

К ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ СООТНОШЕНИЯМ В УДАРНЫХ И ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛНАХ.

Топчийн М.Е.

Институт гидродинамики СО РАН им. М.А. Лаврентьева,
Новосибирский Государственный Университет.

Обозначения:

C_p – молярная теплоёмкость при постоянном давлении;

C_v – молярная теплоёмкость при постоянном объёме;

D – скорость детонации или ударной волны;

E_i – энергия возбуждения внутренних степеней свободы молекулы на моль вещества;

E_a – энергия активации химической реакции;

$H = U + pV$ – термодинамическая часть энтальпии на моль идеального газа;

ΔH_x^0 – изменение потенциальной энергии химической связи в ходе реакции на моль вещества («тепловой эффект» при температуре абсолютного нуля);

$j = \rho_0 D$ – плотность потока массы через скачок;

K – средняя кинетическая энергия движения молекул газа;

k – постоянная Больцмана и показатель политропы;

m – масса молекулы, атома;

M – число Маха;

n – число молекул в единице объёма;

N_0 – число Авогадро;

p – давление газа;

Q – общее количество тепла, подведенное к единице массы газа в ходе химической реакции.

$q_s = -(E_{vs} + E_{es}) / \mu_0 R T_0$ – безразмерная энергия, поглощенная колебательными и электронными степенями свободы в процессе ударного перехода.

$q_x = \Delta H_x^0 / \mu_0 R T_0$ – безразмерное количество тепла, подведенное к единице массы газа за счет изменения потенциальной энергии химической связи;

R – газовая постоянная (1,987 кал/моль/К)

T – абсолютная температура;

$U = \int_0^T C_v dT$ – термодинамическая часть внутренней энергии на моль идеального газа;

v – скорость газа за ударной волной относительно ее фронта;

$V = 1/\rho$ – удельный объем;

$\gamma = C_p/C_v$ – отношение удельных теплоемкостей;

μ – молекулярная масса;

ν – эффективное число степеней свободы молекулы;

$\pi = p/p_0$ – безразмерное (относительное) давление;

$\sigma = 1/\eta = \rho/\rho_0$ – степень сжатия;

Индексы:

0 – начальное состояние;

e – равновесное состояние, электроны;

s – состояние за ударной волной

r – вращательные степени свободы;

tr – поступательные степени свободы;

ν – колебательные степени свободы;

CJ – состояние Чепмена-Жуге;

y – упорядоченное движение

Сокращения:

УВ – ударная волна;

ДВ – детонационная волна;

ПМ – прямая Михельсона.

Введение.

Известно, что детонационные волны (ДВ) в газе неустойчивы. Это приводит к возникновению поперечных волн, являющихся неизменными спутниками детонации в режиме Чепмена-Жуге (см., например, [1]). Качественно очевидно, что с увеличением скорости волны (с пересжатием) будет расти температура за ударной волной и во всей зоне реакции, это будет приводить к усилению диссоциации продуктов детонации в точке химического равновесия, а вместе с ним уменьшению потенциальной энергии химической связи ΔH_x^0 , выделяющейся в ходе реакции. Численные расчеты

пересжатых детонационных волн, проведенные в работах [2,3], не только подтвердили, что с увеличением скорости волны, вклад потенциальной энергии химической связи быстро уменьшается, но и показали, что для широкого круга газовых смесей ΔH_x^0 становится равным нулю при $D/D_{CJ} \leq 1,95$. С пересжатием ДВ вырождается в УВ, которая при обычном ходе адиабат должна быть устойчива [4]. Экспериментальное подтверждение расчетов [2,3] было получено в работах, в которых изучались переходные явления. Например, в [5] исследовался выход детонации на стационарный режим из сильного пересжатия при инициировании искровым разрядом достаточно большой мощности. С ослаблением волны, по мере ее распространения, при $D \approx 1,5 \div 1,6 D_{CJ}$ на следовых отпечатках появлялась характерная ячеистая структура.

Систематическое экспериментальное исследование влияния пересжатия на структуру ДВ (правда, для очень ограниченного числа смесей) было предпринято в [6]. На следовых отпечатках и шпирен-фотографиях для смесей $2H_2+O_2$ и $2H_2+O_2+7Ag$ переход от гладкой ДВ к ячеистой структуре фиксировался (в пределах ошибки эксперимента) при скорости пересжатой волны, соответствовавшей в расчете $\Delta H_x^0=0$.

В смеси метана с кислородом, так же разведенной семью молями аргона ($D_{CJ}=1640$ м/с), расчетная скорость, при которой ΔH_x^0 становится равным нулю, составляла ≈ 2360 м/с. Тем не менее, в экспериментах ячеистую структуру все еще можно было наблюдать при скорости волны примерно до 2900 м/с. Это означает, что для этой смеси, такое пересжатие все еще не обеспечивало переход к устойчивому режиму. Неустойчивость сохранялась при $\Delta H_x^0 < 0$, когда энергия потока, вследствие химического превращения, поглощается!

Мы попытаемся рассмотреть эти факты более подробно и дать объяснение этим и некоторым смежным явлениям.

Устойчивость детонационных и ударных волн. Теоретические результаты и эксперимент.

Для ДВ Чепмена-Жуге устойчивость, как правило, связывают, в основном, с величиной энергии активации химической реакции E_a . Проблема рассматривалась в работах К.И.Щелкина, Р.М.Зайделя, В.В.Пухначева [7-11] в рамках модели необратимой химической реакции в совершенном газе, в ходе которой темп выделения химической энергии подчиняется закону Аррениуса с экспоненциальной зависимостью скорости реакции от обратной температуры. Основным результатом этих работ со-

стоял в том, что при энергиях активации больше некоторой величины, самоподдерживающаяся ДВ неустойчива к малым возмущениям не слишком высокой частоты. Величина тепловыделения в этих работах не варьировалась, т.е. влияние на устойчивость величины химической энергии, выделяющейся в ходе реакции, и пересжатия не исследовалось

Такое исследование было предпринято Дж.Дж.Эрпенбеком [12,13] для той же модели совершенного газа с необратимой кинетикой Аррениуса. Результаты показали, что в этой модели положение границы области устойчивости на плоскости «пересжатие – волновое число поперечного возмущения» зависит как от энергии активации, так и от величины тепловыделения химической реакции. Было установлено, что если безразмерное тепловыделение меньше некоторой величины ($q_x \leq 0,3 \div 0,4$), детонационная волна устойчива даже при E_a на уровне 30 ккал/моль. Отметим, что такие величины q_x соответствуют величине тепловыделения $\Delta H_x^0 \sim 2$ ккал/моль, слишком малой для стационарной ДВ. В обычных условиях эксперимента самоподдерживающийся режим в смесях с таким q_x реализуется трудно: реально величина ΔH_x^0 для топливно-воздушных стехиометрических смесей несколько больше 14 и достигает 30 ккал/моль для стехиометрических смесей метана или ацетилена с кислородом.

В расчетах [12,13] уменьшение энергии активации оказывало стабилизирующее влияние, особенно вблизи скорости Чепмена-Жуге. Но даже для $E_a = 0$ пересжатая детонация при приближении к режиму Чепмена-Жуге оставалась неустойчивой при $q_x \approx > 10$.

