



А.Н. Лопанов

Критические процессы

Белгород
2010

А.Н. Лопанов

Критические процессы

Монография

**Белгород
2010**

УДК 661.541.427.6+534.222.2

ББК 35.63

Л78

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор ФГУП ВИОГЕМ

В.И. Стрельцов

Доктор технических наук, профессор БГСХА

Н.В. Нестерова

Доктор технических наук, профессор БГТУ им. В.Г. Шухова

С.В. Свергузова

Лопанов, А.Н.

Л78 Критические процессы: монография / А.Н. Лопанов. – Белгород:

Изд-во БГТУ, 2010. – 244 с.

В монографии приведен обзор исследований в области термодинамики и кинетики критических процессов, изложены их физико-химические свойства. Дано определение взрывных процессов как предельных, критических процессов. Представлены сведения по классификации методы расчета параметров, моделирование критических процессов.

Книга предназначена для специалистов, работающих в области безопасности жизнедеятельности, военных, инженеров, ученых, читателей, интересующихся физической химией критических процессов.

Издание может быть рекомендовано в качестве учебного пособия при изучении дисциплин «Теория горения и взрыва», «Пожаровзрывозащита».

Монография публикуется в авторской редакции

УДК 661.541.427.6+534.222.2

ББК 35.63

© Белгородский государственный
технологический университет
(БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2010

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Формальная кинетика превращения веществ.....	7
§ 1.1. Признаки и определение критических процессов.....	7
§ 1.2. Основы формальной кинетики превращения веществ.....	8
§ 1.3. Гетерогенные реакции горения.....	14
§ 1.4. Цепные процессы.....	16
§ 1.5. Разветвленные цепные реакции.....	19
§ 1.6. Теория переходного состояния.....	25
§ 1.7. Кинетика неравновесных критических процессов.....	29
Глава 2. Явления, сопутствующие критическим процессам.....	34
§ 2.1. Ударная волна.....	34
§ 2.2. Детонация.....	39
§ 2.3. Детонационное сгорание топлива.....	44
§ 2.4. Особенности и проблемы создания теории детонации.....	46
Глава 3. Расчеты параметров критических процессов горения.....	54
§ 3.1. Расчет компонентов горючей среды критического процесса.....	54
§ 3.2. Адиабатическая температура критического процесса.....	57
§ 3.3. Реальная температура критического процесса.....	65
§ 3.4. Концентрационные пределы распространения пламени.....	67
§ 3.5. Температурные пределы распространения пламени.....	74
§ 3.6. Температура вспышки.....	75
§ 3.7. Температура самовоспламенения.....	78
Глава 4. Критические взрывные процессы.....	80
§ 4.1. Виды взрывов и основные условия их течения.....	80
§ 4.2. Основные характеристики взрывчатых веществ.....	86
§ 4.3. Влияние различных факторов на взрывные характеристики веществ.....	90
§ 4.4. Кислородный баланс.....	97
§ 4.5. Теплоты химических реакций.....	101
§ 4.6. Кумулятивные заряды.....	103
§ 4.7. Расчет избыточного давления при взрыве в воздушной среде.....	109
§ 4.8. Характеристики ударных волн – скорость, отражение, движение воздуха, время действия и импульс.....	114
§ 4.9. Критические процессы в жидкостях.....	117
§ 4.10. Расчеты параметров взрыва в твердых телах.....	120
Глава 5. Моделирование критических процессов.....	132
§ 5.1. Модель цепного ядерного процесса.....	132
§ 5.2. Квантовые и релятивистские эффекты во взрывных процессах.....	139

