

УДАРНО-ВОЛНОВОЕ СЖАТИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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 карбонильных соединениях. Рассмотрены следующие варианты: сохранение исходного соединения, его деструкция до воды, метана и углерода, полимеризация и др. Проведено сравнение результатов расчета с экспериментальными адиабатами Гюгонно. Превращения кетонов, кислот и эстеров с характерными временами $0,001 \div 0,1$ мкс наблюдались при температуре исходного соединения за фронтом волны выше $(1,1 \div 1,3) \cdot 10^3$ К. За то же время пары соединений разлагались в реакции первого порядка при температурах выше $2 \cdot 10^3$ К. Превращения ангидридов карбоновых кислот наблюдались при температуре исходного соединения за фронтом ударной волны выше $1,6 \cdot 10^3$ К. Примерно при той же температуре в реакции первого порядка разлагаются их пары.

Ключевые слова: карбонильные соединения, адиабаты Гюгонно (ударные адиабаты), температуры и превращения вещества за фронтом волны.

К карбонильным соединениям относятся кетоны, амиды, сложные эфиры (эстеры), органические кислоты, ангидриды и альдегиды, в структуре молекулы которых имеется кратная связь $C=O$. Как и все органические соединения, карбонильные соединения претерпевают химические превращения за фронтами достаточно интенсивных ударных волн с большим или меньшим изменением удельного объема, что находит отражение в ходе адиабат Гюгонно (ударных адиабат). Природа этих превращений неясна, а параметры состояния исходного вещества, по достижении которых они наблюдаются, в общем случае нуждаются в уточнении.

АДИАБАТЫ ГЮГОНИО КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Значительная часть данных об адиабатах Гюгонно карбонильных соединений получена в [1, 2]. На приведенных в [1, 2] графиках отмечались особенности в ходе адиабат при массовых скоростях $u_p \approx 1,8 \div 2,5$ мм/мкс, но границы превращения для каждого из соединений не конкретизировались. На рис. 1 с целью уточнения границ построены адиабаты Гюгонно ацетона $((CH_3)_2CO)$ и циклогексанона $(C_6H_{10}O)$ в координатах «скорость распространения ударной волны u_s — массовая скорость u_p ». Экс-

периментальные значения взяты из [1], расчеты выполнены по обобщенной зависимости [3] в предположении сохранения за фронтом волны исходного соединения и по схеме [4] в предположении деструкции исходного соединения до воды, метана и углерода. При описании продуктов деструкции предполагалась аддитивность удельного объема смеси от удельных объемов компонентов при равных давлениях и температурах. Заметное изменение хода адиабат Гюгонно наблюдается при $u_p > 2,2$ мм/мкс.

На рис. 2 и 3 представлены адиабаты Гюгонно муравьиной ($HCOOH$), уксусной (CH_3COOH), янтарной $((CH_2COOH)_2$) и пальмитиновой ($C_{15}H_{31}COOH$) кислот, а также ангидридов масляной $((C_3H_7CO)_2O$), капроновой $((C_5H_{11}CO)_2O$) и миристиновой $((C_{13}H_{27}CO)_2O$) кислот [1, 2]. Изменение хода адиабат кислот происходит примерно при тех же массовых скоростях ($2,1 \div 2,2$ мм/мкс), что и для кетонов, и, возможно, при несколько больших массовых скоростях (до 3 мм/мкс) для двух первых ангидридов. Шаг по массовой скорости, с которым определялись адиабаты, не позволяет указать границу диапазона точнее. Особенно это относится к адиабатам ангидридов, изменение наклона которых из-за превращения исходного соединения мало. Оно несколько лучше прослеживается при сравнении с результатами расчета.

Некоторые экспериментальные значения скоростей распространения волн трудно объяснить, хотя их изменение с интенсивностью волны ожидаемо. Например, рассчитанные в

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 00-03-32162а) и комплексной программы РАН «Физика и химия экстремального состояния вещества».