Таким образом, хотя чувствительность химической реакции к изменению температуры среды, характеристикой которой является энергия активации, вероятно, важна в явлении неустойчивости детонации, *экзотермичность реакции, соответствующая самоподдерживающимся детонационным волнам, заведомо достаточна, чтобы вызвать неустойчивость даже при нулевой энергии активации.* Таким образом, *важнейшими параметрами, определяющими устойчивость плоской ДВ, являются величина энерговыделения, и степень пересжатия.* Вклад энергии активации оказывается существенным, но не определяющим. Вопрос о том, какое физическое явление или критерий стоит за ограничением области устойчивости (или неустойчивости) при нулевой энергии активации остается в этой модели открытым.

Заметим только, что и при нулевой энергии активации сохраняется положительная обратная связь — локальное повышение давления приводит к увеличению скорости выделения тепла, поскольку скорость реакции в этой модели пропорциональна давлению. С ростом E_a эта обратная связь усиливается, что и приводит к наблюдаемому сужению области устойчивости.

Другой результат этой работы — сохранение неустойчивости при очень высоких степенях пересжатия, — связан с несовершенством модели, которая не учитывает упомянутое выше уменьшение ΔH_x^0 с ростом пересжатия.

При реальных процессах в зоне индукции непосредственно за УВ, где господствуют бинарные реакции обмена и ветвления цепей, потенциальная энергия химической связи практически не освобождается. Из-за затрат энергии на образование радикалов и разрушению (диссоциации) небольшой части молекул исходного вещества имеет место даже некоторая *эндотермичность*. Высвобождение энергии химической связи происходит, в основном, в ходе тройных соударений, за счет реакций рекомбинации, эффективная энергия активации которых близка к нулю или даже отрицательна. Поэтому следует признать, что в цитированных работах по устойчивости влияние термодинамических параметров среды на скорость выделения тепла, а, следовательно, на профили параметров в ДВ, описывается слишком грубо и не соответствует физике явлений. Такой подход может претендовать на описание времени задержки воспламенения, но не на воспроизведение тепловыделения и *профиля* стационарной волны, на фоне которого в теоретических работах и рассматривается поведение малых возмущений.

Устойчивость ударных волн теоретически исследовалась в работе С.П.Дьякова [4]. В этой работе, цитируемой практически во всех последующих исследованиях, относящихся к данному вопросу, показана устойчивость УВ распространяющихся в средах с обычными свойствами. Теория предсказывала неустойчивость УВ к малым возмущениям для ударных адиабат, у которых имеется точка перегиба и в некоторых специальных случаях. В конце работы указывается, что адиабаты, отвечающие критерию неустойчивости, «должны наблюдаться в двух и многоатомных газах, диссоциирующих при повышении температуры». Явной физической трактовки поведения таких адиабат в этой работе нет.

Экспериментальное обнаружение в некоторых особых условиях неустойчивости ударных волн [14-16], поставило вопрос об источнике энергии, поддерживающей неустойчивость на общем эндотермическом фоне процессов за ударной волной. Хотя в последующих работах [17-18] указывалось, что возможной причиной неустойчивости являются релаксационные процессы, достаточно убедительных физических доводов или каких-то ясных численных оценок в пользу этих явлений не приведено.

Сразу отметим одну общую для ДВ и УВ особенность. *В экспериментах неустойчивость ДВ при нулевом, или даже отрицательном балансе энергии химической связи ΔH_x^0 наблюдается в тех случаях, когда система содержит молекулы, обладающие достаточно большим числом колебательных степеней свободы (CH₄, C₂H₂, фреон-12). В УВ параметры должны быть таковы, что сильно возбуждаются колебательные или электронные степени свободы, или возникает ионизация (CO₂, Ag), а плотность среды относительно невелика.*

Неустойчивость течения в любом случае не может возникать «на пустом месте» без подвода (тем или иным способом) энергии к потоку. Если профиль параметров волны ступенчатый, говорить о неустойчивости течения за УВ, по-видимому, бессмысленно. В среде, которая после ударного перехода неспособна к каким-либо превращениям с выделением энергии или перераспределением ее между внутренними и поступательными степенями свободы, вообще ничего не должно происходить. В системе отсчета, связанной с газом за УВ с таким профилем, газ представляет собой термодинамически равновесную, покоящуюся среду с однородно распределенными параметрами, в которой самопроизвольно никакие возмущения возникать и усиливаться не могут.

Развитие неустойчивости может иметь место лишь на фоне общего снижения давления и плотности за ударной волной. Это снижение может происходить как со спадом температуры в примыкающей волне разрежения, так и с повышением температуры вызванным подводом энергии к потоку за счет тех или иных источников, в частности, в детонационной волне это происходит в ходе экзотермических химических реакций.

Заметим, что во всех работах, посвященных численному моделированию возникновения ячеистых структур ДВ, начальное возмущение либо задается искусствен-

но, в виде локального изменения плотности или температуры, либо возникает под действием ошибок округления ЭВМ. И в том и в другом случае, в конечном счете, возникают структуры с поперечными волнами со всеми характерными чертами, обнаруженными в экспериментах, но в силу буквально «не естественных» начальных условий история развития ячеистых структур и выхода ДВ на квазистационарный режим этими расчетами правильно не описывается.

На наш взгляд, чтобы получить результаты, приближающиеся к естественным процессам установления, необходимо ввести в однородное начальное состояние среды (в соответствии с законами статистики) случайно распределенные флуктуации плотности и производить расчеты на этом поле начальных условий. Результат может быть признан достоверным, если при разных реализациях начального распределения неоднородностей, процесс в целом будет развиваться одинаково, и размер и структура ячейки в квазистационарном режиме будут идентичными.

Газодинамическое давление, степени свободы молекул и составляющие термодинамической части внутренней энергии.

Известно, что давление идеального газа на стенки сосуда возникает вследствие ударов молекул и связано с передачей импульса *поступательными* степенями свободы, связанными только с движением центра масс молекул ($p=nkT=p_{tr}$). С этой величиной мы имеем дело при реальных газодинамических процессах и физических измерениях. Именно эта величина входит в закон сохранения импульса в любых его формах. Вращательные, колебательные степени свободы, также как и возбуждение электронов, входящих в состав атомов и молекул, непосредственного вклада в давление (в рамках модели идеального газа) не дают и являются только своеобразным энергетическим резервуаром.

Однако при теоретическом описании и решении (не только аналитическом, но и численном) различных газодинамических задач, связанных с ударными и детонационными волнами, в том числе при расчетах устойчивости, часто используют модель совершенного газа ($\gamma = C_p/C_v = \text{const}$ во всем диапазоне температур), а термодинамическую часть внутренней энергии описывают соотношением:

$$U=pV/(\gamma-1), \tag{1}$$

или вводят некоторое эффективное γ , физический смысл, которого далеко не всегда прозрачен.

Реально (без учёта возбуждения электронов) отношение теплоемкостей γ для идеального газа связано с числом эффективных степеней свободы молекул соотношением: $\gamma = \frac{5 + \nu_r + 2\nu_v}{3 + \nu_r + 2\nu_v}$. В рассматриваемом диапазоне температур ν_r совпадает с числом вращательных степеней свободы, колебательные – «разморожены» не полностью, и $\nu_v = l_v / (e^{\theta/T} - 1)$ меньше числа колебательных степеней свободы l_v ($\theta = \hbar\omega/k$ – характеристическая колебательная температура). За ударными и детонационными волнами $\theta/T \sim 1$, и чем больше температура, тем больше ν_v и меньше γ .

