

ОБОБЩЕННАЯ УДАРНАЯ АДИАБАТА
ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

И. М. Воскобойников, А. Н. Афанасенков, В. М. Богомолов
(Москва)

Решение целого ряда научных и технических задач физики высоких давлений требует знания ударных адиабат различных органических веществ, определение которых сопряжено с проведением довольно трудоемкого эксперимента. Число изученных веществ, как и число работ, посвященных этому вопросу, крайне ограничено, поэтому заманчивым является предсказание хода ударной адиабаты еще неисследованного соединения с некоторой приемлемой точностью, при использовании возможно меньшего числа параметров начального состояния.

ПОСТРОЕНИЕ ОБОБЩЕННОЙ УДАРНОЙ АДИАБАТЫ
ГОМОГЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

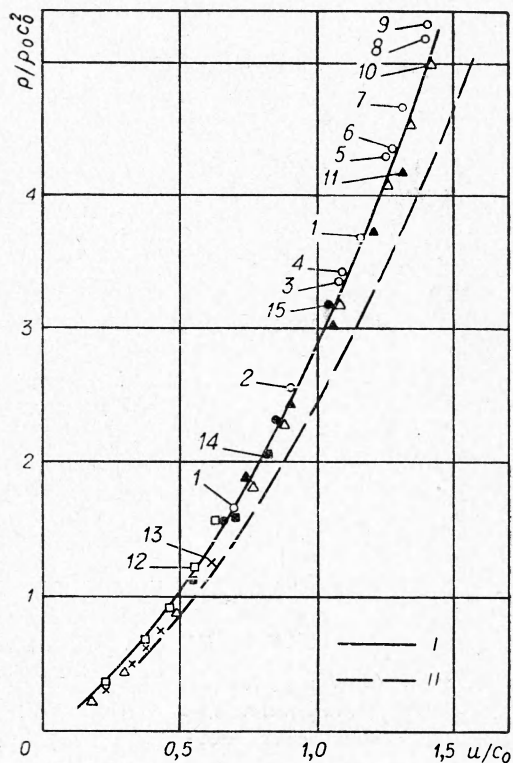
В такой постановке задачи весьма перспективным является прием, опробованный для минералов и металлов [1]. Было показано, что ударные адиабаты указанных веществ в безразмерных координатах — $p = \frac{p}{\rho_0 C_0^2}$, $u = \frac{u}{C_0}$,

где p и u — давление и массовая скорость в ударной волне, ρ_0 и C_0 — начальная плотность и скорость звука, описываются единой кривой.

На рис. 1 нанесены экспериментальные данные по ударной

Рис. 1. Зависимость p (u) для жидкостей, рассчитанная по (1а) (I) и для твердых веществ [1] (II). Значения начальной скорости звука (C_0) для всех веществ приведены в табл. 2 и 4. Для нитроглицерина и ТНТ(ж) C_0 рассчитывалась по правилу Рао, для ТНТ (лит) и гексогена — по изотермической сжимаемости; для остальных веществ использовались экспериментальные C_0 [6].

1 — глицерин; 2 — м-нитротолуол; 3 — толуол; 4 — бензол; 5 — этиловый спирт; 6 — ацетон; 7 — метиловый спирт; 8 — гексан; 9 — четыреххлористый углерод; 10 — вода (все из [2]); 11 — нитрометан; 12 — тротил (ТНТ) литой; 13 — гексоген (все из [3]); 14 — нитроглицерин [4]; 15 — ТНТ жидкий [5].



сжимаемости ряда органических жидкостей и твердых веществ. Все точки можно осреднить одной кривой (сплошная линия), аналитическое выражение которой имеет вид

$$p = \mu(1,2 + 1,7 \mu) \quad (1a)$$

или

$$D = 1,2 C_0 + 1,7 u \quad (1б)$$

при $\mu > 0,2$.

Зависимость (1) будем называть обобщенной ударной адиабатой органических жидкостей.