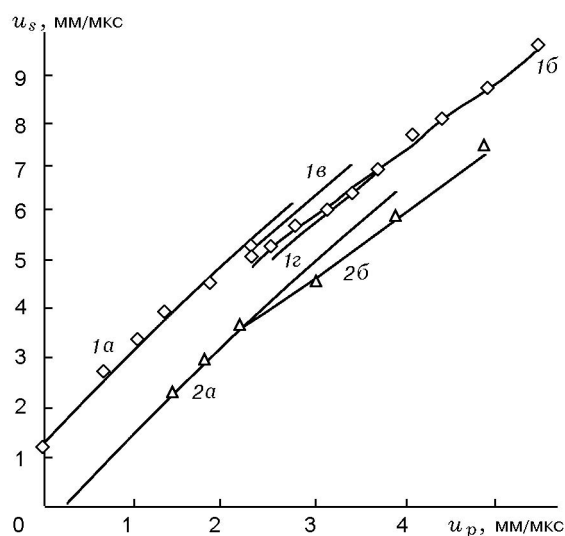


Рис. 1. Адиабаты Гюгонно ацетона (ромбы, линии 1а–1г) и циклогексанола (треугольники, линии 2а, 2б):

точки — эксперимент [1], линии — расчет: 1а, 2а — при сохранении исходного соединения, 1б, 2б — при деструкции до воды, метана и углерода, 1в — в предположении конденсации до формона, 1г — в предположении полимеризации; данные для циклогексанола построены в координатах $u_s - 2$, u_p

разных предположениях относительно превращения исходного соединения адиабаты Гюгонно пальмитиновой кислоты и ангидрида миристиновой кислоты практически совпадают. Это определяется наличием в структуре молекул соединений углеродных цепей почти одинаковой длины. Экспериментальные зависимости $u_s(u_p)$ вблизи границы превращения заметно отличаются, по-видимому, из-за завышенных значений для ангидрида миристиновой кислоты (см. рис. 3), в то время как при $u_p < 1,5$ мм/мкс и $u_p > 3,5$ мм/мкс это различие заметно меньше. По результатам расчетов ожидалось смещение адиабат Гюгонно соединений относительно друг друга только на $0,15 \div 0,2$ мм/мкс. Если считать, что в измерениях отсутствует ошибка, то расхождение измеренных и рассчитанных значений выше границы превращения может быть вызвано соизмеримостью времен прохождения волной толщин образцов и превращения вещества за фронтом волны. Изменение наклона адиабат пальмитиновой кислоты и ангидрида миристиновой кислоты происходит при тех же массовых скоростях, что и у остальных кислот, но меньших, чем для двух других ангидридов.

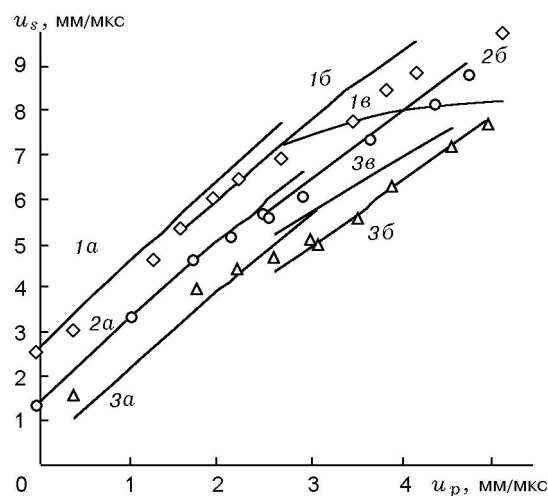


Рис. 2. Адиабаты Гюгонно янтарной кислоты (ромбы, линии 1а, 1б, 1в), муравьиной кислоты (кружки, линии 2а, 2б) и уксусной кислоты (треугольники, линии 3а, 3б, 3в):