В реальном газе или при отсутствии равновесия по степеням свободы давление не совпадает с p_{tr} . В этом легко убедиться, представив внутреннюю энергию идеального газа в виде суммы энергий поступательных и внутренних степеней свободы:

$$U = 3/2 \cdot N_0 n k T \cdot + E_r + E_v + E_e = 3/2 \cdot p_{tr} V + \nu_r RT/2 + E_v + E_e = (3/2 + \nu_r/2) \cdot p V + E_v + E_e. \quad (1a)$$

Первый член справа в этой формуле – энергия поступательных степеней свободы, которые единственно и создают газодинамическое давление. Вид этого члена не меняется при любых процессах, происходящих в идеальном газе. Остальные составляющие зависят не только от температуры, но меняются вследствие химических процессов, при которых изменяется число внутренних степеней свободы.

Мы видим, что давление в (1) не совпадает с тем, что должно входить в уравнение импульса. Таким образом, при расчете границ устойчивости и релаксации в УВ и ДВ традиционное представление внутренней энергии в виде (1) вообще следует признать неудовлетворительным, в частности потому, что такое описание маскирует различные конкретные процессы, отвечающие за подвод энергии к потоку. Мы лишаемся возможности правильно учитывать релаксационные явления, как на ударном переходе, так и в последующей волне разрежения или зоне горения.

С другой стороны, если исключить область глубоких криогенных температур, поступательные и вращательные степени свободы молекул любых газов полностью «разморожены». Энергии переходов у них малы по сравнению с kT . Равновесие между ними устанавливается за времена, соответствующие толщине ударного перехода [19], гораздо меньшие временного масштаба обычных газодинамических процессов,

поэтому энергия, вращательных степеней свободы (при не слишком малых плотностях газа) соответствует поступательной температуре. Это и дает возможность в правой части (1а) объединить члены этих составляющих внутренней энергии.

Энергия колебательных и электронных квантовых переходов относится к энергии поступательных и вращательных степеней свободы по порядку величины, как $m/m_e : \sqrt{m/m_e} : 1$. Для любых молекул $m/m_e > 3600$, поэтому установление равновесия по колебательным и электронным степеням свободы требует гораздо большего числа соударений, чем по вращательным. Следовательно, время релаксации электронных и колебательных степеней свободы гораздо больше. Это дает основание в первом приближении при описании газодинамических течений пренебречь взаимодействием между ними и представлять термодинамическую часть внутренней энергии виде, приведенном в формуле (1а) справа.

Заметим, что у газов, входящих в состав детонирующих смесей, при комнатных температурах колебательные и электронные степени свободы практически полностью «заморожены», поэтому E_{v0} и E_{e0} можно пренебречь по сравнению с RT_0 .

Поведение молекулярной массы и теплоемкости газов, содержащихся в продуктах взрыва. Результаты расчета ударных и детонационных адиабат.

В таблице приведены результаты расчета ряда параметров режима Чепмена-Жуге, пересжатых детонационных («e») и соответствующих ударных волн («s»), для некоторых смесей, полученные в [2,3] с использованием [20]. Для пересжатых волн индексы «3» и «4» соответствуют расчетным точкам, соседним с точкой $q_x=0$: «3» — тепловой эффект еще положительный, «4» — уже отрицательный. Для равновесных состояний приводятся значения γ_f , соответствующие «замороженному» химическому составу. Начальная температура – 298,15 К, скорости – [м/с], молекулярные массы – [г/моль], ΔH_x^0 в точке Жуге – [кал/моль].

Из таблицы видно, что смеси разделяются по признаку изменения молекулярной массы на два типа. В смесях типа «А» на основе H_2 , CO , содержащих в своем начальном составе простые молекулы с одной колебательной степенью свободы (O_2 , CO , N_2 , H_2), и сильно разведенной аргоном смеси $C_2H_2+24O_2$ переход к состоянию CJ происходит с увеличением молекулярной массы ($\mu_0 < \mu_{CJ}$), реакция ведет к усложнению молекул и, соответственно, к увеличению числа внутренних степеней свободы ($\gamma_s > \gamma_{CJ}$).

В этих смесях при сильных пересжатиях между точками «3» и «4», молекулярная масса становится меньше начальной. Где-то между этими же двумя точками для этих смесей γ_s становится меньше γ_f . Что означает, что, вследствие усиления диссоциации, молекулы стали «проще», чем в начальном состоянии.

В смесях типа «В», содержащих в своем исходном составе молекулы углеводородов (CH_4 , C_2H_2 и т.п.) с большим числом колебательных степеней свободы и трехатомные молекулы (N_2O), химическая реакция приводит к уменьшению молекулярной массы ($\mu_0 > \mu_{CJ}$). Для этих смесей «в среднем» структура молекул по сравнению с исходным состоянием упрощается, и число внутренних степеней свободы в ходе химической реакции уменьшается. Об этом же говорит увеличение отношения теплоемкостей ($\gamma_{CJ} > \gamma_s$) по сравнению со значением за ударной волной. В пределах диапазона скоростей, использовавшихся в расчете, для этих смесей всегда $\gamma_f > \gamma_s$.

Две «экзотические» ($\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$ и $\text{C}_2\text{H}_2 + 24\text{O}_2$) смеси как будто бы являются исключением из правил: первая не содержит углеводородов, а $\mu_{CJ} < \mu_0$, и, наоборот, во второй смеси содержится углеводород, а $\mu_{CJ} > \mu_0$. Эти исключения лишь подтверждают правило, поскольку в первой из них в исходном составе присутствует относительно сложная трехатомная молекула N_2O с легко возбуждаемыми колебательными степенями свободы, а во второй — большая концентрация кислорода снижает влияние свойств ацетилена, сильное обеднение смеси приводит к снижению температуры горения и, следовательно, подавляет диссоциацию. К сожалению, для этих смесей в литературе экспериментальных данных об устойчивости пересжатой детонации нет.

Для всех смесей в пересжатых режимах с ростом интенсивности волны значения γ_s монотонно уменьшаются, т.к. при неизменном составе происходит дальнейшее «размораживание» колебательных степеней свободы, а в точках химического равновесия, в полном соответствии с усилением диссоциации, γ_f увеличиваются с ростом интенсивности волны.

На рис.1 графически представлены зависимости молярной теплоемкости некоторых газов от температуры, построенные по данным [20]. В абсолютном большинстве газообразных смесей при начальных температурах близких к комнатным колебательные и электронные степени свободы не возбуждены. Поэтому все графики при комнатной температуре имеют тенденцию группироваться возле

$C_p = 7 \div 8$ кал/(моль·К) $\approx 3,5 \div 4 R$ или $v_{tr}^0 + v_r^0 = 3 + (2 \div 3)$ (для двухатомных линейных молекул и молекул, имеющих трехмерную структуру).