Обобщенная ударная адиабата может быть использована для построения $p(u)$ -диаграмм органических жидкостей и, по-видимому, монокристаллов, когда известна скорость звука C_0 . На рис. 2 представ-

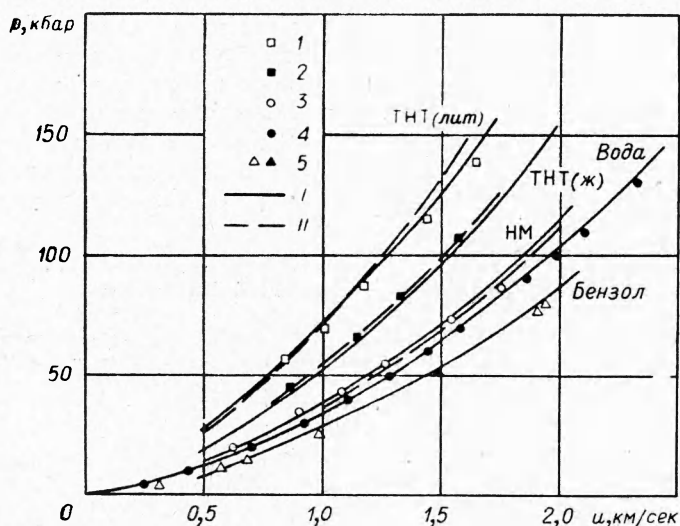


Рис. 2. Ударные адиабаты в координатах p, u .

I — расчет по (1б); II — эксперимент. (нитрометан) [7], TNT (ж) [7], TNT (лит.) [8].
Экспериментальные точки взяты из работ: 1 — [3]; 2 — [5]; 3 — [3]; 4 — [2]; 5 — [2, 17].

лены рассчитанные с помощью (1б) кривые $p(u)$ для некоторых органических соединений и опытные данные. Как видим, имеется хорошее согласие результатов расчета с экспериментом; расхождение по давлению не превышает 5% при $p < 150$ кбар.

Таким образом, когда для целей исследования достаточно знания ударной адиабаты с точностью 5—10%, то для малоизученных веществ искомые адиабаты могут быть построены из обобщенной с привлечением либо экспериментальных, либо рассчитанных значений начальной скорости звука C_0 (см. ниже).

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ НА УДАРНОМ ФРОНТЕ И ПОСТРОЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ГОМОГЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Для полного описания состояния вещества на ударном фронте необходимо установить связь между температурой и давлением, которая определяется через уравнение состояния. Функцию состояния органи-

ческих веществ, согласно модели молекулярного кристалла, запишем в виде

$$\ln K(T) = \frac{N\chi}{kT} - 9N \frac{T^3}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx + N \ln j(T), \quad (2)$$

где χ и θ_D — наименьшая возможная энергия и дебаевская температура межмолекулярного взаимодействия; $j(T)$ — вклад внутримолекулярных степеней свободы. В предположении, что внутримолекулярные частоты в процессе ударного сжатия не изменяются и с учетом низких значений дебаевских температур межмолекулярного взаимодействия (оценка θ_D из температур плавления дает около 100°K), из (2) получим уравнение состояния и выражение для внутренней энергии.

$$p = \frac{\partial \chi}{M dv} + 3R \frac{\Gamma T}{Mv}, \quad (3)$$

$$E = -N\chi + 3RT + RT \sum_{i=4}^n \frac{\theta_i}{T} (e^{\theta_i/T} - 1)^{-1} = -N\chi + \int_{T_0}^T C_v dT, \quad (4)$$

где θ_i — характеристическая температура внутримолекулярных колебаний; Γ — коэффициент Грюнайзена; M — молекулярный вес; v — удельный объем.

