, 157.
11. С. М. Когарко, А. А. Бородулин и др. Химическая промышленность, 1962, № 7.
12. R. E. Duff, H. T. Knight, H. R. Wright. J. Chem. Phys. 1954, **22**, 9, 1618.

УДК 532.593

#### ВОЗБУЖДЕНИЕ НАТРИЯ В НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ ЗА УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин  
(Москва)

Многочисленные измерения температур возбуждения внутренних степеней свободы в пламенах показывают, что довольно часто эта температура существенно превышает равновесные значения [1, 2]. Спектроскопическими методами были обнаружены неравновесные распределения по вращательным, колебательным и электронным степеням свободы и во многих случаях установлено, в каких реакциях происходит наблюдавшее неравновесное возбуждение.

Особенно важно выяснить, каково распределение энергии среди продуктов экзотермических реакций для определения возможной роли