Вклад колебательных степеней свободы в теплоемкость становится существенным уже при температуре 500 К, а при $T \sim 3000$ К кривые выполаживаются, т.е. происходит почти полное «размораживание». Теплоемкость для таких молекул, как CH_4 и C_2H_2 , достигает $10 \div 12 R$. Вклад колебательных степеней свободы над быстро релаксирующими поступательными и вращательными при этой температуре составляет от $6,5$ до $8,5 R$, т.е. $20 \div 25$ ккал/моль. Это означает, что в этих условиях величина «теплого эффекта» в зоне релаксации УВ, в принципе, может быть порядка реализуемого в обычных детонационных волнах (см. последнюю строку таблицы).

Стехиометрические смеси этих газов с кислородом в состоянии за УВ, движущимися со скоростью детонации ($T \sim 2000$ К), имеют C_p $7,2 R$ и $6 R$, соответственно. Для самых сложных молекул, входящих в продукты реакции (CO_2 , H_2O), C_p не превышает $7,5 R$. Поскольку суммарная мольная доля трехатомных молекул в точке Жуге составляет около 50%, теплоемкость продуктов реакции при температуре за УВ, заведомо не превышает $5 R$. Разница в теплоемкостях с состоянием за ударной волной составляет от $2,5 R$ до R . Грубая оценка показывает, что смеси типа «В» за УВ имеют по сравнению с продуктами реакции избыточный запас термодинамической части энthalпии, связанный с колебательными степенями свободы, порядка $7500 \div 3000$ кал/моль. Что тоже составляет заметную долю от энергосвыделения в точке Жуге. Из этого следует, что в детонационных волнах, когда $\mu_0 > \mu_e$, часть энергии, «закаченной» на ударном переходе во внутренние степени свободы, в процессе химического превращения высвобождается, и может обеспечивать существенный положительный энергетический баланс, даже если вклад энергии химической связи становится умеренно отрицательным.

Общее уравнение Гюгонио для среды при наличии химических реакций и релаксации колебательных и электронных степеней свободы.

На ударном переходе в системе координат, связанной со скачком, при условии, что химические процессы ещё не начались, уравнение закона сохранения энергии напишем в виде:

$$\frac{D^2 - v_s^2}{2} = \left(\frac{5}{2} + \frac{v_{r0}}{2} \right) (p_s V_s - p_0 V_0) + \left(\frac{v_{vs} RT_s}{\mu_0} + \frac{E_{es}}{\mu_0} \right). \quad (2)$$

В такой форме это уравнение ясно показывают, что на ударной волне кинетическая энергия потока расходуется на увеличение части энтальпии газа, связанной с поступательными и вращательными степенями свободы и накачку колебательных и электронных, если они возбуждаются.

За ударной волной течение может происходить с тепловыделением, изменением числа степеней свободы и состава молекул, и уравнение закона сохранения энергии имеет вид:

$$\frac{v^2 - v_s^2}{2} = \left(\frac{5}{2} + \frac{v_{r0}}{2} \right) p_s V_s - \left(\frac{5}{2} + \frac{v_r}{2} \right) pV + \left[\frac{\Delta H_x^0}{\mu_0} + \left(\frac{v_{vs} RT_s}{\mu_0} - \frac{v_v RT}{\mu} \right) + \left(\frac{E_{es}}{\mu_0} - \frac{E_e}{\mu} \right) \right]. \quad (3)$$

Вычитая (3) из (2), получим связь между начальным и текущим состояниями:

$$\frac{D^2 - v^2}{2} + \left(\frac{\Delta H_x^0}{\mu_0} - \frac{v_v RT}{\mu} - \frac{E_e}{\mu} \right) = \left(\frac{5}{2} + \frac{v_r}{2} \right) pV - \left(\frac{5}{2} + \frac{v_{r0}}{2} \right) p_0 V_0. \quad (3a)$$

Разгон потока за ударной волной ($v > v_s$) может происходить (формула 3) за счет изменения внутренней энергии поступательных и вращательных степеней свободы (члены с множителем « pV »), энергии химической связи, изменения молекулярной массы и энергии возбужденных колебательных и электронных степеней свободы. Процессы, соответствующие членам с множителем « pV », имеют времена релаксации на порядки меньшие, чем остальные. Вследствие этого в определенных условиях может создаваться неравновесность, которая будет служить, подобно химическим процессам, источником энергии, высвобождающейся за ударной волной, т.е. E_e и E_v могут и при адиабатических процессах, производить экзотермический эффект. В отличие от химической реакции, такие процессы идут только при спадающей температуре и, следовательно, не могут быть стационарными (см. ниже).

Если поток за ударной волной стационарный, в отсутствии отвода или подвода массы и импульса состояние среды на PV -плоскости меняется вдоль прямой Михельсона (ПМ), которая записывается в виде:

$$p = p_s - j^2 (V - V_s), \quad (4a)$$

если известно состояние позади ударной волны.

Проанализируем поведение среды в приближении, что энтальпию поступательных и вращательных степеней свободы идеального (но не совершенного) газа можно описать формулой: $H_{tr,r} = \varphi RT$, где φ связано с эффективным числом возбужденных степеней свободы соотношением: $\varphi = 5/2 + \nu_r/2$. На ударной волне число вращательных степеней свободы не изменяется, поэтому на ударном переходе φ сохраняется и $\varphi_s = \varphi_0 = 5/2 + \nu_{r0}/2$. Колебательные почти полностью «размораживаются» при $M_0 > 4 \div 5$. Полное число степеней свободы растет и убывает вместе с молекулярной массой (μ растет с усложнением молекул), поэтому $\varphi > \varphi_0$ когда $\mu > \mu_0$ и $\varphi < \varphi_0$, когда $\mu < \mu_0$.

Подстановка φ в (2), исключение скоростей и переход к безразмерным переменным позволяет получить уравнение адиабаты Гюгонио для УВ в формах, удобных для исследования влияния различных процессов на поведение среды на ударном переходе и после него:

$$\pi_s = \frac{[(2\varphi_0 - 1) + 2q_s] \sigma_s - 1}{(2\varphi_0 - 1) - \sigma_s} \quad \text{и} \quad \sigma_s = \frac{(2\varphi_0 - 1)\pi_s + 1}{(2\varphi_0 - 1) + \pi_s + 2q_s}, \quad (5)$$

где $q_s = -(E_{vs} + E_{es})/\mu_0 RT_0$ — энергия, **поглощенная** колебательными и электронными степенями свободы в процессе ударного перехода.

Для двухатомных молекул с невозбужденными колебательными и электронными степенями свободы $\varphi = 3,5$ ($\nu_{r0} = 2$, $\nu_{v0} = \nu_v = E_e = 0$), подстановка в (5) с учетом того, что в идеальном газе $T_s/T_0 = \pi_s/\sigma_s$ приводит к $\sigma_s = \frac{6\pi_s + 1}{6 + \pi_s}$, что соответствует $\gamma = 1,4$.

