

СОСТОЯНИЕ СЕРЫ ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

И. М. Воскобойников

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 117977 Москва, voskob@chph.ras.ru

Выполнены расчеты параметров состояния вещества за фронтом ударной волны в сере с учетом возможности деструкции исходного состояния S_8 до S_2 при температурах выше 10^3 К. С использованием адиабаты Гюгонио жидкого сероуглерода построена адиабата S_2 при температурах выше 10^3 К и давлениях выше 10 ГПа в предположении деструкции сероуглерода до серы и углерода. Проведено сравнение результатов расчета адиабат Гюгонио кристаллической и расплавленной серы с экспериментальными данными.

Ключевые слова: сера, адиабата Гюгонио, фронт ударной волны.

АДИАБАТА ГЮГОНИО СЕРЫ

При взаимодействии серы с различными соединениями, в том числе с металлами, выделяется большое количество энергии. Для описания твердофазных реакций сульфидирования за фронтом ударной волны наряду с другими параметрами необходимы сведения о состоянии серы при высоких давлениях и температурах, в том числе об адиабате Гюгонио. При этом надо учитывать, что в стандартных условиях структурной частицей серы являются не отдельные атомы, а соединение S_8 . При повышении температуры возможна деструкция до S_2 , причем энергия разрыва связи при отрыве S_2 от более сложного фрагмента равна приблизительно $32 \div 36$ ккал/моль. Процесс идет с поглощением энергии (≈ 99 ккал/моль), поскольку теплота образования S_2 около 30,8 ккал/моль, а S_8 — 24 ккал/моль.

Отметим, что энергия разрыва связи С—Вг примерно вдвое больше расходуемой на отрыв группы S_2 , а диссоциация бромформа за фронтом ударной волны за время менее 0,1 мкс наблюдается при температуре $T > 2 \cdot 10^3$ К [1]. Есть основание полагать, что сера в виде S_8 будет частично разлагаться за фронтом ударной волны, если температура превысит 10^3 К. Оценки (с использованием в законе Аррениуса значений $z = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и $E/R = 16$) температуры, при которой ожидается частичная деструкция S_8 за фронтом волны, дают значение $0,9 \cdot 10^3$ К. Это согласуется с наблюдаемым уменьшением числа атомов в молекуле $S_8 \rightarrow S_6 \rightarrow S_4 \rightarrow S_2$ в парообразной сере при повышении температуры. Обнаружено,

что при $T = (1,1 \div 1,7) \cdot 10^3$ К пары серы состоят главным образом из двухатомных молекул, а при $T > 2 \cdot 10^3$ К — из атомов.

Для проведения оценок использовалось выражение $c_v dT + T(\partial p / \partial T)_v dv = dQ$, следующее из 1-го начала термодинамики при отсутствии теплоотвода. Здесь T — температура, p — давление, v — удельный объем, Q — удельная теплота превращения, c_v — удельная теплоемкость. Пренебрегая на начальном этапе изменением удельного объема в ходе превращения и обратной реакцией ассоциации, из закона Аррениуса для реакции первого порядка с учетом соотношения $dQ = Q_0 dm$ получаем уравнение $dT/dt = -(Q_0 z / c_v)[1 + c_v(T - T_0)] \exp(E/RT)$. Здесь Q_0 — удельная теплота превращения, T_0 — температура непосредственно за ударным фронтом, m — степень превращения, E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная. В табл. 1 приведены оценки изменения во времени температуры и степени превращения при начальных температурах $T_0 = 1500, 2000$ и 2500 К. Обратим внимание на то, что температуры на контактной границе «экран (пластина) — образец», достигаемые за характерное для ударно-волнового эксперимента время $0,1 \div 0,2$ мкс, близки, в то время как степени превращения существенно различаются.