точки — эксперимент [1], линии — расчет: 1а, 2а, 3а — при сохранении исходного соединения, 1б, 2б, 3б — при деструкции до воды, метана и углерода, 1в, 3в — в предположении декарбонизации; данные для уксусной кислоты построены в координатах $u_s - 1$, u_p

На рис. 4 и 5 такое же сравнение проведено для адиабат Гюгонно полимерных материалов с карбонильной группой в структуре молекулы. Используемые данные [5] не исчерпывают всего массива имеющихся (только для полиметилметакрилата они опубликованы в нескольких десятках работ) и выбраны в какой-то мере произвольно, без претензии на полноту охвата. На рис. 4 сравнение продолжено для полиамида (нейлона, $[-NH-(CH_2)_k-CO-]_n$), полиуретана ($[-NH-(CH_2)_k-NH-CO-O-(CH_2)_m-O-CO-]_n$) и эстана (продукта на основе полиуретана), где $k, m \approx 5$. На рис. 5 приведены адиабаты Гюгонно полиметилметакрилата ($[-CH_2-C(CH_3)(O-CO-CH_3)-]_n$) и ацетата целлюлозы ($[-C_6H_7O_2(O-CO-CH_3)_3-]_n$). Не рассматривались соединения, которые в структуре молекулы кроме карбонильной группы имеют также бензольное кольцо и кратную связь по углероду, поскольку их наличие также снижает пределы наблюдения превращений за фронтом волны по сравнению с соединениями без кратных связей. Изменение хода адиабат происходит при $u_p = 2,4 \div 2,6$ мм/мкс.

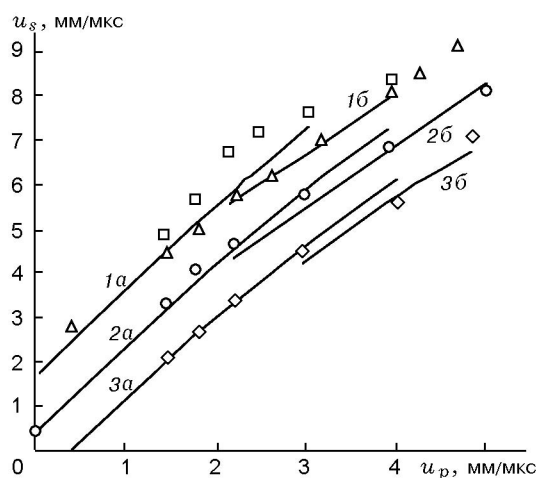


Рис. 3. Адиабаты Гюгонио пальмитиновой кислоты (треугольники), ангидрида миристиновой кислоты (квадраты, линии 1а, 1б), ангидрида масляной кислоты (кружки, линии 2а, 2б) и ангидрида капроновой кислоты (ромбы, линии 3а, 3б):

точки — эксперимент [1], линии — расчет: 1а, 2а, 3а — при сохранении исходного соединения, 1б, 2б, 3б — при деструкции до воды, метана и углерода; данные для ангидрида масляной кислоты построены в координатах $u_s - 1$, u_p , для ангидрида капроновой кислоты — в координатах $u_s - 2$, u_p

ТЕМПЕРАТУРЫ УДАРНО-ВОЛНОВОГО СЖАТИЯ, СООТВЕТСТВУЮЩИЕ НАБЛЮДАЕМЫМ ГРАНИЦАМ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для нахождения температур ударно-волнового сжатия исходных соединений T_1 решалось полученное в рамках модели молекулярного кристалла уравнение [6]

$$c_v(dT_1/du_p) = u_p - (c_0 + au_p^2) \times (u_p - c_{v1}\Gamma_0 T_1/u_s)/u_s,$$

где c_v — полная теплоемкость, c_{v1} — теплоемкость, связанная с межмолекулярным взаимодействием ($6R$ на фрагмент с 2–3 атомами углерода в многоатомных молекулах, R — универсальная газовая постоянная), Γ_0 — коэффициент Грюнайзена при начальных условиях (в проведенных расчетах отношение коэффициента Грюнайзена к удельному объему полагали постоянным). В качестве структурной частицы в модели была принята молекула, а не атом, причем предполагалось, что энергии внутримолекулярных связей не меняются со степенью

