

8. С. А. Лесняк, Я. К. Трошин. ФГВ, 1970, 6, 4.
9. C. S. Rao, M. Sichel, J. A. Nicholls. Combust. Sci. and Technology, 1972, 4, 2.
10. А. А. Борисов, А. В. Любимов, С. М. Когарко. Докл. АН СССР, 1965, 164, 1.
11. А. А. Борисов, А. В. Любимов, С. М. Когарко. ФГВ, 1965, 1, 4.
12. A. Sherman, J. A. Shetz. AIAA-Paper, 1970, 89.
13. S. C. Lubard, J. A. Shetz. AIAA-Paper, 1968, 643.
14. A. Sherman, J. A. Shetz. AIAA J., 1971, 9, 4.
15. R. A. Gater, M. R. Lesuyer. Perdue Univ. TM-69-1, 1969.
16. H. Gold, A. Pallone. AIAA-Paper, 1968, 1141.
17. H. Gold, R. E. Mascola, P. C. Smith. AIAA-Paper, 1970, 152.
18. В. М. Гендугов. ФГВ, 1973, 9, 2.
19. W. S. Saric, B. W. Marshall. AIAA — Paper, 1970, 801.
20. И. Н. Зверев, В. М. Гендугов, Н. И. Зверев. ФГВ, 1975, 11, 6.
21. В. М. Гендугов. ФГВ, 1979, 15, 6.
22. E. Mauger. ARS J., 1961, 31, 12.

## ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

В. С. Трофимов

(Черноголовка)

Исследование кинетики релаксационных процессов в конденсированных средах (физико-химических превращений веществ, релаксации напряжений, явлений переноса) становится одной из основных задач физики ударных и детонационных волн [1, 2]. Это связано с двумя обстоятельствами. С одной стороны, имеются экспериментальные данные [1, 3], согласно которым ударное сжатие не сводится к резкому увеличению плотности и температуры вещества — сами ударные скачки могут активировать некоторые релаксационные процессы. Следовательно, данные по кинетике последних, полученные в других условиях, нельзя переносить на ударно-волновое движение среды. С другой стороны, для развития теории и практических применений ударных и детонационных волн важно знать соответствующую кинетику. Нужны адекватные методы ее исследования.

Настоящая работа посвящена обсуждению вопросов обоснования и возможностей одного такого метода, называемого в дальнейшем динамическим. Его идея предложена в [4] и там же реализована на примере пластического течения стекла и плавленного кварца в нестационарных волнах сжатия. Позднее она неоднократно использовалась в исследовании кинетики разложения взрывчатых веществ (ВВ) при ударных воздействиях (см., например, [5—11]).

Сущность динамического метода — определение характеристик релаксационного процесса по его влиянию на механическое движение среды. В соответствующем ударно-волновом эксперименте по осциллограммам или теневым рентгенограммам измеряются только механические величины: временные интервалы, скорости ударных и детонационных волн, перемещения  $l$  и массовые скорости  $u$  точек среды, удельный объем вещества  $v$ , механическое давление  $p$  и скорость  $c$  распространения в среде слабого разрыва. Такой эксперимент в дальнейшем называется динамическим. Оказывается, для получения максимально доступной в нем информации о релаксационном процессе достаточно по соответствующим осциллограммам или рентгенограммам восстановить одну из функций  $u(x, t)$ ,  $v(x, t)$ ,  $p(x, t)$  или  $l(x, t)$ , описывающих движение, и функцию  $c(x, t)$ , определяющую механические свойства среды, где  $x$  — лагранже-

ва координата,  $t$  — время. По части или по всем этим функциям можно рассчитать различные характеристики сопутствующего релаксационного процесса в ударно-волновом движении среды.

В настоящей работе рассматриваются три вида таких характеристик.

Во-первых, релаксационный процесс можно качественно охарактеризовать семейством так называемых фазовых траекторий [4] — кривых в плоскости  $v-p$ , по которым движутся точки, изображающие состояния частиц среды. Это семейство определяется двумя функциями  $v(x, t)$  и  $p(x, t)$ , причем  $x$  рассматривается как метка частицы, а  $t$  — как переменный параметр в параметрическом уравнении кривой. Обе эти функции можно рассчитать по одной из функций  $u(x, t)$ ,  $v(x, t)$ ,  $p(x, t)$  или  $l(x, t)$  через законы сохранения массы и импульса.