Начальный участок адиабаты Гюгонио можно описать выражением $u_s = \sqrt{B_0 / \rho_0} + (B_0' + 1)u_p / 4 = 2,14 + 1,75u_p$. Здесь u_s — скорость распространения волны, u_p — массовая скорость за фронтом, ρ_0 — начальная плотность вещества, c_0 — объемная скорость звука, $B_0 = \rho_0 c_0^2 = 9,5$ ГПа — модуль сжимаемости

Таблица 1
Изменение температуры и степени деструкции серы S₈
во времени при различных начальных температурах

<i>t</i> , мкс	<i>T</i> , 10 ³ К	<i>m</i>	<i>T</i> , 10 ³ К	<i>m</i>	<i>T</i> , 10 ³ К	<i>m</i>
0	1,5	0	2	0	2,5	0
0,0001	1,451	0,024	1,632	0,177	1,695	0,386
0,0002	1,412	0,042	1,522	0,229	1,577	0,443
0,0003	1,385	0,055	1,471	0,254	1,524	0,468
0,0005	1,341	0,076	1,403	0,287	1,453	0,502
0,001	1,268	0,112	1,307	0,333	1,354	0,550
0,002	1,197	0,146	1,229	0,370	1,274	0,589
0,005	1,100	0,192	1,128	0,419	1,169	0,639
0,01	1,053	0,215	1,079	0,442	1,119	0,663
0,02	1,005	0,237	1,030	0,466	1,069	0,687
0,05	0,938	0,270	0,961	0,499	0,997	0,721
0,1	0,903	0,286	0,925	0,516	0,961	0,739
0,2	0,868	0,303	0,889	0,533	0,924	0,757

кристаллической серы, $B'_0 = \partial B_0 / \partial p = 6$. Это выражение согласуется с результатами измерения [2] при $u_p \leq 2,2$ мм/мкс и принятым для их описания выражением $u_s = 2,37 + 1,59u_p$. В то же время значение коэффициентов в предложенной в [2] адиабате Гюгонио расплавленной серы $u_s = 1,96 + 2,01u_p$ трудно объяснить с учетом скорости звука в начальном состоянии 1,35 мм/мкс. Возможно, что такой вид адиабаты Гюгонио обусловлен наличием нескольких форм серы в расплаве. К слову, ни в одной из исследованных фазовых T - p -диаграмм элементов не наблюдалось такого разброса результатов, как у серы. Связано это со значительной склонностью серы к переохлаждению в жидком состоянии, что сильно затрудняет исследование равновесных фазовых границ.

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУР УДАРНО-ВОЛНОВОГО СЖАТИЯ СЕРЫ

Для оценки вероятности деструкции серы за фронтом ударной волны был проведен расчет зависимости температуры от интенсивности волны. Использовалась схема, которая ранее проверялась путем сравнения с экспериментальными данными для органических жидкостей. Решалось уравнение [3] $c_v(dT_1/du_p) =$

$u_p - (c_0 + au_p^2)(u_p - c_{v1}\Gamma_0 T_1/u_s)/u_s$, где c_v — полная теплоемкость, c_{v1} — теплоемкость межмолекулярного взаимодействия ($6R$ на фрагмент с 2–3 атомами углерода в многоатомных молекулах органических соединений), Γ_0 — коэффициент Грюнайзена в начальных условиях (в проведенных расчетах отношение коэффициента Грюнайзена к удельному объему v принималось постоянным). Структурной частицей в модели принята молекула, а не атом, причем из-за значительного различия энергий меж- и внутримолекулярных взаимодействий предполагается, что вклады внутримолекулярных связей в теплоемкость не меняются со степенью сжатия вещества. Адиабата Гюгонио здесь записана в виде $u_s = c_0 + bu_p - au_p^2$.

Результаты расчетов температур при выбранной для структурной частицы S₈ межмолекулярной теплоемкости $10R$ приведены в табл. 2 и 3 для твердого и жидкого состояний. Температура 10³ К достигается при давлении за фронтом волны при $p \approx 12$ ГПа и $u_p = 1,35$ мм/мкс. Примерно при тех же состояниях наблюдалось качественное изменение электрического сопротивления серы в [2] (при увеличении массовой скорости от 1,1 до 1,35 мм/мкс сопротивление уменьшалось на два порядка).