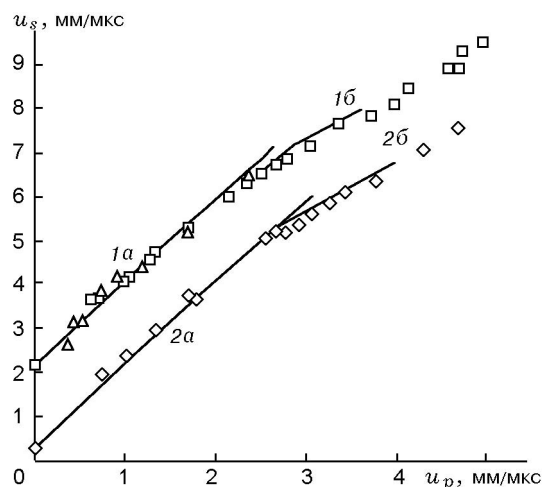


Рис. 4. Адиабаты Гюгонио полиуретана (квадраты, линии 1а, 1б), эстана (треугольники) и нейлона (ромбы, линии 2а, 2б):

точки — эксперимент [1], линии — расчет: 1а, 2а — при сохранении исходного соединения, 1б, 2б — при деструкции до воды, метана и углерода; данные для нейлона построены в координатах $u_s - 2$, u_p

сжатия. Адиабата Гюгонио записана в виде $u_s = c_0 + bu_p - au_p^2$.

В табл. 1 приведены границы превращения карбонильных соединений u_p^* и рассчитанные температуры ударно-волнового сжатия T_c , соответствующие им. Некоторые результаты расчета параметров ударно-волнового сжатия исходных соединений представлены в табл. 2. Оказалось, что рассчитанные температуры, соответствующие пределам превращений большинства соединений, заключены в небольшом диапазоне — $1050 \div 1350$ К, полуширина которого близка к возможной погрешности расчета. Они существенно меньше тех (≈ 2000 К), при которых согласно данным, приведенным в [7], ожидалось за время $0,1 \div 0,01$ мкс превращение паров кетонов, кислот, альдегидов, а также алканов, спиртов и алкиламинов в реакции первого порядка. Некоторые значения для углеводородов включены в табл. 1, указанная там температура для перфторалканов, в отличие от всех остальных, является измеренной [8].

Среди данных для карбонильных соединений возможное исключение составляют значения $1300 \div 1650$ К для ангидридов масляной и капроновой кислот. Значение 1600 К близко к ожидавшемуся для разложения паров ангидридов изомасляной, пропионовой и уксусной кислот в реакции первого порядка $(C_3H_7CO)_2 \rightarrow C_3H_7COOH + (CH_3)_2C=C=O$,

Таблица 1
Границы превращения карбонильных соединений
и некоторых углеводородов за ударными фронтами

Соединение	u_p^* , мм/мкс	T_c , 10^3 К	p , ГПа
Ацетон	2,3	1,12	9,7
Циклогексанон	2,2	1,1	11,5
Муравьиная кислота	2,1	1,35	13,5
Уксусная кислота	2,2	1,27	12,3
Янтарная кислота	2,2	1,07	23
Пальмитиновая кислота	2,2	1,0	10,6
Ангидрид миристиновой кислоты	2,2	1,0	12,5
Ангидрид масляной кислоты	2,6 ÷ 3,0	1,4 ÷ 1,65	15 ÷ 19
Ангидрид капроновой кислоты	2,6 ÷ 3,0	1,3 ÷ 1,55	15 ÷ 19
Полиметилметакрилат	2,55	1,2	20 ÷ 21
Ацетат целлюлозы	2,6	1,25	22,7
Полиуретан	2,4	1,15	20
Нейлон	2,6	1,2	21
Бензол, толуол, анилин	2,3 ÷ 2,5	1,2	12 ÷ 14,4
Антрацен, пирен, фенантрен	2,3 ÷ 2,5	1,2	15,8 ÷ 18,7
Гептен, октен, циклогексен	2,5 ÷ 2,8	1,1	10,3 ÷ 12,9
Октин	≈ 2,0	≈ 0,9	7,0
Циклогексадиен	1,6	0,8	6,5
Алканы, алкиламины, спирты	≈ 3,9	≈ 2,0	
Перфторалканы	2,5	2,0	22 ÷ 35