При расчете теплоемкости C_v можно пользоваться формулой

$$C_v = R \left(3 + \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^{(1)} + \frac{3a - 6 - n}{n} \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^{(2)} \right), \quad (5)$$

где $\varepsilon_i^{(1)}$, $\varepsilon_i^{(2)}$ — эйнштейновские функции, характеризующие вклады отдельных химических связей; a — число атомов в молекуле; n — число химических связей [9]. Значения $\varepsilon_i^{(1)}$ и $\varepsilon_i^{(2)}$ для некоторых связей приведены в табл. 1. Теплоемкость может быть найдена и по более

Таблица 1

Связь	T, °K									
	300		500		700		900		1100	
	$\varepsilon^{(1)}$	$\varepsilon^{(2)}$	$\varepsilon^{(1)}$	$\varepsilon^{(2)}$	$\varepsilon^{(1)}$	$\varepsilon^{(2)}$	$\varepsilon^{(1)}$	$\varepsilon^{(2)}$	$\varepsilon^{(1)}$	$\varepsilon^{(2)}$
C—H	0,000	0,171	0,013	0,496	0,080	0,690	0,193	0,790	0,322	0,856
C—N	0,193	0,690	0,528	0,870	0,712	0,930	0,811	0,958	0,870	0,972
C—O	0,180	0,140	0,518	0,450	0,700	0,655	0,801	0,770	0,862	0,840
N—N	0,193	0,260	0,528	0,590	0,712	0,758	0,811	0,848	0,870	0,890
N—O	0,085	0,460	0,370	0,747	0,586	0,860	0,712	0,910	0,800	0,940
C—C	0,250	0,475	0,583	0,753	0,753	0,862	0,840	0,915	0,885	0,942
(алифатика)										
C—C	0,040	0,520	0,259	0,784	0,475	0,884	0,632	0,927	0,734	0,950
(ароматика)										
N=O	0,040	0,475	0,270	0,750	0,490	0,862	0,644	0,915	0,740	0,942
C=O	0,000	0,070	0,000	0,327	0,040	0,548	0,117	0,689	0,220	0,779
C=C	0,110	0,250	0,400	0,580	0,610	0,750	0,740	0,840	—	—
C—F	0,170	0,110	0,500	0,400	0,690	0,610	0,790	0,740	—	—

общему выражению, следующему из функции состояния, если известны молекулярные спектры исследуемых соединений.

Температура на ударном фронте находится при совместном решении уравнения сохранения энергии

$$0,5 u^2 - \int_{v_0}^v p_{из} dv = \int_{T_0}^T C_v dT \quad (6)$$

и уравнения изотермы

$$p - p_{из} = 3R \frac{\Gamma}{Mv} (T - T_0), \quad (7)$$

где $p_{из}$ — давление изотермического сжатия.

Решение осуществляется следующим образом. Из уравнения (6) при некотором v находится значение температуры T_1 в нулевом приближении ($p = p_{из}$). По найденному T_1 из уравнения (7) определяется $p_{из}$, которое затем подставляется в уравнение (6) для получения окончательного значения температуры. Дальнейшее уточнение, как правило, излишне, поскольку оно дает поправки меньшие, чем погрешность, вносимая неопределенностью начальных данных.

В процессе расчета одновременно с температурой получается изотерма вещества, причем во многих случаях $p - p_{из} < 20$ кбар при $p \leq 200$ кбар, когда Γ считается постоянным и равным Γ_0 . Если Γ уменьшается при увеличении степени сжатия, как это предсказывает теория, то разница между ходом изотермы и ударной адиабаты $p - p_{из} = \frac{3R\Gamma}{Mv} (T - T_0)$ будет уменьшаться, а следовательно, будет

меньше и поправка к значению температуры T_1 , полученному при $p = p_{из}$ и независимому от Γ .

Рассчитанные зависимости $T(P)$ на ударном фронте и изотермы некоторых органических соединений и воды приведены на рис. 3 и 4 соответственно.

Отметим в заключение, что расчет можно существенно упростить, если учесть, что уравнение для прироста тепловой части внутренней энергии ΔE_T в нулевом приближении при использовании обобщенной ударной адиабаты имеет одинаковый вид для всех органических жидкостей (различие будет лишь в C_0). На рис. 5 даны

графики зависимостей $\Delta E_T = 0,5 u^2 - \int_{v_0}^v p dv$

и $Du = p/\rho_0$ как функции u при различных значениях $1,2 C_0$.