Таблица 2
 Параметры ударно-волнового сжатия
 кристаллической серы при отсутствии
 деструкции за фронтом волны

u_p , мм/мкс	u_s , мм/мкс	p , ГПа	T , 10^3 К
0,5	3,165	3,276	0,441
1,0	3,96	8,197	0,713
1,3	4,437	11,94	0,968
1,4	4,596	13,319	1,070
1,5	4,755	14,764	1,182
2,0	5,55	22,977	1,89
2,5	6,345	32,835	2,864
3,0	7,14	44,339	4,123

Таблица 3
 Параметры ударно-волнового сжатия
 жидкой серы при отсутствии
 деструкции за фронтом волны

u_p , мм/мкс	u_s , мм/мкс	p , ГПа	T , 10^3 К
0,5	3,01	2,709	0,566
1,0	3,92	7,056	0,867
1,1	4,102	8,122	0,952
1,2	4,284	9,253	1,046
1,5	4,83	13,041	1,384
2,0	5,74	20,664	2,156
2,5	6,65	29,925	3,207
3,0	7,56	40,824	4,551

Нельзя априори исключить версию о том, что изменение сопротивления связано с деструкцией S_8 при $T > 10^3$ К, хотя, конечно, причина может быть и иной, а отмеченное совпадение случайно.

Рассчитанные без учета деструкции серы значения температур для достаточно интенсивных волн существенно больше измеренных температур фронтов [4], причем в случае жидкой серы наблюдалось более чем на порядок уменьшение яркости свечения при выходе волны на контактную границу с LiF. Поскольку на диаграмме «давление — массовая скорость» адиабата Гюгонио LiF расположена заметно выше адиабаты серы, температура вещества на контактной границе не ниже температуры вещества за фронтом проходящей вол-

ны. При $p \approx 40$ ГПа рассчитанные для твердой и жидкой фаз серы значения температур отличаются на 700 К. Измеренные температуры ударных фронтов в кристаллической сере при $u_p = 2,8 \div 2,9$ мм/мкс лежат в диапазоне $(2,1 \div 2,6) \cdot 10^3$ К, а рассчитанные без учета деструкции S_8 — в диапазоне $(3,6 \div 3,9) \cdot 10^3$ К. Для жидкой серы при $u_p = 2,2 \div 3,0$ мм/мкс измеренные и рассчитанные температуры ударных фронтов без учета деструкции S_8 равны $(1,85 \div 3,6) \cdot 10^3$ и $(2,4 \div 4,5) \cdot 10^3$ К соответственно.

Наблюдавшееся уменьшение яркости свечения волны в жидкой сере вблизи границы с материалом окна подобно изменению яркости свечения при выходе интенсивной волны из галогенсодержащих углеводородов [1]. Это объяснялось диссоциацией исходного соединения за фронтом волны при превышении некоторой температуры. В таких случаях свечение фронта определяется не только свечением вещества в конечном состоянии с температурой, заметно меньшей температуры вещества непосредственно за фронтом, но и излучением слоев с неполным превращением, расположенных ближе к фронту. Яркость свечения вещества вблизи контактной границы определяется только температурой вещества конечного состояния при учете изменения ее в отраженной от контактной границы волне. Прогнозирование яркости свечения фронта и количественная интерпретация результатов измерений невозможны из-за отсутствия данных об излучательной способности вещества в разных слоях, хотя, конечно, температура фронта априори ниже или равна температуре вещества непосредственно за передним фронтом при отсутствии заметного превращения за ним.