$(C_2H_5CO)_2O \rightarrow C_2H_5COOH + CH_3CH=C=O$,
 $(CH_3CO)_2O \rightarrow CH_3COOH + CH_2C=C=O$.
 Образующиеся кислоты и кетены при рассматриваемых температурах разлагаются до конечных продуктов.

Одним из возможных вариантов превращения карбоновых кислот является декарбонизация. Были проведены расчеты адиабат Гюгонно уксусной и янтарной кислот для превращения в реакциях $CH_3COOH \rightarrow CO_2 + CH_4$, $(CH_2COOH)_2 \rightarrow 2CO_2 + C_2H_6$. Результаты приведены на рис. 2 (кривые 1в и 3в) и в табл. 2 и 3. Согласие с экспериментальными данными хуже, чем в предположении деструкции до воды в реакциях $(CH_2COOH)_2 \rightarrow 3H_2O + 0,5CO_2 + 3,5C$ и $CH_3COOH \rightarrow 2H_2O + 2C$ (кривые 1б и 3б). Отметим существенно меньшие рассчитанные температуры продуктов превращения при декарбонизации, чем рассчитанные

при тех же давлениях для исходного соединения. Температура в ходе декарбонизации как бы уменьшается относительно значения для исходного соединения, что кажется маловероятным. Для янтарной кислоты экспериментальная адиабата Гюгонно находится между результатами расчета в разных вариантах.

Существенно, что границы превращений карбонильных соединений удастся связать с превышением тех или иных температур за фронтом волны. Подобное наблюдалось ранее для углеводородов: границы превращения были меньше при наличии в молекуле кратной связи по углероду [9]. Снижение границ превращения, когда в структуре молекулы имеется кратная связь по углероду, объяснялось полимеризацией на начальной стадии превращения с выделением энергии.

Т а б л и ц а 2
 Результаты расчета параметров ударно-волнового сжатия исходных соединений

Соединение	u_p , мм/мкс	T , 10^3 К	p , ГПа
Апетон $\rho = 0,792$ г/см ³ , $c_0 = 1,18$ мм/мкс $\Delta H_f^L = -59,3$ ккал/моль	2,0	0,97	7,67
	2,5	1,23	11,18
	3,0	1,52	15,24
Циклогексанон $\rho = 0,948$ г/см ³ , $c_0 = 1,45$ мм/мкс $\Delta H_f^L = -65,1$ ккал/моль	2,0	1,0	9,8
	2,5	1,25	14,25
	3,0	1,54	19,4
Муравьиная кислота $\rho = 1,22$ г/см ³ , $c_0 = 1,4$ мм/мкс $\Delta H_f^L = -105,5$ ккал/моль	2,0	1,28	12,5
	2,5	1,65	18,2
	3,0	2,1	24,8
Янтарная кислота $\rho = 1,56$ г/см ³ , $c_0 = 2,5$ мм/мкс $\Delta H_f^S = -224,9$ ккал/моль	2,0	0,96	19,8
	2,5	1,24	28,3
	3,0	1,57	38,1
Ангидрид масляной кислоты $\rho = 0,97$ г/см ³ , $c_0 = 1,25$ мм/мкс $\Delta H_f^L = -181,3$ ккал/моль	2,0	1,06	9,56
	2,5	1,34	13,94
	3,0	1,65	19,0
Ангидрид капроновой кислоты $\rho = 0,93$ г/см ³ , $c_0 = 1,4$ мм/мкс $\Delta H_f^L = -211$ ккал/моль	2,0	1,0	9,52
	2,5	1,26	13,86
	3,0	1,55	18,89
Ангидрид миристиновой кислоты $\rho = 0,85$ г/см ³ , $c_0 = 1,48$ мм/мкс	2,0	0,92	9,23
	2,5	1,14	13,38
	3,0	1,4	18,18
Полиметилметакрилат $\rho = 1,18$ г/см ³ , $c_0 = 2,2$ мм/мкс	2,0	0,98	14,25
	2,5	1,19	20,47
	3,0	1,5	27,66
Ацетат целлюлозы $\rho = 1,26$ г/см ³ , $c_0 = 2,06$ мм/мкс	2,0	1,03	14,8
	2,5	1,33	21,3
	3,0	1,69	28,8
Полшуретан $\rho = 1,264$ г/см ³ , $c_0 = 2,06$ мм/мкс	2,0	0,95	14,8
	2,5	1,21	21,4
	3,0	1,52	28,9
Нейлон $\rho = 1,146$ г/см ³ , $c_0 = 2,2$ мм/мкс	2,0	0,9	14,9
	2,5	1,14	19,8
	3,0	1,43	26,8
Этан $\rho = 0,561$ г/см ³ , $c_0 = 1,25$ мм/мкс	2,5	1,07	8,06
	3,5	1,5	14,3
	4,5	2,02	21,8

