

УДАРНОЕ СЖАТИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ С ОБЩЕЙ ФОРМУЛОЙ C_5H_8

М. Ф. Гоголя, И. М. Воскобойников

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 117977 Москва

Приведены результаты экспериментального исследования жидких углеводородов, имеющих одинаковый элементный состав, но разные структуры молекул, начальные плотности и теплоты образования. Для 1,3-пентадиена, метилциклобутана, спиропентана и раствора бензола с гексаном и циклогексеном (который имеет такое же отношение C/H) определены температуры ударного сжатия, а для 1,3-пентадиена — и ударная адиабата. Полученные данные используются для уточнения выражений, по которым рассчитываются параметры состояния продуктов деструкции углеводородов за фронтом ударной волны.

Для понимания физико-химических аспектов поведения углеводородов при динамических нагрузках представляет интерес исследование соединений, имеющих одинаковый элементный состав, но разные структуры молекул, начальные плотности и теплоты образования. Этот интерес обусловлен тем, что углеводороды под действием высоких динамических давлений и температур претерпевают превращения за фронтом ударной волны. Конечные продукты превращения определяются элементным составом, а промежуточные могут зависеть и от исходной структуры молекулы. От исходной структуры молекулы также зависят давления начала и окончания превращения. Обычно эти давления находят из вида зависимости скорости ударной волны (D) от массовой скорости (u). Однако при небольшом изменении удельного объема в ходе превращения на зависимости $D(u)$ могут отсутствовать качественные особенности и для определения начала или завершения превращения необходима дополнительная информация о характеристиках состояния углеводородов при высоких давлениях. Для жидких углеводородов таким параметром может быть температура ударного сжатия (T_H). Определению влияния структуры молекул углеводородов с одинаковым элементным составом на температуры ударного сжатия и посвящена настоящая работа.

Для исследования были выбраны жидкие углеводороды: 1,3-пентадиен, метилциклобутан, спиропентан с одинаковой брутто-

формулой C_5H_8 , а также раствор бензола с гексаном и циклогексеном ($4C_6H_6 + 3C_6H_{14} + 3C_6H_{10} = 12C_5H_8$), который имеет такое же отношение C/H. Некоторые характеристики исследуемых жидкостей представлены в табл. 1. Теплоты образования (ΔH_{298}^0) индивидуальных углеводородов приведены по данным [1], а для раствора — по аддитивности компонентов.

Ударные волны в исследуемых веществах создавались двумя способами: ударом пластины, разгоняемой продуктами детонации заряда ВВ, по дну кюветы, в которой находилась жидкость, или детонацией заряда ВВ, контактирующего с кюветой. Заряды диаметром 40 мм и высотой 60 мм инициировали генератором плоского фронта. Кюветы, в которые помещали исследуемые жидкости, изготавливали из алюминиевого сплава. Массовые скорости в экране (u_{Al}) были определены в предварительных опытах с точностью $\approx 4\%$.

Температуру ударного фронта измеряли двухканальным оптическим пирометром в синей ($\lambda = 420$ нм) и красной ($\lambda = 720$ или 627 нм) областях спектра. При использовании осциллографов ОК-33 и С1-74 временное разрешение записи интенсивности излучения составляло 80 и 30 нс. Априорная ошибка измерения яркостных температур в диапазоне $1400 \div 3500$ К составляла $\approx 3,5\%$. Экспериментальные отклонения результатов при измерениях на разных длинах волн не превышали 70 К. То есть излучение фронта ударной волны в исследуемых жидкостях подобно излучению серого тела, а коэффициент испускания близок к единице. В общем случае температуры ударных фронтов могут отличаться от температу-

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 97-03-32000а, 00-03-32162а).

Таблица 1

Вещество	Структурная формула	Начальная плотность, г/см ³	$\Delta H f_{298}^0$, ккал/моль
1,3-пентадиен	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	0,683	11,56
Метиленциклобутан	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	0,740	22,43
Спиропентан	$\begin{array}{c} \text{H}_2=\text{C} \quad \triangle \quad \text{C} \quad \triangle \quad \text{C}=\text{H}_2 \\ \text{H}_2=\text{C} \quad \triangle \quad \text{C} \quad \triangle \quad \text{C}=\text{H}_2 \end{array}$	0,755	37,67
Раствор	—	0,783	-10,29 (расчет)

ры вещества за фронтом, но для 1,3-пентадиена они совпадают [2]. Для 1,3-пентадиена наряду с измерениями температуры проводилась регистрация давления (манганиновыми датчиками) и скоростей ударных волн (по длительности свечения ударных фронтов в слоях известной толщины). Результаты измерений приведены в табл. 2 и на рис. 1, 2.