В [4] остались без должного объяснения некоторые особенности регистрации температуры для серы, что ограничивает возможность привлечения результатов этой работы для дальнейшего обсуждения. Например, яркость свечения фронта волны в образце твердой серы убывала во времени, что вроде бы предполагает затухание волны из-за соизмеримости времен ее распространения по образцу и превращений за фронтом. Это не согласуется с тем, что до прихода тыльной волны разгрузки сохраняется постоянной яркость свечения волны в индикаторной жидкости за образцом серы, что указывает на отсутствие затухания волны. Яркость свечения в момент вы-

Таблица 4

Результаты расчета адиабаты Гюгонио сероуглерода

p , ГПа	u_1 , мм/мкс	v_1 , см ³ /г	u_p , мм/мкс	v , см ³ /г	v_2 , см ³ /г	u_{2p} , мм/мкс	v_{02} , см ³ /г	u_{2s} , мм/мкс
10	0,241	0,279	2,047	0,376	0,392	2,229	0,888347	3,986
15	0,352	0,277	2,586	0,347	0,360	2,814	0,888343	4,736
20	0,462	0,274	3,041	0,331	0,341	3,308	0,88834	5,371
30	0,676	0,270	3,807	0,310	0,317	4,138	0,888337	6,440
35	0,781	0,268	4,142	0,303	0,309	4,501	0,888336	6,908
40	0,884	0,266	4,454	0,297	0,303	4,838	0,888335	7,344
45	0,986	0,264	4,747	0,292	0,298	5,155	0,888335	7,754
50	1,086	0,262	5,024	0,288	0,293	5,455	0,888334	8,142

хода ударной волны из расплавленной серы в LiF резко уменьшалась, а при выходе волны из кристаллической серы менялась мало, хотя в обоих вариантах ожидалось качественно одинаковое изменение.

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЙ СЕРЫ ПО ДАННЫМ ОБ УДАРНО-ВОЛНОВОМ СЖАТИИ СЕРОУГЛЕРОДА

Адиабата Гюгонио жидкого сероуглерода (см., например, [5]) имеет четко выраженную особенность, которая вызвана тем, что превращение вещества за фронтом протекает с заметным уменьшением удельного объема при $p > 6$ ГПа. Наиболее вероятными продуктами превращения являются сера и углерод. При $u_s > 3,5$ мм/мкс, что выше границы превращения, адиабата может быть описана выражением $u_s = 1,11 + 1,35u_p$ при начальной плотности $\rho_0 = 1,261$ г/см³. При $p \leq 6$ ГПа адиабата Гюгонио записывается в виде $u_s = 1,18 + 1,67u_p$. В этих условиях температура вещества в конечном состоянии по измерениям [6] превышает $1,5 \cdot 10^3$ К и при $p = 10 \div 25$ ГПа описывается соотношением $T = 2,73 \ln p - 4,69$. Есть основания полагать, что образующаяся сера будет в виде S₂. При существенно более высоких температурах возможна диссоциация до атомов (энергия разрыва связи в S₂ равна 98,5 ккал/моль). Ожидаемые температуры для наблюдения диссоциации до атомов за фронтом ударной волны — $4 \cdot 10^3$ К.

В предположении разложения сероуглерода до углерода и серы и аддитивности удель-

ного объема продуктов деструкции были вычислены удельные объемы серы. Из-за малости коэффициента термического расширения в подобных оценках можно пренебречь различием удельных объемов в продуктах деструкции и на адиабате серы, вызванным различием соответствующих температур. Результаты расчетов представлены в табл. 4. В соответствии с фазовой диаграммой углерод взят в форме алмаза, адиабата Гюгонио которого при плотности $\rho_0 = 3,51$ г/см³ имеет вид $u_s = 12,16 + u_p$ [7].

Для алмаза (значения с индексом 1, массовая доля m_1) и сероуглерода (значения с индексом 2) использовались выражения $u_p = \sqrt{p/\rho_0 b + (c_0/2b)^2} - c_0/2/b$ и $v = (c_0 + (b - 1)u_p)/(c_0 + bu_p)\rho_0$. Адиабата Гюгонио записана в виде $u_s = c_0 + bu_p$. Вследствие аддитивности удельного объема продуктов деструкции для серы (индекс 2) использовались соотношения $v_2 = (v_{12} - m_1 v_1)/(1 - m_1)$, $u_{2p} = \sqrt{(u_{12}^2 - m_1 u_1^2)/(1 - m_1)}$, $v_{02} = u_2^2/p + v_2$ и $u_{2s} = pv_{02}/u_{2p}$ ($m_1 = 0,158$).