Продолжение табл. 2

Соединение	u_p , мм/мкс	T , 10^3 К	p , ГПа
Полипропиленоксид $\rho = 1,157$ г/см ³ , $c_0 = 2,17$ мм/мкс	2,0	0,88	13,85
	2,5	1,11	19,9
	3,0	1,39	26,9
Форон $\rho = 0,885$ г/см ³ , $c_0 = 1,537$ мм/мкс	2,0	1,02	9,34
	2,5	1,3	13,56
	3,0	1,62	18,46

Примечание. ρ — плотность, c_0 — скорость звука, ΔH_f — энтальпия образования вещества.

Таблица 3

Результаты расчета параметров ударно-волнового сжатия
с учетом некоторых превращений за фронтом

Превращение	p , ГПа	T , 10^3 К	u_p , мм/мкс
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}$	10	1,34	2,12
	20	2,17	3,13
	30	3,0	3,91
	40	3,84	4,58
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	20	1,33	2,89
	30	1,94	3,72
	40	2,54	4,43
$(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{CO}_2 + 3,5\text{C}$	25	1,56	2,4
	35	2,0	2,95
	45	2,44	3,44
$(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	25	0,75	2,09
	35	0,93	2,74
	45	1,1	3,34
$\text{CO}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1,5\text{CH}_4 + 1,5\text{C}$	10	1,48	2,48
	20	2,37	3,73
	30	3,26	4,7
	40	4,15	5,52
$\text{CO}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow [-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]_n$	10	1,23	2,54
	20	2,34	3,73
$3\text{CO}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CO}[\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	10	1,21	2,4
	20	2,09	3,57

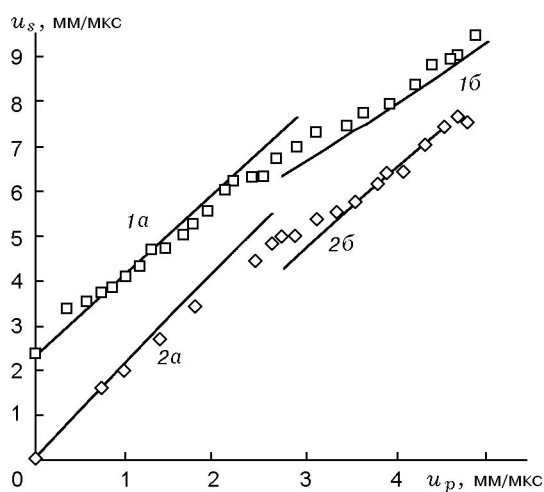


Рис. 5. Адиабаты Гюгонио полиметилметакрилата (квадраты, линии 1а, 1б) и ацетата целлюлозы (ромбы, линии 2а, 2б):