Предложенная выше методика расчета позволяет определить параметры состояния органической жидкости p, v, T на ударном фронте, если известны ее структурная химическая формула, плотность и скорость звука (коэффициент термического расширения $\alpha_T = \rho_0 \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$,

необходимый при оценке $\Gamma_0 = \frac{\alpha_T C_0^2 M}{3R}$ в этом случае может быть

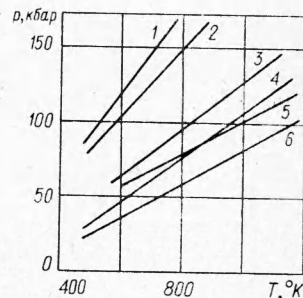


Рис. 3. Рассчитанные зависимости $T(P)$ для гексогена (1), ТНТ (крист.) (2), ТНТ (ж) (3), толуола (4), воды (5) и метилового спирта (6).

принят равным 10^{-3} л/г рад), причем величина C_0 может также рассчитываться с приемлемой точностью из первых двух факторов.

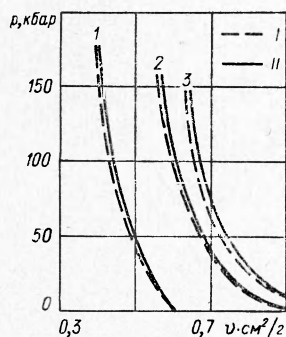


Рис. 4. Рассчитанные изотермы при $T=20^\circ$ (I) и ударные адиабаты (II) воды (2), толуола (3) и ТНТ (кр.) (1) в координатах p, v .

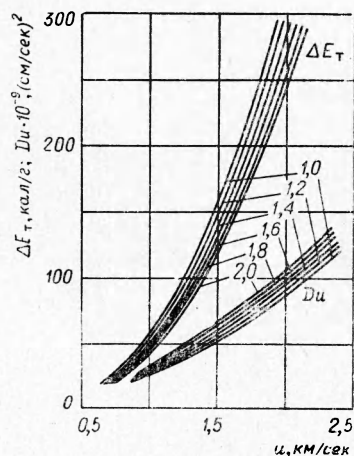


Рис. 5. График зависимостей ΔE_T и Du от u при разных значениях произведения $1.2 \cdot C_0$.

ПРИМЕРНЫЙ ХОД УДАРНОЙ АДИАБАТЫ ПОРИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Используя уравнение состояния молекулярного кристалла и выводы, полученные в предыдущем параграфе, можно предвидеть ход ударной адиабаты жидкости, содержащей воздушные пузырьки, или порошка. В процессе сжатия пористого вещества пузырьки схлопываются, воздух в них разогревается до очень высоких температур, а затем охлаждается, нагревая остальное вещество и еще больше сжимаясь.

В порошках средней дисперсности на долю воздуха приходится 30—40% объема. При давлениях выше 10 кбар в случае выравнивания температуры по сечению образца объем, занимаемый воздухом в сжатом веществе, будет по крайней мере на два порядка меньше, чем первоначальный. В первом приближении им можно пренебречь.

Количество тепла, переданное воздухом основному веществу, при температуре сжатого воздуха около 10^6 °К можно оценить в 100 кал на 1 г вещества. Такого количества энергии достаточно для разогрева, например, толуола с 800 до 950° К, чему при неизменном объеме $v=0,7 \text{ см}^3/\text{г}$ будет соответствовать увеличение давления $\Delta p = \frac{3R\Gamma}{Mv} \Delta T$.

Иными словами, для того чтобы сжать толуол, содержащий пузырьки воздуха, занимающие 40% начального объема, до удельного объема $v=0,7 \text{ см}^3/\text{г}$, требуется давление на 4 кбар больше, чем для сжатия до того же v сплошного толуола ($p=75 \text{ кбар}$). При проведении грубых оценок этой разницей можно пренебречь.