Оказалось, что найденные таким образом значения параметров серы можно описать соотношением $u_s = 1,104 + 1,29u_p$ при $\rho_{02} = 1,126$ г/см³. Отметим исключительно малый разброс значений $\rho_{02} = 1/v_{02}$ при разных давлениях. Это можно рассматривать как некоторое подтверждение исходного предположения, использованного для вычисления удельного объема серы из адиабаты Гюгонио сероуглерода.

Для дальнейшего рассмотрения существенным обстоятельством является не слишком

Таблица 5
Удельные объемы различных модификаций серы

Модификация	v , см ³ /г, при p , ГПа				
	15	20	30	35	40
Сера кристаллическая	0,330	0,316	0,297	0,290	0,284
Сера жидкая	0,389	0,368	0,340	0,329	0,321
Сера S ₂ (из сероуглерода)	0,360	0,341	0,317	0,309	0,303

Таблица 6
Расчет адиабаты Гюгонио серы с учетом частичной деструкции серы S₈

Состояние	m	p , ГПа	T , 10 ³ К	u_s , мм/мкс	u_p , мм/мкс	v , см ³ /г	
Жидкость	0,1	10	0,818	4,32	1,285	0,39	
		12	0,979	4,609*	1,445*	0,381	
		15	1,222	5,014	1,664	0,37	
	0,2	15	0,794	4,931	1,688	0,365	
		18	0,982	5,288*	1,889*	0,357	
		20	1,107	5,509	2,015	0,352	
	0,3	30	0,948	6,407	2,599	0,33	
		31	0,99	6,495*	2,65*	0,329	
		35	1,158	6,832	2,843	0,324	
	0,35	45	0,979	7,558	3,305	0,312	
		46	1,009	7,629*	3,346*	0,312	
		50	1,13	7,909	3,509	0,309	
	Кристалл	0,1	20	0,926	5,247	1,841	0,314
			22	1,021	5,431*	1,959*	0,309
			25	1,162	5,693	2,121	0,303
0,2		45	0,941	7,137	3,045	0,277	
		48	1,012	7,327*	3,164*	0,274	
		50	1,06	7,451	3,241	0,273	

большое различие удельных объемов всех рассматриваемых состояний серы при $p > 30$ ГПа (табл. 5). Значения удельного объема серы S₂, полученные из адиабаты сероуглерода, в рассматриваемом диапазоне давлений занимают промежуточное положение между значениями для твердого и расплавленного состояний серы. Это позволяет надеяться, что частичная деструкция серы S₈ за фронтом ударной волны не приведет к существенному изменению адиабаты Гюгонио исследуемого состояния.

ВОЗМОЖНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ АДИАБАТЫ ГЮГОНИО СЕРЫ ВСЛЕДСТВИЕ ДЕКТРУКЦИИ ЗА ФРОНТОМ ВОЛНЫ

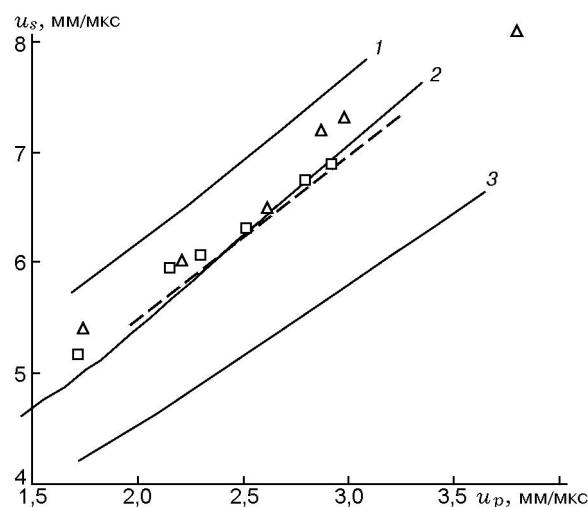
Деструкция серы будет иметь место при превышении температурой за фронтом волны некоторого значения, выбранного для первых оценок равным 10³ К. Процесс деструкции снижает температуру до этого значения. Чем больше температура исходного вещества за фронтом волны превышает данное значение, тем больше глубина превращения. При этом