Во-вторых, процесс релаксации можно количественно охарактеризовать пространственно-временными распределениями в среде кинетических величин  $\dot{p}$  и  $\dot{v}$  (предложены соответственно в [12 и 10]). Первая величина представляет собой скорость роста давления, которая была бы в случае протекания данного релаксационного процесса в условиях постоянства объема, а вторая — скорость увеличения удельного объема при постоянном давлении. Эти величины эквивалентны, т. е. связаны взаимно-однозначным соответствием. Их можно рассчитать в любой пространственно-временной точке по соответствующим значениям лагранжевых производных  $dv/dt$ ,  $dp/dt$  и «замороженной» скорости звука  $c_s$  (обычно можно считать  $c_s = c$ ).

В-третьих, релаксационный процесс, который заведомо сводится к химическим превращениям и диффузии веществ, можно количественно охарактеризовать обычным способом — пространственно-временным распределением в среде скорости изменения локального химического состава  $\alpha$  [5—8]. Последнюю принципиально можно рассчитать по данным динамического эксперимента, когда она эквивалентна величинам  $\dot{p}$  и  $\dot{v}$ . Для этого достаточно и необходимо, чтобы локальный химический состав среды  $\alpha$  был однокомпонентным (однозначно определялся концентрацией какого-нибудь одного химического компонента). Однако и в этом случае для фактического расчета  $\alpha$  необходимо дополнительно располагать обобщенным калорическим уравнением состояния вещества — зависимостью удельной внутренней энергии  $E$  от удельного объема, давления и химического состава ( $E = E(p, v, \alpha)$ ), для определения которой пока нет адекватных экспериментальных методов.

В современных реализациях динамического метода используется преимущественно плоское одномерное движение среды. Применение течений с другой симметрией [11] не встречает принципиальных трудностей, но может потребовать усовершенствования техники эксперимента и обязательно усложняет расчетные формулы. Поэтому целесообразно обсудить принципиальные вопросы обоснования и возможностей применения динамического метода на указанном простейшем примере.

Как известно, в этом случае законы сохранения массы и импульса можно представить следующими уравнениями в лагранжевых координатах:

$$dv/dt - v_0 \cdot du/dx = 0, \quad (1)$$

$$du/dt + v_0 \cdot dp/dx = 0, \quad (2)$$

где  $v_0$  — начальный удельный объем среды;  $p$  — давление, с которым ее части взаимодействуют по плоскости  $x = \text{const}$ . В плоскости другой ориентации может быть другое давление, так как выполнение закона Паскаля не предусматривается.

Принимая обычную постановку ударно-волнового эксперимента [4—8], так выберем систему отсчета, чтобы ударная волна двигалась в положительном направлении оси  $x$  и переходила из ударно-волнового

генератора в исследуемую среду через плоскость  $x=0$  в момент  $t=0$ . В отличие от расчетов [4—11] будем явно учитывать конечную толщину  $L$  исследуемых образцов, считая их границу  $x=L$  свободной. Соответственно имеем следующие начальные и граничные условия:

$$t=0 \Rightarrow u=0, v=v_0, p=0; t>0, x=L \Rightarrow p=0, \quad (3)$$

причем на отрезке  $[0, L]$   $v_0 = \text{const}$ .

Если в опыте найдена одна из функций  $u(x, t)$ ,  $v(x, t)$  или  $p(x, t)$ , то относительно двух других дифференциальные уравнения (1), (2) образуют замкнутую систему. Считая известной по очереди каждую из этих функций и следуя при интегрировании уравнений (1), (2) работе [4], получаем формулы для расчета массовой скорости и фазовых траекторий частиц

$$v = v_0 + v_0 \frac{\partial}{\partial x} \left( \int_{T(x)}^t u dt \right), \quad (4)$$

$$p = \frac{1}{v_0} \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_x^{X(t)} u dx \right);$$

$$u = -\frac{1}{v_0} \frac{\partial}{\partial t} \left[ \int_x^{X(t)} (v - v_0) dx \right] + u(L, t), \quad (5)$$

$$p = -\frac{1}{v_0^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left\{ \int_x^{X(t)} \left[ \int_x^{X(t)} (v - v_0) dx \right] dx \right\} + \frac{\partial u(L, t)}{\partial t} \frac{L-x}{v_0};$$

$$u = -v_0 \frac{\partial}{\partial x} \left( \int_{T(x)}^t p dt \right), \quad (6)$$

$$v = v_0 - v_0^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ \int_{T(x)}^t \left( \int_{T(x)}^t p dt \right) dt \right],$$