Если бы 1,3-пентадиен не претерпевал превращений при ударном нагружении, то его ударную адиабату можно было бы описать обобщенной зависимостью [3]

$$D = c_0 + 2u - 0,1u^2/c_0,$$

где c_0 — скорость звука в начальном состоянии, расчет которой по правилу Rao [4] дает значение 1,1 км/с. Как видно из рис. 1, только нижняя экспериментальная точка лежит на

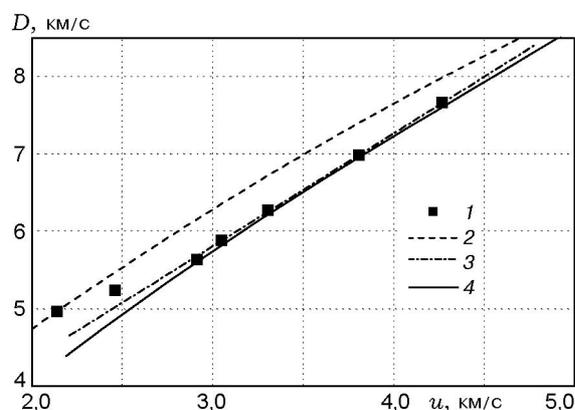


Рис. 1. Зависимости $D(u)$ для 1,3-пентадиена: 1 — эксперимент, 2 — расчет по обобщенной зависимости, 3 — линейная аппроксимация экспериментальных данных, 4 — расчет по схеме [5]

этой зависимости. При давлении $p \approx 7,3$ ГПа в 1,3-пентадиене начинается превращение, протекающее с уменьшением удельного объема. При $p > 11,2$ ГПа ($u > 2,9$ км/с) ударная адиабата 1,3-пентадиена может быть представлена в виде $D = a + bu$, где $a = 1,43$ км/с, а $b = 1,46$. Среднеквадратичное отклонение точек от этой зависимости составляет 0,035 км/с. Изменение наклона зависимости $D(u)$ 1,3-пентадиена при $p = 11,2$ ГПа не приводит к заметному разбросу точек в координатах $T_H - u_{Al}$ (см. рис. 2). Измеренные для 1,3-пентадиена, метиленциклобутана и спиропентана температуры хорошо описываются линейными зависимостями от массовой скорости в алюминиевом экране

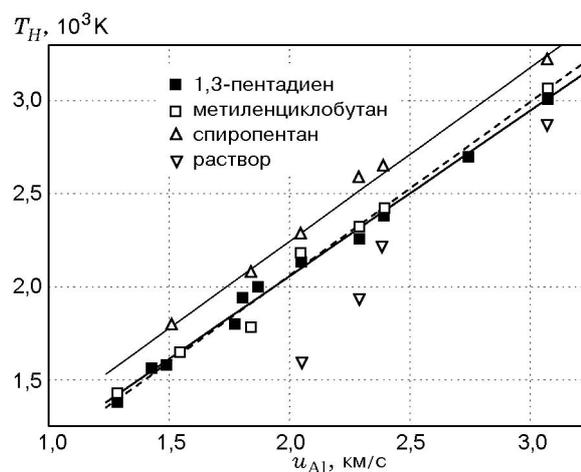


Рис. 2. Зависимость температуры при ударном нагружении от массовой скорости в алюминиевом экране для 1,3-пентадиена, метиленциклобутана, спиропентана и раствора: линии — обработка экспериментальных данных, штриховая — для метиленциклобутана