Давление определяется через число Маха распространения УВ по начальному состоянию:

$$\pi_s = \frac{(\varphi_0 - 1)}{(2\varphi_0 - 1)} \left[(\gamma_0 M_0^2 + 1) + \gamma_0 \sqrt{(M_0^2 - 1)^2 - 2M_0^2 \frac{(2\varphi_0 - 1)}{(\varphi_0 - 1)^2} \cdot \frac{q_s}{\gamma_0}} \right], \quad (6)$$

В общем случае детонационной адиабаты связь давления с числом Маха волны и тепловыделением дается формулой, которую можно получить, используя (2,3 и 4):

$$\pi_{1,2} = \frac{(\varphi - 1)}{(2\varphi - 1)} \left[(\gamma_0 M_0^2 + 1) \pm \gamma_0 \sqrt{(M_0^2 - 1)^2 + (2\varphi_0 M_0^2 + 1) \left[1 - \frac{\varphi^2 (\varphi_0 - 1)^2}{\varphi_0^2 (\varphi - 1)^2} \right] - 2M_0^2 \frac{(2\varphi - 1)}{(\varphi - 1)^2} \cdot \frac{q}{\gamma_0}} \right], \quad (7)$$

где $q = (\Delta H_x^0 - E_v - E_e)/\mu_0 RT_0$.

Знак «+» в формулах соответствует верхней точке пересечения прямой Михельсона с адиабатой Гюгонио, знак «-» — нижней.

Скорость детонации Чепмена Жуге, как обычно, определяется из обращения в нуль подкоренного выражения в (7):

$$D_{CJ}^2 = \frac{(2\varphi - 1)(\varphi_0 + q) - \varphi^2 + \sqrt{[(2\varphi - 1)(\varphi_0 + q) - \varphi^2]^2 - \varphi^2(\varphi - 1)^2}}{\gamma_0(\varphi - 1)^2} c_0^2, \quad (8)$$

Максимальное количество тепла, которое при данном M_0 может выделиться при изменении состояния вдоль ПМ определяется в этой модели формулой:

$$q_{\max} = \frac{\Delta H_x^0 - E_v - E_e}{\mu_0 R T_0} = \gamma_0 \frac{\varphi_0^2(\varphi - 1)^2(M_0^2 - 1)^2 + (2M_0^2 - 1)[\varphi_0^2(\varphi - 1)^2 - \varphi^2(\varphi_0 - 1)^2]}{2\varphi_0^2(2\varphi - 1)M_0^2}. \quad (9)$$

По сравнению с совершенным газом ($\varphi_0 = \varphi$) допустимое при данном $M_0 \gg 1$ тепловыделение увеличивается примерно на величину

$$\Delta q_{\max} = \gamma_0 \frac{(2M_0^2 - 1)[\varphi_0^2(\varphi - 1)^2 - \varphi^2(\varphi_0 - 1)^2]}{2\varphi_0^2(2\varphi - 1)M_0^2} \approx \gamma_0 \frac{\varphi_0^2(\varphi - 1)^2 - \varphi^2(\varphi_0 - 1)^2}{\varphi_0^2(2\varphi - 1)}. \quad (10)$$

Формулы (7-9) при $\gamma = \text{const}$ переходят в соответствующие традиционные формулы для совершенного газа:

$$\pi_{1,2} = \frac{\gamma M_0^2 + 1 \pm \gamma \sqrt{(M_0^2 - 1)^2 - 2M_0^2(\gamma^2 - 1)q/\gamma}}{(\gamma + 1)}, \quad (7a)$$

$$D_{CJ}^2 = \{(\gamma^2 - 1)q_{\max} / \gamma + 1 + \sqrt{[1 + (\gamma^2 - 1)q_{\max} / \gamma]^2 - 1}\} c_0^2. \quad (8a)$$

$$q_{\max} = \frac{\gamma(M_0^2 - 1)}{2(\gamma^2 - 1)M_0^2} = \gamma \frac{(\varphi - 1)^2(M_0^2 - 1)^2}{2(2\varphi - 1)M_0^2}, \quad (9a)$$

Если в φ включить и возбужденные колебательные степени свободы (электронные при детонационных температурах еще практически не возбуждаются), можно с помощью величин γ_0 и γ_s из приведенной таблицы получить оценки. При $\gamma_0 \approx 1,4$ и $\gamma_s \approx 1,2$ соответствующие значения $\varphi_0 \approx 3,5$ и $\varphi_s \approx 6$. Подстановка в (10) дает $\Delta q_{\max} \approx 0,844$, — по Эрпенбеку [12,13] величина вполне достаточная, чтобы при энергиях активации обычных для детонирующих смесей ДВ была неустойчива.

Пусть ударная волна переводит газ из начального состояния ($p_0 V_0$) в состояние ($p_s V_s$) (рис.2,3). В отсутствии диссоциации $\Delta H_x^0 = 0$, $\mu = \mu_0$, и непосредственно после завершения ударного перехода и установления равновесия по степеням свободы

$$q_s = -\frac{\nu_{vs} T_s}{T_0} - \frac{E_{es}}{RT_0}, \quad (\nu_{v0} = E_{v0} = 0). \quad (10a)$$

На ударной волне при неизменном составе всегда $T_s > T_0$, поэтому эффективное число возбужденных колебательных степеней свободы с ростом температуры может только расти ($\nu_{vs} > \nu_{v0}$). Следовательно, $q_s < 0$ и ударный переход всегда «эндотермичен», в том смысле, что часть кинетической энергии набегающего на скачок газа уходит на возбуждение внутренних степеней свободы, не связанных с давлением.

Для последующего течения состояние за ударной волной (s) является исходным, φ , ν , ν_v , μ , E_e , ΔH_x^0 будут как-то изменяться.

Рассмотрим некоторые примеры.

1. **Течение за ударной волной** при $q = \Delta E_e = 0$ и $\varphi = \varphi_0$ отвечает изэнтропическому движению газа. Состояние в примыкающей волне разрежения меняется в соответствии с показателем изэнтропы, проведенной из точки p_s, V_s . Для идеальных газов наиболее крутая изэнтропа, проходящая через эту точку (рис.3), соответствует благородным газам ($\gamma = 5/3$). Она делит pV -плоскость на две области. Часть, расположенная ниже этой кривой, вообще недостижима при расширении ударно-сжатого газа, если только в волне разрежения нет теплопотерь. Все другие изэнтропы и политропы для двух- и многоатомных газов ($5/3 \geq k > 1$) при $p/p_s < 1$ расположены между $S_{5/3}$ и исходящей из точки s и изотермой $p = p_s V_s / V$. На изотерме идеального газа ($k=1$) $dU=0$, и из $p_s V_s = pV$ следует, что Q от V растет монотонно: $Q = p_s V_s \ln(V/V_s)$ и все подводимое тепло идет на совершение механической работы

Все эти режимы нестационарны.

2. **Стационарные режимы** отвечают только состояниям, изменяющимся на pV -плоскости вдоль прямой Михельсона (4). Это могут быть режимы Чепмена-Жуге или пересжатые ДВ, поддерживаемые внешним воздействием. Как должно изменяться Q в стационарно случае при расширении газа вдоль этой прямой из состояния p_s, V_s ?