где  $T(x)$  — время прихода ударного скачка в точку  $x$ ;  $X(t)$  — при  $t < T(L)$  лагранжева координата ударного скачка в момент  $t$ , а при  $t \geq T(L)$   $X(t) = L$ ;  $u(L, t)$  — скорость свободной границы среды. При  $t < T(L)$   $u(L, t) = 0$ , а при  $t \geq T(L)$   $u(L, t) > 0$ . Непосредственной подстановкой проверяется, что (4)—(6) удовлетворяют уравнениям (1), (2), а также начальным и граничным условиям (3) (последнее очевидно, так как при  $t < T(x)$ ,  $x > X(t)$  подынтегральные выражения в (4)—(6) равны нулю).

В [13, 14] предложен другой способ решения уравнений (1), (2), основанный на использовании двух фазовых скоростей  $c_u = (dx/dt)_u$ ,  $c_p = (dx/dt)_p$ . Этот способ удобен при качественном анализе движения среды. Однако он хуже формул (4)—(6) приспособлен к обработке экспериментальных данных, имеющих статистический разброс. По этой причине и отдано предпочтение ранее предложенному способу [4].

Если в опыте найдена функция  $l(x, t)$ , то соответствующие расчетные формулы выводятся из (4). Сделав подстановку  $u = dl/dt$  и заметив, что при  $t \leq T(x)$ ,  $x \geq X(t)$   $l(x, t) = 0$ , имеем

$$v = v_0 + v_0 \cdot \partial l / \partial x, \quad (7)$$

$$p = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left( \int_x^{X(t)} l dx \right).$$

Таким образом, согласно (4) — (7), для нахождения семейства фазовых траекторий достаточно найти из опыта зависимость  $T(x)$  и одну из функций  $u(x, t)$ ,  $v(x, t)$ ,  $p(x, t)$  или  $l(x, t)$ . Для отдаленных моментов времени, когда  $t > T(L)$ , дополнительно к функции  $v(x, t)$  необходимо определить зависимость  $u(L, t)$ .

Современная техника динамического эксперимента позволяет для любой конденсированной среды определять не только зависимости  $T(x)$  и  $u(L, t)$ , но и указанные выше функции двух переменных  $x, t$ . Для этого надо провести серию одинаковых ударно-волновых опытов, различающихся только координатами измерительных датчиков. Рассмотрим в этой связи три широко известных метода.

1. Электромагнитный метод, основанный на измерении ЭДС в проводниках, движущихся вместе со средой в магнитном поле, позволяет найти функции  $u(x, t)$  и  $v(x, t)$ . В первом случае используются П-образные датчики массовой скорости, помещаемые на разную глубину в исследуемые образцы [4]. Во втором случае надо применить О-образные датчики удельного объема, предложенные в [15]. Их сигналы, пропорциональные  $d\bar{v}/dt$  ( $\bar{v}$  — средний удельный объем вещества внутри петли датчика), будучи пропущенными через интегрирующую цепочку, дадут осциллограммы разности  $(\bar{v} - v_0)$ . Восстановив по ним функцию  $\bar{v}(x, t)$ , можно с учетом формы датчиков рассчитать искомую функцию  $v(x, t)$ . Как известно, электромагнитный метод принципиально неприменим к средам с высокой электропроводностью. В этом случае следует обращаться к другим методам.

2. Датчики давления, использующие эффект изменения электропроводности металлов при сжатии, позволяют определить функцию  $p(x, t)$  по осциллограммам давления [5—8]. В работе [15] указано на принципиальную возможность совместного применения датчика давления и электромагнитного датчика удельного объема для непосредственного определения в одном опыте фазовой траектории частицы среды (т. е. без расчетов по формулам (5), (6)). Однако такую возможность трудно реализовать — необходимо создать настолько тонкие в направлении оси  $x$  О-образные датчики, чтобы можно было считать  $v(x, t) = \bar{v}(x, t)$ .