Таблица 2

u_{A1} , км/с	1,3-пентадиен				Метиленикклогутан				Спиропентан				Раствор			
	Эксперимент		Расчет		Эксперимент		Расчет		Эксперимент		Расчет		Эксперимент		Расчет*	
T_H , К	u , км/с	D , км/с	p , ГПа	T_H , К	p , ГПа	T_H , К	p , ГПа	T_H , К	p , ГПа	T_H , К	p , ГПа	T_H , К	p , ГПа	T_H , К	p , ГПа	
1,29	1400	2,15	4,97	7,3	1599	6,49	1425	1707	7,39	—	—	—	—	—	—	
1,43	1560	—	—	(8,4)	1682	7,74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1,49	1580	2,46	5,23	8,8	1720	8,33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1780	1995	10,03	—	—	—	
1,54	—	—	—	—	—	—	1650	1848	9,84	—	—	—	—	—	—	
1,78	1800	2,91	5,63	11,2	1914	11,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1,80	1930	—	—	(11,5)	1930	11,37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1,84	—	—	—	—	—	—	1790	2034	13,06	2060	2194	13,65	—	—	—	
1,87	2000	3,04	5,89	12,2	1981	12,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2,05	2140	3,3	6,27	14,1	2115	14,05	2180	2175	15,49	2270	2335	16,12	1600	1767 (1967)	15,79 (16,12)	
2,29	2270	—	—	(16,9)	2300	16,86	2320	2350	18,43	2580	2496	19,11	1950	1968 (2162)	18,93 (19,21)	
2,39	2390	3,81	6,98	18,2	2385	18,05	2440	2418	19,68	2640	2572	20,46	2220	2054 (2247)	20,27 (20,57)	
2,74	2700	4,27	7,65	22,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
3,07	3020	—	—	(27,4)	3008	27,12	3070	3043	29,43	3210	3139	30,25	2880	2672 (2850)	30,44 (30,71)	

Примечания. Для 1,3-пентадиена в скобках указаны давления, полученные интерполяцией экспериментальных данных.

*Для раствора приведено два варианта расчета — с $\Delta H_{298}^0 = -10,29$ ккал/моль и с $\Delta H_{298}^0 = 8,13$ ккал/моль (в скобках).

Таблица 3

Вещество	c , К	d , (К·с)/км	u_{Al} , км/с	Погрешность, К
1,3-пентадиен	277,6	889,6	1,29 ÷ 3,07	40
Метиленциклобутан	196,0	932,7	1,29 ÷ 3,07	65
Спиропентан	378,4	923,6	1,51 ÷ 3,07	44

($T_H = c + du_{Al}$). Значения коэффициентов приведены в табл. 3, где также указаны область применения и среднеквадратичные отклонения точек от аппроксимирующих зависимостей.

При одинаковом состоянии в алюминиевом экране температура ударного сжатия растет в ряду: раствор, 1,3-пентадиен, спиропентан, причем значения T_H для 1,3-пентадиена и метиленциклобутана практически совпадают. В таком же порядке увеличивается и теплота образования этих веществ. Самые низкие значения T_H наблюдаются для раствора в области $u_{Al} < 2,4$ км/с.

Температуру ударного сжатия 1,3-пентадиена также можно представить в виде линейной зависимости от давления: $T_H = T_0 + kp$. Во всей области измерения $T_H = 938 + 79p$ (± 73 К), а при разбиении на два участка $T_H = 700 + 99p$ (± 27 К) до $p = 11,5$ ГПа и $T_H = 1154 + 68p$ (± 21 К) при более высоких давлениях.

Была рассмотрена возможность расчета параметров ударного сжатия 1,3-пентадиена с использованием уравнения состояния Ми — Грюнайзена в предположении, что продуктами превращения являются углерод в алмазной фазе и водород в конденсированной молекулярной фазе [5]. Ударная адиабата конечных продуктов имеет вид

$$p_H = \left[p_x(V) + \frac{\gamma}{V} \int_{V_0}^V p_x(V) dV \right] / \left[1 - \frac{\gamma}{2V} (V_0 - V) \right],$$

где $p_x(V)$ — холодная составляющая давления, γ — коэффициент Грюнайзена, V_0 и V — начальный и конечный удельные объемы.

Для определения значений V и γ использовались следующие выражения [5]:

$$V(p_x) = xV^C(p_x) + (1-x)V^H(p_x),$$

$$\frac{V}{\gamma} \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_V = x \left(\frac{V}{\gamma} \right)^C + (1-x) \left(\frac{V}{\gamma} \right)^H = \text{const},$$

где x — массовая доля углерода в молекуле, E — внутренняя энергия, индексы С и Н относятся соответственно к углероду и водороду.