Равному v в ударной волне пористого и сплошного вещества будут отвечать существенно различные массовые скорости u : в сплошном веществе —

$$u^2 = p(v_0 - v), \quad (8)$$

в пористом веществе —

$$u_*^2 = p_* (v_{0*} - v_*) \quad (9)$$

и

$$p_* = p + \frac{3R \Gamma}{Mv} \Delta T.$$

Так как

$$\frac{1}{\rho_{0*}} = v_{0*} = (1 - \alpha) v_0 + \alpha v_{0\text{возд}} \approx \frac{1}{\rho_0} + \alpha v_{0\text{возд}},$$

$$v_* = (1 - \alpha) v + \alpha v_{\text{возд}} \approx v$$

(α — весовая доля воздуха в порошке, $\alpha \ll 1$),
то

$$\left(\frac{u_*}{u}\right)^2 = \frac{p + \frac{3R \Gamma}{Mv} \Delta T}{p} \left(1 + \frac{\alpha v_{0\text{возд}}}{v_0 - v}\right) \approx$$

$$\approx 1 + \frac{p}{u^2} \left(\frac{1}{\rho_{0*}} - \frac{1}{\rho_0}\right). \quad (10)$$

Для крупнодисперсных порошков при проведении испытаний с образцами малого диаметра и недостаточно большими длинами ударных волн возможно такое положение, когда давление будет успевать выравниваться по сечению образца, а температура нет. В этом случае конечный удельный объем порошка будет равен сумме удельных объемов сжатых сплошного вещества и воздуха, помноженных на их весовые доли:

$$v_* = (1 - \alpha) v + \alpha v_{\text{возд}} \approx v + \alpha \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} v_{c\text{возд}},$$

где $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ воздуха. Отношение квадратов массовых скоростей в пористом и сплошном веществах при одинаковом давлении равно

$$\left(\frac{u_*}{u}\right)^2 = 1 + \frac{2}{\gamma + 1} \frac{p}{u^2} \left(\frac{1}{\rho_{0*}} - \frac{1}{\rho_0}\right). \quad (11)$$

В расчетах будем использовать следующие значения γ : в начальном состоянии $\gamma = 7/5$, при $T \sim 10^3 - 10^4$ °К $\gamma = 9/7$, а при $T = 10^6$ °К, когда воздух можно рассматривать как плазму, $\gamma \approx 5/3$.

На рис. 6 построены рассчитанные ударные адиабаты сплошного и пористого толуола с $\alpha v_{0\text{возд}} = 0,35 \text{ см}^3/\text{г}$. Поскольку в литературе отсутствуют данные об ударном сжатии пористых органических веществ, а аналогичное рассмотрение может быть выполнено и для неорганических веществ, то на том же рис. 6 даны ударные адиабаты кристаллического и пористого CsJ с $\alpha v_{0\text{возд}} = 0,18 \text{ см}^3/\text{г}$. Результаты расчета представлены штрих-пунктирными линиями, когда температура и давление выравниваются по сечению за ударным фронтом (по (10)), и штриховыми линиями, когда выравнивается только давление (по (11)). Уравнение состояния кристалла соли записывалось в соответствии с моделью атомарного кристалла [9] в виде $p = p_x + \frac{3R \Gamma T}{A \cdot v}$, где \bar{A} —

средний атомный вес; температура воздуха на начальном этапе сжатия пузырей оценивалась в 10^6 К при $p > 100$ кбар ($\gamma = 5/3$). При расчете не учитывался разогрев вещества в процессе его вязкого течения при схлопывании пузырей, а также неоднократное сжатие воздуха. Несмотря на сделанные упрощающие предположения, наблюдается вполне удовлетворительное согласие рассчитанной и экспериментальной ударных адиабат пористого CsJ на $p(u)$ -диаграмме, которой обычно пользуются при определении интенсивности ударной волны, входящей из какой-нибудь известной среды в исследуемую.