3. Импульсная рентгеновская фотография позволяет определить функцию  $l(x, t)$ . Для этого в исследуемые образцы по оси  $x$  надо поместить ряд непрозрачных реперов, увлекаемых потоком вещества [16], и измерить их перемещения в разные моменты времени. При прочих равных условиях измерение удельного объема, давления или перемещения уступает измерению массовой скорости в точности определения фазовых траекторий, так как расчетные формулы (4) содержат по две последовательно выполняемых операции, а вторые формулы (5) — (7) — по четыре и три.

В дальнейшем будем считать функции  $p(x, t)$ ,  $v(x, t)$  известными. Одной этой информации иногда достаточно, чтобы сделать вывод о наличии релаксационного процесса. Действительно, если релаксации нет, то фазовые траектории частиц пойдут по некоторым «замороженным» изэнтропам. Следовательно, во-первых, необходимо выполнение неравенства

$$\frac{\partial v}{\partial t} \bigg/ \frac{\partial p}{\partial t} = \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_x = \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_{S,z} < 0 \quad (8)$$

( $S$  — удельная энтропия,  $z$  — совокупность «замороженных» переменных), во-вторых, не должно быть пересечений между фазовыми траекториями разных частиц, допускается лишь наложение одной траектории на другую. Нарушение этих условий — свидетельство релаксационного процесса. В конкретных случаях, располагая дополнительной информацией о среде, по семейству фазовых траекторий можно делать и более детальные качественные заключения о характере процесса релаксации [4].

Различие между производными  $(dv/dp)_x$  и  $(dv/dp)_{s,3}$  можно использовать в конструкции количественной экспериментально определяемой характеристики релаксационного процесса. В качестве таковой рассмотрим величину

$$r = \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_x - \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_{s,3} \right] \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial v}{\partial t} - \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_{s,3} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (9)$$

(ниже она отождествлена с  $\dot{v}$ ). Чтобы найти ее из опыта, нужно измерить «замороженную» скорость звука, определяемую известным выражением

$$c_s = -v^2 (dp/dv)_{s,3}. \quad (10)$$

Для этого можно воспользоваться предложенным в [17] методом<sup>1</sup>, основанным на предположении, что именно с такой скоростью в среде распространяется слабый разрыв ( $c = c_s$ ).

Основная идея метода [17] — использование слабого разрыва, являющегося передней границей волны разрежения, которая образуется при выходе ударного скачка на свободную поверхность среды  $x = L$ . Пока мы умеем измерять лишь среднюю лагранжеву скорость  $\bar{c}_L$  слабого разрыва на конечной базе. В [17] предлагается рассчитывать его мгновенную скорость  $c$  по данным серии опытов с разными базами  $(L - x)$ , где  $x$  — координата датчика внутри среды, реагирующего на слабый разрыв (можно взять П-образный электромагнитный [17] или любой другой датчик, откликающийся на скачок производной  $\partial u/\partial t$ ,  $\partial v/\partial t$  или  $\partial p/\partial t$ ).

В [17] изучалась стационарная детонация ВВ. В общем случае для нахождения функции  $c(x, t)$  в нестационарном процессе надо независимо варьировать как базу  $(L - x)$ , так и толщину образцов  $L$ . При этом движение слабого разрыва будет определяться искомой функцией  $C(x, t)$ , если соблюдать условие  $L \leq L_1$ , где  $L_1$  — толщина образцов в соответствующих опытах по определению функций  $v(x, t)$  и  $p(x, t)$ . Кроме того, измерение  $\bar{c}_L$  должно сопровождаться определением момента  $t$  прихода слабого разрыва в точку  $x$ . Следовательно, в общем случае нужны еще два датчика для фиксации моментов прохождения ударного скачка через границы исследуемого образца  $x = 0$ ,  $x = L$ .

Пусть в серии опытов определены две функции  $\bar{c}_L = \bar{c}_L(x, L)$  и  $t = t(x, L)$ . Тогда по формуле

$$c_L = \bar{c}_L / \left( 1 - \frac{L-x}{c_L} \cdot \frac{\partial \bar{c}_L}{\partial L} \right) \quad (11)$$

можно рассчитать значения мгновенной лагранжевой скорости слабого разрыва  $c_L$  и, исключив  $L$ , получить функцию  $c_L(x, t)$ . Отсюда, зная функцию  $v(x, t)$ , получим

$$c(x, t) = v(x, t) \cdot c_L(x, t) / v_0. \quad (12)$$

Согласно неравенству  $x < L \leq L_1$ , область экспериментального определения функций  $c_L(x, t)$ ,  $c(x, t)$  ограничена условием  $T(x) < t \leq t(x, L_1)$ . Иначе говоря, эта область содержит только те пространственно-временные точки, которые не охвачены волной разрежения в опытах по определению  $v(x, t)$  и  $p(x, t)$ . На практике значение  $L_1$  выбирается настолько большим, чтобы данное условие выполнялось в течение времени работы датчиков [4—8].