Начальные удельные объемы продуктов разложения (V_0) и 1,3-пентадиена (V_{01}) отличаются, поэтому ударная адиабата p_{H1} , выходящая из V_{01} , имеет вид

$$p_{H1} = \left[p_H \left[1 - \frac{\gamma}{2} \left(\frac{V_0}{V} - 1 \right) \right] + \frac{\gamma}{V} (E_{01} - E_0) \right] / \left[1 - \frac{\gamma}{2} \left(\frac{V_{01}}{V} - 1 \right) \right], \quad (1)$$

где ($E_{01} - E_0$) — разница внутренних энергий двух начальных состояний, которая в расчетах не учитывалась.

Результаты расчета зависимости скорости ударной волны от массовой скорости для 1,3-пентадиена приведены на рис. 1 (кривая 4). Наблюдается хорошее согласие расчета с экспериментальными данными при $u > 2,9$ км/с.

Ударные адиабаты соединений с такой же, как у 1,3-пентадиена, брутто-формулой, но другими начальными удельными объемами (V_{0i}) и внутренними энергиями (E_{0i}) рассчитывались следующим образом. По аналогии с (1)

$$p_{Hi} \left[1 - \frac{\gamma}{2} \left(\frac{V_{0i}}{V} - 1 \right) \right] = p_H \left[1 - \frac{\gamma}{2} \left(\frac{V_{0i}}{V} - 1 \right) \right] + \frac{\gamma}{V} (E_{0i} - E_0). \quad (2)$$

Вычитая из этого выражения (1) и учитывая, что значения p_H одинаковы, получаем

$$p_{Hi} = \left[p_{H1} \left[1 - \frac{\gamma}{2} \left(\frac{V_{01}}{V} - 1 \right) \right] + \frac{\gamma}{V} (E_{0i} - E_{01}) \right] / \left[1 - \frac{\gamma}{2} \left(\frac{V_{0i}}{V} - 1 \right) \right], \quad (3)$$

где ($E_{0i} - E_{01}$) — разница внутренних энергий начальных состояний, равная разнице энтальпий образования рассматриваемого вещества и 1,3-пентадиена. Достоверность получаемых

по выражению (3) результатов для метилциклобутана, спиропентана и раствора можно проверить, используя измеренные значения температур ударного сжатия в зависимости от массовой скорости в экране. Для этого необходимо провести расчеты температур ударного сжатия и ударных адиабат, а затем рассчитать зависимости $T_H(u_{A1})$. В общем случае для расчета температуры нужно знать зависимость удельной теплоемкости c_v от температуры. Эта зависимость одинакова для рассматриваемых углеводородов, имеющих один и тот же состав продуктов превращения. Выражение для теплоемкости в рамках модели уравнения состояния Ми — Грюнайзена имеет вид [6]

$$c_v = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_H + p \right] / \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_H + \frac{\gamma}{V} T_H \right],$$

где параметры (давление, удельный объем, внутренняя энергия и температура) определяются на ударной адиабате. Используя результаты измерения динамической сжимаемости и температуры 1,3-пентадиена в области, где превращение уже закончилось, имеем

$$c_v = \frac{1}{2} \left[p - \frac{a(a + 2bu)(V_{01} - V)}{(V_{01} - b(V_{01} - V))^2} \right] / \left[\frac{\gamma}{V} T_H - \frac{a(a + 2bu)k}{(V_{01} - b(V_{01} - V))^2} \right], \quad (4)$$

где a и b — коэффициенты ударной адиабаты, k — наклон зависимости $T_H(p)$. Получаемые по выражению (4) значения c_v существенно зависят от выбранного значения γ/V . Если исходить из предположения, что в процессе превращения образуются углерод в фазе алмаза и молекулярный водород, то логично это отношение брать таким же, как и при расчете ударной адиабаты ($\gamma/V = 1,54$ г/см³). Однако в этом случае реализуется ситуация, когда значение c_v падает с увеличением температуры (рис. 3, кривая 2). Такая же тенденция изменения теплоемкости наблюдается и в том случае, если значение коэффициента Грюнайзена оценивается из вида экспериментальной ударной адиабаты [7] ($\gamma = 2b - 1 = 1,92$), а в качестве удельного объема берется начальное значение для смеси алмаза с водородом: $V_0 = 0,7840$ см³/г (кривая 1 на рис. 3). Более реальные тенденции изменения c_v реализуются только при $\gamma/V < 1$ (кривые 3, 5, 6 на рис. 3). Все это указывает на то, что интерполяция линейными зависимостями исходных экспериментальных данных по скоростям ударных волн