Работа расширения газа после сжатия его ударной волной, (первый закон термодинамики) совершается за счет теплоподвода, возникающего вследствие химической реакции или изменения термодинамической части внутренней энергии газа:

$$dA = dQ - dU \quad \text{или} \quad dQ = dU + pdV \equiv dH - Vdp. \quad (11)$$

Подставляя в (11) из (4) $dp = -j^2 dV$ и интегрируя с условиями $Q(V_s)=0$, $H(V_s)=H_s$ получаем:

$$Q = H - H_s + j^2(V^2 - V_s^2)/2. \quad (12)$$

Расширение газа вдоль ПМ сопровождается возрастанием внутренней энергии (для идеального газа — температуры) среды вплоть до точки, где скорость подвода тепла равна мощности сил, ускоряющих газ: $dQ/dt = [p_s - j^2(V - V_s)] \cdot dV/dt$.

Для совершенного газа, используя уравнение состояния и подставляя (4) в (12) и дифференцируя, имеем: $dQ = [\gamma(p_s + j^2 V_s) \cdot dV - (\gamma + 1) \cdot j^2 V \cdot dV] / (\gamma - 1)$. Откуда следует, что максимум тепловыделения на ПМ достигается при объеме $V^* = \gamma(p_s/j^2 + V_s) / (\gamma + 1)$, совпадающем с объемом в точке Чепмена-Жуге. В формуле (7) в этой точке подкоренное выражение обращается в ноль, и, как следствие, получаются формулы (8) и (9).

Из сравнения формул (9) и (9а) следует, что при $\varphi \neq \varphi_0$ часть химической энергии расходуется на возбуждение колебательных и электронных степеней свободы. Изменение числа вращательных степеней свободы также может вносить свой положительный или отрицательный вклад в энергетический баланс, в зависимости от того, соответственно, уменьшается или увеличивается их число в ходе химической реакции. Для всех смесей типа «В» $\mu_0 > \mu_{CJ}$ и $\gamma_s < \gamma_{CJ}$, т.е. химическая реакция ведет к упрощению молекул и уменьшению числа внутренних степеней свободы (см. таблицу).

3. Пересжатые детонационные волны. При $D > D_{CJ}$ конечное стационарное равновесное состояние достигается только при наличии поджимающего «поршня», движущегося со скоростью равной скорости газа, которую он получит по достижении химического равновесия. В экспериментах роль поршня играет газ, истекающий из секции высокого давления ударной трубы.

На рисунках 2÷4 изображены ударные и детонационные адиабаты и зависимости (в единицах квадрата скорости звука перед волной $q_{xc} = \Delta H_x^0 / c_0^2$) энергии химической связи на единицу массы, выделившейся в ходе реакции по достижении равновесия, построенные по данным [2,3]. Начальные условия приведены в таблице. При нормальной детонации ударная волна переводит газ из начального состояния в точку 1s (рис.2), соответствующую состоянию за УВ, движущейся со скоростью Чепмена-Жуге. При $D > D_{CJ}$ ударно сжатому состоянию отвечают точки типа 3s или 4s.

Если $q_x > 0$, в стационарной части пересжатой волны давление изменяется, спускаясь по ПМ от точки 3s к точке 3e, до пересечения с равновесной адиабатой, определяемой как химическими, так и релаксационными процессами за ударной или пересжатой детонационной волной.

С ростом пересжатия, вследствие усиления диссоциации продуктов детонации, q_x убывает и, в конце концов, меняет знак. Пересечение прямой, восстановленной из точки $q_x = 0$, с адиабатами (точка 2 на рис.2) определяет параметры волны, при которых тепловой эффект химической реакции, становится равным нулю. В смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ и других смесях типа «А» в этой точке детонационная волна вырождается в ударную, со сменой знака q_x давление за ударной волной (точка 4s на рис.2) становится меньше, чем в точке равновесия (4e), т.е. переход к равновесию в этом случае сопровождается **ростом** давления, что соответствует поглощению тепла процессами диссоциации.

Иное мы видим для смесей типа «В» (рис.3). Здесь при $q_x = 0$ пересечение равновесной и ударной адиабат не наблюдается. Точка 1s и вся ударная адиабата могут лежать левее линии $q_x = 0$. Имеется диапазон скоростей пересжатой волны, в котором, несмотря на то, что $q_x < 0$, переход к равновесию осуществляется с **понижением** давления, и в ударной волне давление (точка 4s) остается все еще выше, чем в точке равновесия (4e). Такое «аномальное» поведение давления и наблюдение в эксперименте неустойчивости фронта ДВ в этом диапазоне скоростей свидетельствуют о том, что имеется дополнительный источник энергии, за счет которого за УВ тепло подводится к потоку. И только при дальнейшем сильном пересжатии, когда диссоциация поглощает всю дополнительную энергию, выделившуюся за счет изменения числа вращательных и колебательных степеней свободы, наблюдается тенденция к пересечению ударной и детонационной адиабат (рис.3,4).

На рис.4. приведены адиабаты для смеси $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 7\text{Ar}$, использовавшейся в экспериментах [6]. Здесь ПМ (max) для максимальной скорости пересжатой волны, выше которой в эксперименте ячеистые структуры не наблюдались ($D = 2700$ м/с), проходит вблизи точки пересечения ударной и равновесной адиабат. Для минимальной скорости ($D = 2360$ м/с), ниже которой не наблюдались гладкие волны, ПМ (min) проходит вблизи точки пересечения равновесной адиабаты с линией $q_x = 0$. Можно считать это совпадением, но область скоростей, при которых можно наблюдать как

гладкие волны, так и ячеистые структуры, в пределах ошибки коррелирует с областью, для которой поведение давления за фронтом волны «аномально».

4. **В сильных ударных волнах**, как можно видеть, сопоставляя (2), (3) и (3а), происходит «накачка» поступательных и внутренних (при соответствующей интенсивности УВ – и электронных) степеней свободы до уровня, определяемого формулой (10а). При достаточно быстром снижении температуры в примыкающей волне разрежения может происходить «замораживание» колебательных и электронных степеней свободы и создаваться ситуация, в которой их энергия, аналогично химической, выступает как потенциальная по отношению к поступательным и вращательным.

Очевидные условия возникновения неустойчивости в такой системе: достаточно большое число внутренних степеней свободы, пониженная плотность газа, большая крутизна спада поступательной температуры, а также наличие «положительной обратной связи», – повышение давления, возникающее вследствие флуктуаций, должно вести к ускорению выделения энергии, тогда малые возмущения будут усиливаться. Данные условия во всех экспериментах [14÷18], которых наблюдалась неустойчивость УВ, всегда, так или иначе, выполнялись.

Неустойчивость УВ экспериментально наблюдалась даже в одноатомном благородном газе — аргоне [15]. Наличие у атомов аргона долгоживущего метастабильного уровня 4s (11,72 эВ) создает нарушение равновесности течения в волне разрежения и возможность появления неустойчивости. На эту же причину указывает наблюдавшееся в этих экспериментах подавление неустойчивости УВ при добавлении примеси водорода. Дело в том, что последний имеет короткоживущий уровень 2p (12,09 эВ) почти резонансный с 4s (Ar), что приводит (через столкновения) к быстрому опустошению метастабильного уровня аргона и подавлению неравновесности.

Асимметрия процессов возбуждения при ударном переходе и релаксации за ударной волной.