Скорость звука в органических жидкостях при нормальных условиях. Скорость звука определяется соотношением $C^2 = -v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s$ и может быть вычислена при задании уравнения состояния вещества. Степень совпадения результатов расчета с экспериментальными данными зависит от правильности выбора вида уравнения состояния и входящих в него констант, причем значения последних не всегда удается достаточно хорошо предвидеть. Поэтому особое внимание было обращено на ряд эмпирических зависимостей, которые с привлечением минимального числа данных позволяют рассчитывать скорость звука пока неисследованных веществ. Рассмотрим некоторые из них.

Цянь Сюэ-сень [9] рекомендует для расчета скорости звука нормальных жидкостей формулу

$$C_0^2 = \frac{R T_k}{M} \left(101,6 - 82,4 \frac{T_0}{T_k} \right) \frac{C_{\sigma} + 9,6}{C_{\tau}}, \quad (I)$$

где T_k — температура кипения. Для вновь синтезированных жидкостей температура кипения определяется; теплоемкость может быть рассчитана по (5), но заранее неизвестно, является ли данная жидкость нормальной или ассоциированной.

Шаафс [12] предложил формулу, связывающую скорость звука с химическим строением, молекулярным весом и плотностью жидкости

$$C_0 = 4450 \left(\rho_0 \frac{B}{M} - \frac{1}{1 + B\beta} \right), \quad (II)$$

где $B = \sum_i z_i A_i$; $\beta = \sum_i z_i a_i$; z_i — число химических связей данного вида; A_i и a_i — вклады этих связей, определяемые из таблиц.

Широкое применение получила формула Рао [13]:

$$C_0^{1/3} \frac{M}{\rho_0} = \sum_i z_i B_i, \quad (III)$$

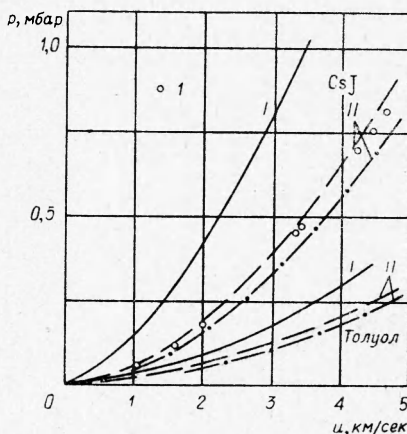


Рис. 6. I — ударные адиабаты CsJ [10] и толуола при нормальной плотности (4,51 и 0,876 г/см³ соответственно); II — рассчитанные ударные адиабаты пористого CsJ ($\rho_0 = 2,51$ г/см³) и толуола, содержащего воздушные пузырьки ($\rho_0 = 0,573$ г/см³). I — эксперимент [10].

Таблица 2

Вещество	Начальная скорость звука C_0 , м/сек				Вещество	Начальная скорость звука C_0 , м/сек			
	по Цинь Сюз-сено	по Шаффу	по Рао	эксперимент ($T=20^\circ$) [6]		по Цинь Сюз-сено	по Шаффу	по Рао	эксперимент ($T=20^\circ$) [6]
Ацетон	1640	1192	1143	1192	Тетранитрометан	950	1472	1038	1039
Бензол	1176	1326	1326	1326	Четыреххлористый углерод	1098	973	933	938
Вода	3600	1462	1350	1483	Этиловый спирт	—	1229	1167	1180
Гексан	1160	1093	1091	1083	м-Нитротолуол	—	1478	1560	1489
Глицерин	2160	1842	1842	1923	Нитроглицерин	—	—	1740	—
Метилловый спирт	2300	1202	1112	1123	Тротил (ж)	—	—	1550	—
Нитрометан	1750	1241	1328	1346					
Толуол	—	1330	1330	1328					

где z_i — число химических связей данного вида; B_i — инкременты этих связей. Рассчитанные скорости звука ряда органических жидкостей по этим зависимостям даны в табл. 2. Из сравнения приведенных

Таблица 3

Связь	Величина инкремента	Связь	Величина инкремента
C—H	95,20	C—Cl	230,0
C—C	4,25	C—Br	232,4
C—O	34,50	C—F	113,0
C—O (эфир)	44,50	N—H	90,7
C=C	129,00	C—NO ₂	302,5*
C=O	186,00	O—NO ₂	360,0*
C—N	20,70	N—NO ₂	330,0*
O—H	99,00	C—C (аромат.)	67,2*

* Эти значения рекомендуются авторами.