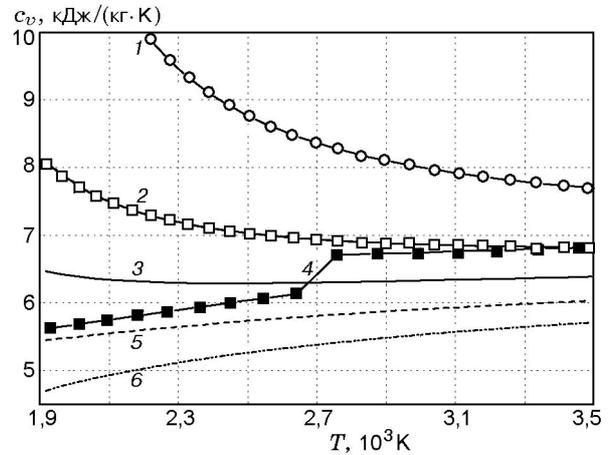


Рис. 3. Зависимость теплоемкости продуктов превращения 1,3-пентадиена от температуры: расчет по уравнению (4) — γ/V , г/см³: 2,45 (1), 1,54 (2), 1 (3), 0,5 (5), 0 (6), кривая 4 получена с использованием выражения (5)

и температурам не гарантирует получения достоверной информации о теплоемкости продуктов превращения.

Согласие рассчитанных и экспериментальных значений скоростей ударных волн для 1,3-пентадиена и наличие экспериментальных значений T_H дают основание для анализа еще одного подхода для оценки c_v . В рамках уравнения состояния Ми — Грюнайзена

$$p_{H1}(V, T) - p_x(V) = \frac{\gamma}{V} [E_{H1}(V, T) - E_x(V)] = \frac{\gamma}{V} \int_0^T c_v dT$$

или

$$\begin{aligned} [p_{H1}(V, T) - p_x(V)] \frac{V}{\gamma} &= E_{H1}(T) = \int_0^T c_v dT = \\ &= \int_0^{T_{i-1}} c_v dT + \int_{T_{i-1}}^{T_i} c_v dT = \\ &= \int_0^{T_{i-1}} c_v dT + \bar{c}_v (T_i - T_{i-1}). \quad (5) \end{aligned}$$

Из последнего выражения находилось среднее значение c_v в диапазоне температур $T_{i-1} \div T_i$. При шаге 0,5 ГПа по зависимости $p_x(V)$ изменение температуры ≈ 100 К. Результаты такой

оценки c_v в диапазоне температур $1900 \div 3500$ К представлены на рис. 3 (кривая 4). Значение c_v растет с увеличением температуры, однако в районе $T \approx 2700$ К наблюдается ступенчатый переход на более высокий уровень значений. Это обусловлено разными видами уравнений, описывающих изменения холодной составляющей давления молекулярного водорода при давлениях меньше и больше 9 ГПа [5]. Следовательно, вид уравнений, используемых для описания компонентов продуктов, влияет на оценку величины c_v .

Таким образом, даже при достаточно полном наборе экспериментальных данных по характеристикам ударного сжатия вещества сохраняется неопределенность относительно значений удельной теплоемкости. Несмотря на это температуры ударного сжатия других соединений C_5H_8 можно рассчитать. Для этого, используя экспериментальные значения температур 1,3-пентадиена при $T > 1800$ К, найдем зависимость тепловой составляющей энергии от температуры:

$$E_{H1}(T) = \int_0^T c_v dT = [p_{H1}(V, T) - p_x(V)] \frac{V}{\gamma} = 0,472T^2 + 3,832T - 5,027.$$

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от этой зависимости составляет 27 К. Данное выражение справедливо и для других соединений с одинаковой брутто-формулой. Поэтому, используя выражение (3) для расчета ударных адиабат, можно получить значения $E_{H_i}(T)$ для любого вещества, а по приведенной зависимости найти значения температуры. Указанная процедура расчета правомерна в рамках сделанных предположений об одинаковых продуктах превращения и, как следствие этого, в рамках одинаковых значений холодных составляющих давления и энергии при равных удельных объемах.