точки — эксперимент [1], линии — расчет: 1а, 2а — при сохранении исходного соединения, 1б, 2б — при деструкции до воды, метана и углерода; данные для ацетата целлюлозы построены в координатах u_s — 2, u_p

ОЦЕНКА АДИАБАТЫ ГЮГОНИО АЦЕТОНА В ПРЕДПОЛОЖЕНИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЛИ КОНДЕНСАЦИИ ЗА ФРОНТОМ ВОЛНЫ

На примере ацетона рассмотрено несколько вариантов превращений карбонильных соединений. Одной из причин превращения на начальной стадии (по аналогии с ударно-волновым сжатием непредельных углеводородов) может быть полимеризация, в данном случае — из-за наличия в молекулах исходных соединений кратной связи $C=O$. Известно о полимеризации альдегидов до простых эфиров и о конденсации типа кротоновой с выделением воды и образованием полиеновых соединений для альдегидов и кетонов. При анализе данных об ударно-волновом сжатии углеводородов было замечено [9, 10], что превращения алкенов, алкилов и аренов наблюдаются при меньших массовых скоростях за фронтом ударной волны, чем для алканов, спиртов и алкиламинов. Меньшим массовым скоростям отвечают меньшие температуры сжатия исходного соединения непосредственно за фронтом волны (см. табл. 1). Если бы на начальной стадии превращение шло через разрыв слабой связи, различия границ превращения не наблюдались бы. Поскольку энергии разрыва кратных связей больше, чем обычных, превращения

непредельных соединений ожидалось при достижении тех же или больших температур вещества за фронтом, чем в случае алканов, около 2000 К.

Для объяснения пределов превращения непредельных углеводородов при меньших массовых скоростях и температурах было сделано предположение об их полимеризации на начальной стадии. Замена двойной связи по углероду двумя ординарными ведет к выделению ≈ 20 ккал/моль, и дальнейшее развитие процесса не нуждается в дополнительном подводе энергии. Когда температура вещества непосредственно за передним фронтом волны или после прохождения полимеризации в нем превышает 2000 К (температура, выше которой наблюдается деструкция алканов за фронтом волны), начальное соединение и продукт его полимеризации разлагаются с выделением энергии. Тогда параметры конечного состояния вещества за фронтом ударной волны можно рассчитать в предположении, что продуктами разложения являются метан и углерод.

Основным затруднением при проведении оценок адиабат Гюгонио карбонильных соединений в предположении их полимеризации является отсутствие сведений о параметрах возможных продуктов превращения. К сожалению, адиабаты Гюгонио формальдегида и ацетальдегида с известными продуктами полимеризации, которые в нормальных условиях являются газами, не определялись. Кроме того, следует учитывать возможность развития полимеризации или конденсации по нескольким вариантам. Рассмотрим некоторые из них для ацетона — относительно простого по строению молекулы соединения.

Для проведения оценок примем, что плотность возможного продукта полимеризации ацетона ($[-C(CH_3)_2O-]_n$) близка к плотности полипропиленоксида ($[-CH_2CH(CH_3)O-]$) $\rho = 1,153$ г/см³. Теплота превращения, в отличие от случая полимеризации непредельных углеводородов, мала. Некоторые рассчитанные параметры ударно-волнового сжатия полипропиленоксида даны в табл. 2. Результаты расчета адиабаты Гюгонио ацетона в предположении его полимеризации показаны на рис. 1 (кривая 1г) и приведены в табл. 3. Они близки к значениям, рассчитанным в предположении деструкции до воды, метана и углерода (кривая 1б). При $u_p > 3,5$ мм/мкс температура вещества после полимеризации превышает 2000 К и

образовавшееся соединение с большой вероятностью разлагается до конечных продуктов.