В табл. 4 помещены рассчитанные по формуле Рао скорости звука кристаллических органических веществ. Там же даны значения C_0 , найденные из хода экспериментальных ударных адиабат (в предположении справедливости обобщенной ударной адиабаты) и из данных по изотермической сжимаемости этих веществ ($C_0 = \sqrt{\frac{C_p}{C_v \rho_0 \beta_{из}}}$). Значения $\beta_{из}$ определены из результатов работы [16]. Как видно, все полученные значения C_0 близки между собой.

в ней данных можно сделать вывод, что расчет по формуле Рао дает наиболее близкие к экспериментальным значения скорости звука.

В табл. 3 приведены значения инкрементов связей B_i , взятые из работ [14, 15].

В заключение отметим, что, поскольку при решении гидродинамических задач твердое тело описывается лишь переменными p , v , T (как и жидкость), а не тензорами напряжений и деформаций, его нужно характеризовать некоторой объемной скоростью звука, формулы для расчета которой остаются теми же, что и в случае жидкости.

Таблица 4

Вещество	Начальная скорость звука C_0 , м/сек		
	по Рао	по экспериментальной адиабате	по изотермической сжимаемости
Тротил ($\rho_0=1,63$ г/см ³)	2160	2150	2200
Гексоген ($\rho_0=1,8$ г/см ³)	2620	2310	2650
ТЭН ($\rho_0=1,77$ г/см ³)	2420	—	2320

ВЫВОДЫ

1. Построена обобщенная ударная адиабата для органических жидкостей и дано ее аналитическое представление в виде $p = \mu(1,2 + 1,7\mu)$ или $D = 1,2 C_0 + 1,7\mu$.

2. Дан метод расчета температур на ударном фронте и изотермы органических жидкостей в случае использования уравнения состояния молекулярного кристалла.

3. Указан путь построения ударной адиабаты пористых веществ, целесообразность и результаты применения которого проиллюстрированы на примере соли CsJ.

*Поступила в редакцию
28/II 1967*

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Гоголев, В. Г. Мыркин, Г. И. Яблокова. ПМТФ, 1963, 5, 93.
2. J. W. Walsh, M. H. Rice. J. Chem. Phys., 1957, 26, 4.
3. В. С. Илюхин, П. Ф. Похил и др. Докл. АН СССР, 1960, 131, 4.
4. А. Н. Дремин, О. К. Розанов и др. ФГВ, 1967, 3, 1.
5. W. V. Garp. J. Chem. Phys., 1959, 30, 3, 819.
6. Л. Бергман. Ультразвук. ИЛ, 1957.
7. J. W. Enig, F. J. Petrone. Phys. Fluids, 1966, 9, 2, 398.
8. S. J. Jacobs, T. P. Liddiard, B. E. Drimmer. IX-th Symposium (International) on Combustion, N. Y., 1963.
9. Цянь Сюэ-сень. Физическая механика. М., «Мир», 1965.
10. М. Н. Павловский, В. Я. Ващенко, Г. В. Симаков. ФТГ, 1955, 7, 4, 1212.
11. Л. В. Альтшулер, Л. В. Кулешова и др. ФТТ, 1963, 5, 1, 279.
12. W. Schaaffs. Z. Phys. Chem., 1951, B196, 5/6, 413.
13. M. R. Rao. J. Chem. Phys., 1941, 9, 9, 682.
14. Б. Б. Кудрявцев. Применение ультразвуковых методов в практике физико-химических исследований. М.—Л., ГИТТЛ, 1952.
15. O. Nomoto. J. Phys. Soc. Jap., 1955, 10, 1.
16. М. Я. Васильев, Д. Б. Балашов, Л. Н. Мокроусов. ЖФХ, 1960, 34, 11, 2454.
17. M. A. Cook, L. A. Regers. J. Appl. Phys., 1963, 34, 8, 2330.