Глава 6. Феноменологические аспекты кинетики	
Большого взрыва.....	151
§ 6.1. Теория «Большого взрыва» образования Вселенной.....	151
§ 6.2. Особенности построения модели Большого взрыва.....	154
§ 6.3. Проблема сингулярности и оценка параметров Вселенной...	165
Глава 7. Безопасная технология критических процессов.....	169
§ 7.1. Основы расчета избыточных давлений и безопасных расстояний.....	169
§ 7.2. Расчет зоны поражения при взрыве пылевоздушной смеси в открытом пространстве, помещении.....	173
§ 7.3. Расчет зоны поражения при взрыве топливных смесей в открытом пространстве.....	175
§ 7.4. Взрывы газов и паров топлива в помещении.....	177
§ 7.5. Расчет диаметра воронки и общей зоны поражения при ядерных взрывах.....	180
§ 7.6. Ударная волна.....	181
§ 7.7. Световое и тепловое излучение.....	183
§ 7.8. Проникающая радиация.....	185
§ 7.9. Радиоактивное заражение местности.....	187
Библиографический список.....	190
Приложения.....	199

Введение

Течение сложных процессов и их распространение зависят от многих факторов и определяются строением вещества и внешними условиями, имеют особенности зарождения и границы распространения. Важными проблемами являются установление кинетических и термодинамических параметров течения процессов химических реакций. Без преувеличения можно отметить, что кинетика и термодинамика – основа управления процессами синтеза и распада соединений.

Существуют различные принципы классификации химических и физических процессов превращения вещества, которые можно классифицировать по природе происхождения – химические, ядерные. Химические реакции классифицируют по механизму течения – окисление, восстановление, гидролиз и т.д. Существуют комбинированные классификации, объединяющие несколько признаков течения процесса, например, горение, взрыв.

Химические и физические процессы, имеют общие закономерности течения во времени, такие как самопроизвольное выделение или поглощение энергии. Скорость таких реакций может самопроизвольно возрастать в течение определенного времени, а затем снижается и постепенно затухает. Реакции протекают в случае незначительного изменения параметров системы – давления, температуры, объема. В этом случае указывают, что процесс протекает в критическом режиме. В критическом режиме часто протекают реакции окисления, горения, фазовые переходы и практически все взрывы. Многие явления в природе могут протекать по критическому маршруту – образование лавин, селей, пожаров, возникновение и течение различных заболеваний.

На основе исследований критических процессов возникли новые направления в науке, например, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, нетрадиционные технологии получения новых веществ, эффективные способы обработки материалов, методы получения специальных композиций горючих веществ – фейерверков, осветительных систем, синтез алмазов, взрывные способы прокладки дорог, создание дамб и озер и многие другие.

Возникла наука о горении и взрыве, позволяющая понять механизм, основные принципы возникновения и развития процесса горения и его прекращения.

Теория критических процессов, как и любая другая наука, в своем развитии претерпевала много изменений и дополнений. Наиболее активная фаза ее развития относится к XX–XXI векам. В этот период

создана отечественная школа горения и взрыва, во главе которой стояли выдающиеся ученые Н.Н. Семенов, Я.Б. Зельдович, Ю.Б.Харитон, Д.А. Франк-Каменецкий, А.Ф. Беляев, П.Ф. Похил, К.К. Андреев, В.Н. Кондратьев, Б.П. Жуков и многие другие исследователи.

Теория самовоспламенения Н.Н.Семенова, основоположника цепных процессов, открыла пути решения практических задач по обеспечению безопасности использования горючих материалов.

Работы Д.А. Франк-Каменецкого по теории теплового взрыва, посвященные макрокинетике химических реакций в реальных условиях, в сочетании с физическими законами тепло - и массопереноса, имеют фундаментальное значение.

Режим гетерогенной экзотермической реакции воспламенения и потухания сформулировали Я.Б. Зельдович и Д.А. Франк-Каменецкий.

Теория теплового взрыва широко используется для исследования кинетических характеристик энергетических веществ, явлений, аналогичных тепловому взрыву при горении, проб диэлектриков, электрических и оптических разрядов, порошковой металлургии (спекание порошков металлов), механики течения полимеров.

Теория горения и распространения газового пламени, созданная академиком А.Б. Зельдовичем (Б. Льюис и Г. Эльбе, С.М. Когарко), базирующаяся на кинетике высокотемпературных реакций и особенностях теплового баланса с внешней средой позволили оценить тепловой эффект, скорость распространения и последствия горения.