Заметим, что указанную область при желании можно расширить, используя для определения  $c(x, t)$  не только волны разрежения, но и плавные волны сжатия со слабыми разрывами впереди. Для формирова-

<sup>1</sup> Чаще применяемый метод двух датчиков, идея которого предложена в [14], здесь не пригоден, так как его можно использовать только при  $S(x, t) = \text{const}$ .

ния таких волн можно применить методы, аналогичные разработанным в [18].

Итак, функцию  $c(x, t)$  можно определить из опыта. Однако всегда ли  $c_3 = c$ ? Для ответа на вопрос определим связь между  $c_3$  и  $c$ , допуская, что на слабом разрыве может быть  $[r] \neq 0$  (выражение  $[a]$  означает скачок величины  $a$ ). По определению слабого разрыва  $[u] = 0$ ,  $[p] \neq 0$ , откуда  $[\partial u / \partial t] + c_{\text{л}}[\partial u / \partial x] = 0$ ,  $[\partial p / \partial t] + c_{\text{л}}[\partial p / \partial x] = 0$ . Из этих выражений и (1), (2), (12) путем элементарных действий выводим

$$[\partial p / \partial t] = -c^2/v^2 \cdot [\partial v / \partial t]. \quad (13)$$

Аналогично из (9), (10) заметив, что  $[v] = 0$ ,  $[c_3] = 0$ , получаем

$$\left[ \frac{\partial p}{\partial t} \right] = -\frac{c_3^2}{v^2} \cdot \left[ \frac{\partial v}{\partial t} \right] \cdot \left( 1 - [r] / \left[ \frac{\partial v}{\partial t} \right] \right). \quad (14)$$

Согласно (13), (14), для строгого равенства  $c_3 = c$  необходимо выполнение условия  $[r] = 0$ . Чтобы его оценить, уточним физический смысл величины  $r$ .

Примем достаточно общее предположение, что термодинамическое состояние релаксирующей конденсированной частицы среды можно задать удельным объемом  $v$ , механическим давлением  $p$  и некоторым набором дополнительных независимых переменных  $\alpha_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ ,  $n \geq 1$ , каким-то образом определяющих химический состав, взаимное расположение молекул и характер их движения. Для следующих ниже рассуждений не имеет значения ни число  $n$ , ни конкретный физический смысл этих переменных, и мы будем рассматривать их вместе как компоненты некоторого  $n$ -мерного вектора  $\vec{\alpha}$ , называемого в дальнейшем вектором состояния. Согласно данному предположению, обобщенное калорическое уравнение состояния вещества имеет форму

$$E = E(v, p, \vec{\alpha}). \quad (15)$$

Временно считаем его известным.

В случае плоского одномерного движения среды из первого закона термодинамики для отдельной частицы имеем

$$\partial E / \partial t = \dot{Q} - p \cdot \partial v / \partial t, \quad (16)$$

где  $\dot{Q}$  — скорость подвода тепла, отнесенная к единице массы вещества. Для сравнения с (9) из (15), (16) получаем

$$\frac{\dot{Q} + \vec{Q}_{p,v} \cdot \dot{\vec{\alpha}}}{E_v + p} = \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{E_p}{E_v + p} \cdot \frac{\partial p}{\partial t}, \quad (17)$$

где  $E_v = \partial E / \partial v$ ;  $E_p = \partial E / \partial p$ ;  $\vec{Q}_{p,v}$  и  $\dot{\vec{\alpha}}$  —  $n$ -мерные векторы с компонентами соответственно  $-(\partial E / \partial \alpha_i)$  и  $\partial \alpha_i / \partial t$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ . Согласно (17), при  $\partial v / \partial t = 0$ ,  $\partial p / \partial t = 0$   $\vec{Q}_{p,v} \cdot \dot{\vec{\alpha}} = -\dot{Q}$ . Следовательно, скалярное произведение  $\vec{Q}_{p,v} \cdot \dot{\vec{\alpha}}$  можно отождествить со скоростью удельного выделения тепла при постоянных  $p$  и  $v$  в процессе изменения вектора состояния. Аналогично находим

$$(E_v + p) / E_p = -(\partial p / \partial v)_{s, \alpha}, \quad (18)$$

так как при  $\dot{Q} = 0$ ,  $\dot{\vec{\alpha}} = 0$  должно выполняться равенство (8).