не учитывалось развитие процесса во времени, которое предполагалось достаточно малым. В указанных предположениях деструкцию можно учесть, воспользовавшись схемами, которые были развиты для расчета адиабат Гюгонио органических соединений при деструкции их до воды, метана, углерода и т. д. или гидразина при разложении его до азота и аммиака. В данном случае конечными продуктами превращения являются сера в исходном состоянии и S_2 . Их адиабата Гюгонио либо экстраполировалась по значениям, при которых деструкция отсутствовала ($T < 10^3$ К), либо определялась при пересчете адиабаты сероуглерода. Подбиралась доля разложившейся серы m , при которой рассчитанная температура вещества за фронтом была $\approx 10^3$ К. Соответствующие значения приведены в табл. 6 (обозначены звездочкой). Результаты расчета адиабат Гюгонио при деструкции твердой и жидкой серы по достижении температуры 10^3 К приведены на рисунке в сравнении с измеренными значениями. Обратим внимание на близость адиабат Гюгонио, экспериментальных и рассчитанных со степенью деструкции S_8 , подобранной под температуру 10^3 К. Деструкция серы незначительно меняет вид адиабаты Гюгонио.

Оценки адиабаты Гюгонио в предположении, что все вещество за фронтом волны переходит в S_2 (см. сплошные линии 1 и 3 на рисунке), не согласуются с экспериментальными адиабатами Гюгонио кристаллической и расплавленной серы в исследованном диапазоне давлений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сера в нормальных условиях находится в соединении S_8 , которое при температурах выше 10^3 К разлагается до S_2 , а при более высоких температурах — до атомарного состояния. Это должно учитываться при описании состояний серы за фронтами достаточно интенсивных ударных волн. Поскольку параметры конденсированного состояния S_2 неизвестны, его плотность и адиабата Гюгонио были оценены из анализа адиабаты Гюгонио сероуглерода в предположении его деструкции за фронтом волны до S_2 и углерода в форме алмаза. Температура продуктов деструкции сероуглерода при давлениях за фронтом ударной волны $10 \div 25$ ГПа находится в диапазоне



Сравнение рассчитанных адиабат Гюгонио при частичной деструкции за фронтом кристаллической (сплошная линия 2) и жидкой (штриховая линия 2) серы с экспериментальными данными (квадраты и треугольники соответственно):

сплошные линии 1 и 3 — расчет в предположении полной деструкции твердой и жидкой серы за фронтом волны

$(1,6 \div 4,2) \cdot 10^3$ К, что позволяет предположить существование серы в соединении S_2 .

Рассчитанные адиабаты Гюгонио кристаллической и расплавленной серы в предположении частичной деструкции исходного состояния S_8 до S_2 при превышении температурой вещества за фронтом значения 10^3 К находятся в хорошем согласии с результатами измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгобородов А. Ю., Воскобойников И. М., Толстов И. К. О диссоциации галогенпроизводных метана при ударном сжатии // Хим. физика. 1991. Т. 10, № 5. С. 679–686.
2. Постнов В. И. Электропроводность твердых веществ в различных режимах динамического сжатия: Дис. ... канд. техн. наук. Черноголовка, 1986.
3. Воскобойников И. М., Гоголя М. Ф. Описание состояния вещества за фронтом ударной волны // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 3. С. 105–110.
4. Гоголя М. Ф., Бражников М. А. Некоторые параметры ударного сжатия серы // Журн. техн. физики. 1992. Т. 62, вып. 3. С. 197–200.

-
5. **Dick R. D.** Shock wave compression of benzene, carbon disulfide, carbon tetrachloride, and liquid nitrogen // J. Chem. Phys. 1970. V. 52, № 12. P. 6021–6032.
6. **Воскобойников И. М.** Свечение ударной волны в жидком сероуглероде // Хим. физика. 1991. Т. 10, № 5. С. 672–678.

Поступила в редакцию 29/XII 2003 г.