Возбуждение и релаксация степеней свободы во время ударного перехода и последующего течения за ударной волной обладают сильной асимметрией. Молекулы относительно холодной неподвижной среды в переходной зоне подвергаются воздействию молекул горячего газа, вовлеченных еще в упорядоченное движение за УВ с массовой скоростью $u=D-v$. Таким образом, при столкновениях молекул в переход-

ном слое к энергии теплового движения «горячих» молекул K_{tr} добавляются кинетическая энергия теплового движения «холодных» молекул $K_0 = \frac{RT_0}{2\mu}$ «в направлении движения УВ» и кинетическая энергия упорядоченного движения газа K_y , которая может существенно превосходить K_{tr} .

Сделаем грубую оценку на примере совершенного газа. K_{tr} и K_y можно выразить через число Маха ударной волны:

$$K_{tr} = \frac{1}{2} \frac{RT_s}{\mu} = \frac{1}{2} \frac{RT_0}{\mu} \frac{[(\gamma-1)M_0^2 + 2][2\gamma M_0^2 - (\gamma-1)]}{(\gamma+1)^2 M_0^2}, \quad K_y = \frac{4\gamma RT_0 [M_0^2 - 1]^2}{\mu(\gamma+1)^2 M_0^2},$$

Откуда «энергия столкновения» молекул в переходном слое относится к энергии теплового движения за ударной волной как:

$$\eta = \frac{K_y + K_0}{K_{tr}} = \frac{8\gamma[M_0^2 - 1]^2 + (\gamma+1)^2 M_0^2}{[(\gamma-1)M_0^2 + 2][2\gamma M_0^2 - (\gamma-1)]}.$$

При $M_0 > 1$ это отношение монотонно возрастает с увеличением M_0 и при $M_0 \gg 1$ стремится к $4/(\gamma-1)$, т.е. при $5/3 > \gamma > 6/5$ предельное значение η изменяется от 6 для одноатомных газов до 20 для газов с достаточно сложными молекулами. Уже при $M=6$ величина η составляет 5,3 и 15. Соответственно, во столько же раз поступательная «температура» столкновения будет больше, чем за ударной волной после установления распределения Максвелла.

Реальность таких процессов подтверждена в ряде работ, в частности, в экспериментах [22-23] по изучению спектров аргона, содержащего примеси ($\approx 1\%$) водорода, за ударной волной с числом Маха 6. При установившейся температуре за скачком $T_s = 3352$ К ($\approx 0,3$ эВ.) по данным спектральных измерений концентрация метастабильных атомов аргона (уровень энергии 11,72 эВ), составляла $2 \cdot 10^8$ атомов/см³, в то время как равновесная их концентрация при данной температуре должна составлять величину в 10^7 меньше – всего 21 атом в см³! По данным этих измерений средняя «температура» внутри переходной зоны фронта превысила T_s в 1,7 раза.

Рассмотренная «асимметрия» переходного процесса может способствовать накоплению дополнительной энергии внутренних степеней свободы и приводить в определенных условиях к возникновению «сверхравновесных» концентраций радикалов

и посредством этого сильно влиять на кинетику начальных стадии химических реакций. Для конденсированных ВВ возможность таких явлений рассматривалась в [24].

Выводы

1. Неустойчивость ударных и пересжатых детонационных (при $\Delta H_x^0 \leq 0$) волн имеет одну ту же природу – ответственным является неравновесное освобождение энергии внутренних степеней свободы при процессах за фронтом УВ. Наличие положительной обратной связи, – ускорения выделения энергии с ростом давления, как это имеет место при химической реакции и в зоне релаксации УВ, – приводит к усилению флуктуаций. Механизм этого освобождения в УВ и ДВ может быть разным.

2. Выделение энергии колебательных и электронных степеней свободы, запасенной во время ударного перехода в процессе релаксации может обуславливать «тепловой эффект», сравнимый с реализующимся при детонации газов.

3. Энергия активации химической реакции в явлении неустойчивости ДВ играет второстепенную роль, поскольку она определяет, главным образом, время задержки воспламенения, в ходе которого энергия практически не выделяется, а газодинамические параметры потока меняются очень мало. Реакции с тройными столкновениями, которые, в основном, и отвечают за освобождение химической энергии, имеют очень малую или «отрицательную» энергию активации, скорость их пропорциональна кубу плотности, а не экспоненте от обратной температуры. Это необходимо учитывать при численных расчетах профиля и устойчивости детонационных волн и сопоставлении данных с экспериментом, поскольку **профиль** параметров в стационарной зоне детонационной волны **определяет кинетика выделения тепла**.

4. Сохранение неустойчивости пересжатых ДВ, когда тепловой эффект химической реакции ΔH_x^0 становится отрицательным (смеси типа «В»), объясняется энерговыделением, возникающим вследствие перестройки и «упрощения» молекул в ходе химической реакции. Освобождение накопленной в ходе ударного перехода энергии внутренних степеней свободы, обеспечивает дополнительный подвод энергии к потоку. Волна становится устойчивой, когда при дальнейшем пересжатии этот подвод полностью поглощается усилением диссоциации продуктов детонации.

5. Хотя источник энергии тот же (внутренние степени свободы), неустойчивость УВ не связана с перестройкой молекул, она появляется тогда, когда создаются условия для возникновения неравновесности между поступательными и внутренними сте-

пенями свободы. Этому способствует пониженная плотность и наличие большого числа внутренних степеней свободы или метастабильных электронных состояний молекул или атомов среды. Время релаксации колебательных и электронных степеней свободы при таких условиях может оказаться заметно больше, чем поступательных. При достаточно быстром спаде температуры в волне разрежения, создаётся неравновесность между внутренними и поступательными степенями свободы и источник свободной энергии для возникновения неустойчивости.

6. Процессы, происходящие внутри ударного перехода, могут приводить к тому, что по его завершении среда будет иметь большое число активных радикалов, что приведет к резкому изменению кинетики химического превращения. Самовоспламенение может носить характер вырожденного теплового взрыва, без четко выделенного периода индукции. В газах роль такого «вырождающего» фактора или «горячих точек» играют поперечные волны.

Заключение

Необходимо продолжить расчеты пересжатых детонационных волн в смесях второго типа с целью получения уточненных данных о величине энергии внутренних степеней свободы за УВ при скорости, для которой $q_x=0$.

Желательны эксперименты по регистрации перехода пересжатых волн от неустойчивого к устойчивому режиму на современном уровне и для более широкого диапазона смесей, а также уточнение диапазона давлений, в котором наблюдается неустойчивость УВ. Это дало бы возможность получить дополнительные подтверждения выводов этой работы, или найти аргументы против.

Интересно было бы подойти к вопросам устойчивости УВ, используя для расчетов релаксации степеней свободы аппарат уравнений Больцмана.

Работа выполнена при поддержке ведущей научной школы «Механика ударных волн и детонационных процессов» (грант № НШ-2073.2003.1).