Теперь из сравнения (17), (18) с (9) видно, что левая часть (17) тождественна  $g$ . С другой стороны, согласно (17), можно положить

$$\dot{v} = (\dot{Q} + \vec{Q}_{p,v} \cdot \dot{\vec{\alpha}}) / (E_v + p), \quad (19)$$



так как в частном случае при  $\partial p/\partial t = 0$  по определению  $\partial v/\partial t = \dot{v}$ . Таким образом,  $r = \dot{v}$ . Формула (19) есть определение  $\dot{v}$  при  $\partial p/\partial t \neq 0$ . Аналогично из (17), (18) можно получить  $r = -(\partial v/\partial p)_{s, \vec{p}}$ . Кстати, теперь легко убедиться в эквивалентности величин  $\vec{p}$ ,  $\dot{v}$ , заметив, что их отношение не зависит от интенсивности релаксационных процессов.

Из (19), видно, что выполнение условия  $[r] \equiv [\dot{v}] = 0$  определяется поведением на слабом разрыве величин  $\vec{Q}$ ,  $\vec{\alpha}$ . Они представляют локальные проявления релаксационных процессов: теплопередачи, диффузии, релаксации напряжений и других физико-химических превращений вещества. Согласно принципам неравновесной термодинамики [19] (см. также [9—11]), интенсивность этих процессов, вообще говоря, зависит от градиентов величин  $u$ ,  $v$ ,  $p$ ,  $\vec{\alpha}$ . Следовательно,  $\dot{v}$  может испытывать скачок на слабом разрыве. Сейчас рано в общем виде обсуждать вопрос о величине этого скачка — нет нужных данных по процессам переноса. Поэтому примем обычное предположение, что теплопередача и диффузия пренебрежимо малы ( $\vec{Q} = 0$ ).

Будем считать величину  $\vec{\alpha}$  зависящей только от градиента  $u$  [19]. Тогда можно положить  $\dot{\alpha}_i = F_i(v, p, \vec{\alpha}, \partial u/\partial x)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ . Разложив функции  $F_i$  по степеням  $\partial u/\partial x = 1/v_0 \cdot \partial v/\partial t$  (1) и отделив линейный член от остальных, имеем

$$\dot{\alpha}_i = \Phi_i\left(v, p, \vec{\alpha}, \frac{\partial v}{\partial t}\right) + f_i(v, p, \vec{\alpha}) \frac{\partial v}{\partial t}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (20)$$

где функции  $\Phi_i$  по аргументу  $\partial v/\partial t$  имеют экстремум при  $\partial v/\partial t = 0$ . Вообще говоря,  $f_i(v, p, \vec{\alpha}) \neq 0$ . Однако можно перейти к новому вектору состояния  $\vec{\alpha}'$  по формулам вида

$$\alpha'_i = \varphi_i(v, p, \vec{\alpha}), \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (21)$$

такому, что в соответствующих кинетических уравнениях (20) вторые слагаемые исчезнут. Следовательно, не нарушая общности положим  $f_i = 0$ . Тогда из (19), (20) получаем

$$r = \dot{v} = \Phi(v, p, \vec{\alpha}, \partial v/\partial t), \quad (22)$$

где функция  $\Phi$ , подобно  $\Phi_i$ , имеет экстремум при  $\partial v/\partial t = 0$ .