Другим возможным продуктом превращения сжатого вещества может быть конденсация по типу кротоновой. Был рассмотрен вариант $3\text{CO}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CO}[\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ с образованием форона $\text{CO}[\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$. Результаты расчетов приведены в табл. 2 и 3 и на рис. 1 (кривая 1б). Они близки к значениям, рассчитанным для исходного соединения (ацетона) в предположении отсутствия превращения за фронтом. Существенно, что температура образующегося промежуточного соединения (форона) при $u_p > 2,5$ мм/мкс превышает 1200 К, при которой наблюдалась деструкция алкенов и алкадиенов. Иными словами, образующееся при такой массовой скорости полиеновое соединение типа форона сразу будет претерпевать превращение до конечных продуктов деструкции (воды, метана и углерода).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из проведенного анализа адиабат Гюгонио карбонильных соединений следует, что наблюдаемому пределу превращения исходного соединения за фронтом волны соответствует заметно меньшая температура $1100 \div 1300$ К, чем та, при которой (2000 К) происходит превращение паров соединения за время $0,01 \div 0,1$ мкс в реакции первого порядка. Развитие превращения определяется иными вариантами, свойственными конденсированному состоянию вещества.

Декарбонизация кислот, полимеризация ацетона и его конденсация типа кротоновой не объясняют наблюдаемого снижения границ превращения карбонильных соединений. Более общим и реалистичным выглядит превращение по типу кетоенольной таутомерии (для ацетона $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$). Образующиеся соединения с двойной связью по углероду имеют, как и алкены, превращения за фронтом волны при температурах выше 1200 К, что близко к значению, отмеченному для карбонильных соединений. Однако проведение оценочных расчетов затруднено описанием продуктов таутомерии.

Какое бы не было выбрано объяснение для превращения карбонильных соединений за фронтом ударной волны, еще раз отметим, что их наблюдение связано с достижением заранее известных температур. Использование этих значений температур и развитых схем расчета позволяет с хорошей точностью прогнозировать ход адиабат Гюгонио в широком диапазоне интенсивностей волн.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трунин Р. Ф., Жерноклетов М. В., Кузнецов Н. Ф. и др. Сжатие жидких органических веществ в ударных волнах // Хим. физика. 1992. Т. 11, № 3. С. 424–432.
2. Трунин Р. Ф., Жерноклетов М. В., Дорохин В. В., Сычевская Н. В. Сжатие твердых органических кислот и ангидридов в ударных волнах // Хим. физика. 1992. Т. 11, № 4. С. 557–565.
3. Афанасенков А. Н., Богомолов В. М., Воскобойников И. М. Обобщенная ударная адиабата конденсированных веществ // ПМТФ. 1969. № 4. С. 137–141.
4. Воскобойников И. М. Свечение ударной волны в жидком сероуглероде // Хим. физика. 1991. Т. 10, № 5. С. 672–678.
5. LASL Shock Hugoniot Data. California, 1980.
6. Воскобойников И. М., Гогоуля М. Ф. Описание состояния вещества за фронтом ударной волны // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 3. С. 105–110.
7. NIST Chemical Kinetics Database. Version 6.0. MD, 1994.
8. Voskoboinikov I. M. Luminosity of shock waves in perfluoroalkanes, perfluoroalkylamines and perfluorotoluene. Energetic Materials (Ignition, Combustion and Detonation) // 32 Intern. Annual Conf. of ICT, July 2001, Karlsruhe, Germany. P. 111.1–111.12.
9. Воскобойников И. М., Воскобойникова О. И. Превращения углеводородов за фронтами ударных волн // Хим. физика. 2001. Т. 20, № 10. С. 71.
10. Воскобойников И. М. Полимеризация непредельных углеводородов за фронтами ударных волн // Высокомолекулярные соединения. 2001. Т. 43, № 10. С. 1883–1888.

Поступила в редакцию 21/1 2003 г.