Литература:

1. **Войцеховский Б.В., Митрофанов В.В., Топчийн М.Е.** Структура фронта газовой детонации. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1963.
2. **Топчийн М.Е.** Детонационные волны в газах: Дис.... докт. физ.- мат. наук. Новосибирск, 1974.
3. **Николаев Ю.А., Топчийн М.Е.** Расчет равновесных течений в детонационных волнах в газах // ФГВ. 1977. №3. С.393-404.
4. **Дьяков С.П.** Об устойчивости ударных волн // ЖЭТФ. 1954. Т.27, в.3.(9). С.288-295.
5. **Троцюк А.В., Ульяницкий В.Ю.** О параметрах детонационных волн в газе, возбуждаемых при концентрированном выделении энергии// ФГВ. 1983. №6. С.76-82.
6. **Манжалей В.И., Субботин В.А.** Экспериментальное исследование устойчивости пересжатой детонации в газах // ФГВ. 1976. №6. С.935-942.
7. **Щелкин К.И.** Два случая неустойчивого горения // ЖЭТФ. 1959. Т.36, № 2. С.600-606.
8. **Зайдель Р.М.** Об устойчивости детонационных волн в газовых смесях//Докл. АН СССР. 1961. Т.136, № 5. С.1142-1145.
9. **Пухначев В.В.** Об устойчивости детонации Чепмена-Жуге // Докл. АН СССР. 1963. Т.149, № 4. С.798-801.
10. **Пухначев В.В.** Об устойчивости детонации Чепмена-Жуге: Дис.... канд.физ.-мат. наук. Новосибирск, 1963.
11. **Пухначев В.В.** Об устойчивости детонации Чепмена-Жуге // ПМТФ. 1965. № 4. С.79-85.
12. **Erpenbeck J.J.** Stability of Idealized One-Reaction Detonations // The Physics of Fluids. 1964. v.7. No.5. PP. 684-696.
13. **Erpenbeck J.J.** Stability of Idealized One-Reaction Detonations: Zero Activation Energy // The Physics of Fluids. 1965. v.8. No.6. PP. 1192-1193.
14. **Griffiths R., Sanderman R., Hornung H.** J.Phys. D: Appl. Phys.J., 1975. V.9 p.1681.
15. **Glass L., Lin W.** // J. Flu. Mech. 1976. v.84. № 1.
16. **Барышников А.С., Бедин А.П., Масленников А.Г., Мишин Г.И.** О неустойчивости фронта головной ударной волны.// Письма в ЖТФ. 1979.,т.5, С.281-284.
17. **Барышников А.С., Скворцов Г.Е.** Неустойчивость ударных волн в релаксирующей среде // ЖТФ. 1979. Т.49, № 11. С. 2483-2485.

18. **Мишин Г.И., Бедин А.П., Ющенко Н.И., Скворцов Г.Е., Рязин А.П.** Аномальная релаксация и неустойчивость ударных волн в газах // ЖТФ. 1981. Т.51, № 11.С.2315-2324.

19. **Лосев С.А., Ступоченко Е.В., Осипов А.И.** Релаксационные процессы в ударных волнах. Физматгиз, Москва, 1965.

20. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. **В.П.Глушко**, т.2, Таблицы термодинамических свойств.. Изд. АН СССР, М.; 1962 (См. также: Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. **В.П.Глушко**, кн.2.,т.2, «Наука», М.; 1979)

21. **Васильев А.А.** Параметры ударных волн в газах.// Методические указания. Изд. Новосибирского Государственного университета, Новосибирск, 1990, С.26-31.

22. **Козлов П.В., Лосев С.А., Романенко Ю.В., Шаталов О.П.**/ Поступательная неравновесность во фронте ударной волны в аргоне // Препринт № 27-97. Институт Механики МГУ. М., 1997.

23. **Козлов П.В., Лосев С.А., Романенко Ю.В.**/ Поступательная неравновесность во фронте ударной волны в аргоне// Вестник Московского Университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 1998, №5, стр.46-51.

24. **Дремин А.Н., Савров С.Д., Трофимов В.С., Шведов К.К.**/Детонационные волны в конденсированных средах. М.: Наука, 1970, 171 с.

Таблица. Молекулярные массы некоторых смесей, параметры в химике, в точке Чепмена-Жуге, и пересжатых волн (из [2,3]).

Смеси→ Парам.↓	Тип «А»				Тип «В»					
	2H ₂ +O ₂	2H ₂ +O ₂ +7Ar	2CO+O ₂	C ₂ H ₂ +24O ₂	CH ₄ +2O ₂	CH ₄ +2O ₂ +2Ar	CH ₄ +2O ₂ +7Ar	2C ₂ H ₂ +5O ₂	2C ₂ H ₂ +5O ₂ +21Ar	N ₂ O+CO
P ₀ (атм)	0,1	1,0	1,0	0,1	0,1	0,2	1,0	1,0	1,0	1,0
μ ₀	12,01	31,56	29,34	31,76	26,68	31,99	35,96	30,30	37,53	36,01
μ _{СJ}	14,08	34,18	34,53	32,30	20,44	27,44	33,72	23,31	35,97	31,50
μ ₃	12,37	32,24	30,77	30,59	17,99	25,52	31,55	20,12	33,57	28,57
μ ₄	11,23	30,91	28,13	28,99	16,34	24,29	30,15	18,17	32,36	26,73
γ ₀	1,397	1,554	1,396	1,385	1,360	1,462	1,554	1,328	1,528	1,325
γ _s	1,320	1,492	1,298	1,283	1,176	1,245	1,357	1,194	1,414	1,209
γ _{СJ}	1,225	1,419	1,212	1,257	1,227	1,288	1,384	1,266	1,442	1,242
γ _{s3}	1,270	1,462	1,272	1,255	1,155	1,227	1,337	1,188	1,409	1,196
γ ₃	1,254	1,443	1,245	1,258	1,260	1,310	1,416	1,317	1,485	1,274
γ _{s4}	1,251	1,448	1,264	1,241	1,151*	1,221	1,331	1,140*	1,406	1,190
γ ₄	1,283	1,466	1,273	1,272	1,290	1,328	1,440	1,356	1,514	1,297
π _s	30,12	28,74	32,66	24,22	50,74	43,10	34,04	64,59	38,96	45,97
π _{СJ}	17,32	16,85	18,48	13,20	27,10	25,26	19,48	33,84	22,14	24,58
π _{s3}	79,72	55,19	86,07	63,89	133,8	82,90	65,51	169,0	74,46	120,6
π ₃	78,81	53,66	83,97	60,99	124,2	75,10	61,71	155,0	59,83	111,9
π _{s4}	122,5	75,89	131,8	97,97	205,0*	113,9	90,70	257,6*	102,1	184,3
π ₄	125,2	77,54	133,1	97,53	197,4	108,3	89,05	245,1	100,2	176,9
D _{СJ}	2713	1693	1799	1484	2290	1961	1685	2425	1776	1884
D ₃	4368	2331	2896	2390	3686	2699	2319	3904	2446	3033
D ₄	5390	2726	3573	2949	4549	3156	2711	4817	2860	3744
T _s	1646	2054	2384	1281	1791	1941	2002	2210	2384	1752
T _{СJ}	3278	3077	3525	2272	3327	3313	3000	4215	3525	3479
T _{s3}	3522	3568	3661	2674	3656	3190	3388	4933	4195	3784
T ₃	3823	3906	4302	3165	3931	3789	3583	5331	4470	4505
T _{s4}	4991	4713	5275	3793	5156*	4122	4434	6650*	5590	5459
T ₄	4115	4319	4827	3551	4274	4048	3889	6101	5085	5320
ΔH _x ⁰	16050	8327	20346	11500	26028	17390	10771	29512	11221	23765

*) Данные для ударных волн взяты из работы [21].