Это доказывается по следующей схеме. Из (21)  $\dot{\alpha}'_i = \frac{\partial \varphi_i}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t} +$

$$+ \frac{\partial \varphi_i}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} + \sum_{k=1}^n \frac{\partial \varphi_i}{\partial \alpha_k} \dot{\alpha}_k. \quad \text{Отсюда с помощью (17), (20) исключаются}$$

$\partial p/\partial t$ ,  $\dot{\alpha}_k$ . В полученном выражении приравнивается нулю коэффициент при  $\partial v/\partial t$

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial v} + \left( \frac{\vec{Q}_{p, v} \vec{f}}{E_p} - \frac{E_v + p}{E_p} \right) \frac{\partial \varphi_i}{\partial p} + \sum_{k=1}^n f_k \frac{\partial \varphi_i}{\partial \alpha_k} = 0, \quad (23)$$

где  $\vec{f}$  —  $n$ -мерный вектор с компонентами  $f_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ . Теперь нетрудно увидеть, что, использовав в (21)  $n$  независимых решений уравнения (23), получим требуемое преобразование. Если  $\vec{f} = 0$ , уравнение (23) накладывает на преобразование (21) условия, согласно которым «замороженные» энтропии не должны меняться (см. (18)).

По свойству  $\Phi$  в (22) отношение  $[r]/[\partial v/\partial t]$ , если оно не равно нулю, должно изменяться вместе с  $[\partial v/\partial t]$ . В таком случае по (13), (14) ско-

рость слабого разрыва  $c$  окажется зависящей от  $[\partial v/\partial t]$ , вследствие чего он должен быть неустойчивым и либо «размываться», либо превращаться в ударный скачок тем быстрее, чем сильнее  $c$  зависит от  $[\partial v/\partial t]$ . Отсюда, по-видимому, можно принять экспериментальный критерий, по которому длительное существование слабого разрыва (например, в [17]) означает, что с достаточной точностью действительно  $c = c_3$ . Иначе говоря, если функцию  $c(x, t)$  удастся определить в опыте, она совпадает с  $c_3(x, t)$ .

В заключение рассмотрим частный случай  $n = 1$ , соответствующий обычно принимаемому предположению [5–8], что химический состав — однокомпонентный. В этом случае недоступную в динамическом эксперименте переменную  $\alpha$  можно заменить благодаря существованию (15) на удельную внутреннюю энергию [10, 11], которая определяется из экспериментальных данных

$$E = E_0 + \frac{p_1}{2}(v_0 - v_1) - \int_{v_1}^v p dv_x \quad (24)$$

где  $E_0$  — начальное значение  $E$ ;  $p_1, v_1$  — значения  $p, v$  на ударном скачке; интеграл берется вдоль фазовой траектории. В результате появляется возможность находить из опыта зависимости

$$c_3 = c = c(p, v, E), \quad r \equiv \dot{v} = \Phi(p, v, E, \partial v/\partial t). \quad (25)$$

Они позволяют замкнуть систему уравнений (1), (2), (9), (10). Таким образом, можно решать все практические задачи по расчету течения релаксирующей среды, не опираясь на уравнение (15). Кроме того, при  $Q = 0, n = 1$ , согласно (19), величины  $\dot{v}$  и  $\alpha$  эквивалентны, что позволяет использовать кинетическое уравнение для  $\dot{v}$  (25) и в теоретических исследованиях.

Часто делаются попытки найти из опыта кинетическое уравнение типа (20) для химического состава  $\alpha$  (см., например, [5–8]). С этой целью ввиду невозможности экспериментального определения уравнения (15) принимаются дополнительные предположения. Рассмотрим основные из них: а) постулируется вид (15); б) считается, что все фазовые траектории, вышедшие из одного состояния, приходят на одну и ту же конечную изэнтропу; в) полагается постоянной теплота реакции:  $Q_{p, v} = -\partial E/\partial \alpha = \text{const}$ . Эти предположения могут привести к искаженным представлениям об искомой кинетике.

В связи с первым предположением заметим, что выбором преобразования (21) уравнение (15) можно привести практически к любому наперед заданному виду. Поэтому лучше говорить не об истинном виде этого уравнения, а о правильной физической интерпретации  $\alpha$  в уравнении данного вида. Нетрудно увидеть, что физический смысл  $\alpha$  не имеет значения ни в расчетах  $\alpha$  по движению среды, ни в расчете другого движения среды по найденной кинетике. Следовательно, согласованность таких расчетов [8] подтверждает не правильность названия  $\alpha$ , а только отсутствие математических ошибок. В таком случае велика вероятность того, что извлеченное из опыта кинетическое уравнение (20) представляет кинетику не химического состава, а некоторой другой величины, которая связана с ним неизвестным преобразованием типа (21).