Рассчитанные и экспериментальные значения температур ударного сжатия в зависимости от состояния в экране представлены на рис. 4, а зависимости $p(V)$ — на рис. 5. Экспериментальные значения температур ударного сжатия метиленициклобутана при $p > 15$ ГПа и спиропентана при $p > 16$ ГПа хорошо согласуются с рассчитанными значениями. Указанные давления определяют нижние границы

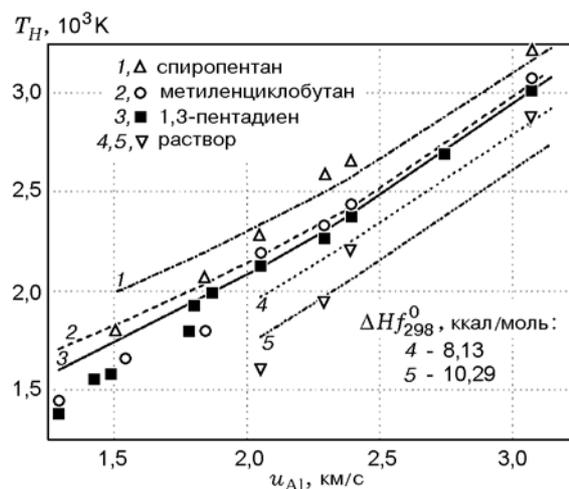


Рис. 4. Сравнение экспериментальных (точки) и рассчитанных (линии) значений T_H

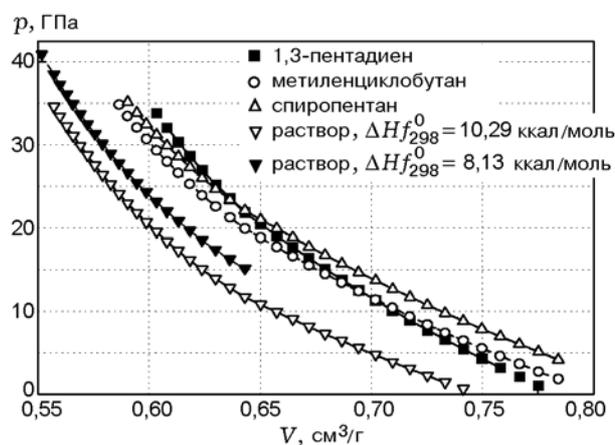


Рис. 5. Рассчитанные ударные адиабаты 1,3-пентадиена, метиленициклобутана, спиропентана и раствора

использования приведенной схемы расчета параметров ударного сжатия. Иная ситуация наблюдается для раствора. Рассчитанные значения температур раствора при $u_{A1} > 2,29$ км/с ($p > 19$ ГПа) лежат примерно на 200 К ниже экспериментальных. Формальное согласие удается получить при $\Delta H_{f_{298}}^0 = 8,13$ ккал/моль. Сопоставление рассчитанных значений показывает, что изменение величины энтальпии образования существенно влияет на температуру и ход ударной адиабаты в координатах $p - V$, но практически не влияет на ее вид в координатах $p - u$ (см. табл. 2).

Таким образом, в работе приведены новые экспериментальные данные по температуре ударного сжатия углеводородов с брутто-

формулой C_5H_8 . Полученные результаты использованы для уточнения выражений, предложенных в [5] для расчета параметров ударного сжатия (включая и температуру) индивидуальных углеводородов в случае их деструкции за фронтом волны. Указанная схема может быть использована и для других углеводородов с одинаковой брутто-формулой, если для одного из них известны ударная адиабата и температура ударного сжатия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
2. Воскобойников И. М., Толстов И. К. Свечение ударно-сжатых бензола и 1,3-пентадиена // Хим. физика. 1993. Т. 12, № 9. С. 1288–1293.
3. Афанасенков А. Н., Богомолов В. М., Воскобойников И. М. Обобщенная ударная адиабата конденсированных веществ // ПМТФ. 1969. № 4. С. 137–141.
4. Rao R. Velocity of sound in liquids and chemical constitution // J. Chem. Phys. 1941. V. 9, N 9. P. 682.
5. Ree F. H. Systematics of high-pressure and high-temperature behavior of hydrocarbons // J. Chem. Phys. 1979. V. 70, N 2. P. 974–983.
6. Keeler R. N., Royce E. B. Shock waves in condensed matter // Physics of High Energy Density / P. Caldirola and H. Knoepfel (Eds). New York; London: Academic Press, 1971. P. 88–93.
7. McQueen R. G., Marsh S. P., Tayler J. W. et al. Equation of states for solids based on shock wave data // High-Velocity Impact Phenomena / R. Kinslow (Ed.). New York; London: Academic Press, 1970. P. 515–568.

Поступила в редакцию 17/IV 2000 г.