Второе предположение противоречит термодинамике, так как вышедшие из одного начального состояния фазовые траектории можно было бы вдоль соответствующей конечной изэнтропы свести снова в одно и то же состояние, в котором в силу (24) энергия  $E$  оказалась бы многозначной. Наконец, третье предположение, согласно (18), означает, что семейства изэнтроп у начального вещества и конечных продуктов реакции должны совпадать. Это может оказаться слишком грубым приближением



для конденсированных сред. Некоторые другие аналогичные предположения анализируются в [9—11].

Таким образом, проведенное обобщение динамического метода [4] дает возможность на основе доступных измерению величин изучать релаксационные процессы в ударно-волновом движении среды практически с единственным предположением — о существовании калорического уравнения состояния вида (15). При дополнительном предположении  $\dot{Q} = 0$ ,  $n = 1$  этот метод позволяет дать замкнутое решение (25) задачи о кинетике указанных процессов. Попытки [5—8] применить динамический метод для определения кинетического уравнения типа (20) для химического состава преждевременны за отсутствием экспериментальных методов определения явного вида уравнения (15).

Автор выражает благодарность А. Н. Дремину и В. А. Даниленко за обсуждения, которые существенно помогли улучшить аргументацию.

Поступила в редакцию  
24/III 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Дремин, О. Н. Бреусов. Усп. химии, 1968, 37 (5), 898.
2. В. С. Трофимов, В. А. Веретенников.— В сб.: Хим. физика процессов горения и взрыва. Детонация. Черноголовка, 1977.
3. Л. В. Бабарэ, А. Н. Дремин и др. ФГВ, 1969, 5, 4, 528.
4. Г. А. Ададунов, В. С. Трофимов, В. А. Яковлева. ФГВ, 1968, 4, 3, 397.
5. J. Wackerle, J. O. Johnson, P. M. Halleck. Proceedings 6-th Symp. on Detonation. Coronado, California, 1976, p. 20.
6. A. N. Dremim. Proceedings 6-th Symp. on Detonation, Coronado, California, 1976, p. 60.
7. Г. И. Канель. ФГВ, 1978, 14, 1, 113.
8. Г. И. Канель, Т. Н. Фортова и др.— В сб.: Хим. физика процессов горения и взрыва. Детонация. Черноголовка, 1977.
9. В. С. Трофимов.— В сб.: Детонация. Критические явления. Физ.-хим. превращения в ударных волнах. Черноголовка, 1978.
10. В. С. Трофимов, Г. П. Трофимова. ФГВ, 1980, 16, 2, 92.
11. В. С. Трофимов, Г. П. Трофимова. ВИНТИ, 1980, № 558—80 Деп.
12. А. Н. Дремин, В. С. Трофимов. ФГВ, 1969, 5, 3, 304.
13. R. Flowles, R. F. Williams. J. Appl. Phys., 1970, 41, 1, 360.
14. M. Cowperthwait, R. F. Williams. J. Appl. Phys., 1971, 42, 1, 456.
15. Л. В. Альтшулер, М. Н. Павловский. ПМТФ, 1971, 2, 110.
16. А. А. Дерibas, А. М. Ставер. ФГВ, 1974, 10, 4, 568.
17. В. М. Зайцев, П. Ф. Похил, К. К. Шведов. Докл. АН СССР, 1960, 133, 1, 155.
18. Г. А. Ададунов, В. В. Густов и др. ФГВ, 1973, 9, 4, 576.
19. И. Дьярмати. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974.

#### ИЗЛУЧЕНИЕ ПОЛОС СВАНА $C_2(a^3\Pi_u \leftarrow d^3\Pi_g)$ ПРИ ВЗРЫВНОМ ОКИСЛЕНИИ АЦЕТИЛЕНА

Л. В. Дорофеева, Ю. Л. Москвин, А. П. Суегинов  
(Черноголовка)

При исследовании интенсивного свечения углеводородных пламен в области длин волн  $\lambda = 4670—5630$  нм, связанного с полосами Свана радикала  $C_2$  (переход  $a^3\Pi_u \leftarrow d^3\Pi_g$ ), показано, что населенность верхнего электронного уровня указанного фотоперехода существенно выше соответствующих равновесных значений — в  $10^3$  раз при температуре пламени 1400 К [1] и в 50—70 раз при  $T = 2500$  К [2, 3]. По литературным