Сделаны фундаментальные открытия в горении конденсированных летучих энергетических веществ через образование жидкой фазы и испарение. Это легло в основу теории горения конденсированных летучих веществ.

В данной работе предпринята попытка обобщения исследований в области критических процессов. Сформулированы условия течения критических процессов, расчеты их параметров и возможность применения в технологических процессах. Работа представлена в нетрадиционном стиле для монографии – выбрана форма пособия, базирующегося на современных фундаментальных исследованиях. Список библиографических изданий и ресурсов Интернета, использованных в книге, представлен в конце издания.

Глава 1. Формальная кинетика превращения веществ

§ 1.1. Признаки и определение критических процессов

Критические процессы имеют большое распространение в природе. Взрыв, горение – наиболее распространенные реакции, которые могут протекать в критическом режиме. Критический режим горения связан с самопроизвольным увеличением скорости химической реакции и переходом горения во взрыв или дефлаграцию. Отметим, что горение не всегда протекает в критическом режиме, если есть осложнения по диффузионным параметрам.

Рассмотрим некоторые закономерности критических процессов на примере взрыва. Многие авторы, указывая, что реакция превращения протекает достаточно быстро, не отмечают различия в механизме критических и быстрых процессов.

Так, быстрое выделение энергии взрыва необходимо сравнивать с другими видами выделения или преобразования энергии. Выделение энергии при взрыве значительно быстрее, чем выделение энергии при горении. Наиболее важным при взрыве является то, что энергия выделяется в пределах заряда взрывчатого вещества быстрее, чем она передается окружающей среде. Течение взрывного процесса не контролируется, а протекает самопроизвольно. Таким образом, взрывное течение процесса характеризуется самопроизвольным течением с выделением энергии, во-вторых, энергия вначале выделяется в пределах объема взрывчатого вещества, а затем передается окружающей среде. Это необходимые проявления взрывного критического течения процесса.

Так как определение взрывных процессов базируется на признаках скорости выделения энергии и воздействии процесса на окружающую среду, определим это явление как предельное или критическое течение процесса выделения энергии. Предельное или критическое течение процесса возникает при незначительном изменении одного или нескольких параметров системы и возникновении признаков взрыва.

Таким образом, определим *критический процесс как явление, связанное с самопроизвольно увеличивающейся или уменьшающейся скоростью превращения вещества при незначительном изменении параметров воздействия на систему.*

В рамках формальной кинетики критических процессов можно дать определение взрыва. *Взрыв – это предельный, критический процесс выделения энергии, сопровождающийся проявлением действия сил, приложенных к окружающей среде.* В этом определении через понятие критического процесса выделения энергии

определены признаки взрыва. На начальной стадии происходит инициирование взрыва – незначительное энергетическое воздействие (удар, трение, локальный нагрев, искра). Далее процесс самопроизвольно нарастает и происходит собственно взрыв. В этом процессе $U_i \ll U_e$. Здесь U_i , U_e – энергия инициирования процесса и энергия взрыва соответственно.

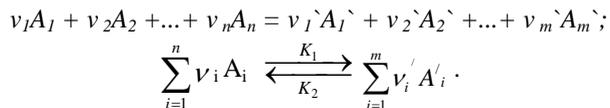
§ 1.2. Основы формальной кинетики превращения веществ

Моделирование критических процессов проводят, используя основные закономерности формальной кинетики. Формальная кинетика – наука о закономерностях протекания процессов или химических реакций во времени. Закономерности в формальной кинетике получены на основе систематизации большого числа экспериментальных явлений и отражают свойства материи, находящейся в определенных условиях.

Кинетические параметры вещества зависят от многих факторов, таких как температура, давление, агрегатного состояния.

Как правило, скорость процесса можно определить через количество реагирующих частиц во времени или скоростью химической реакции. Скоростью химической реакции называют процесс, в котором количество молекул данного сорта реагируют в единицу времени в единице объема. Так, зная скорость химической или ядерной реакции, определяют количество энергии, выделяющейся в результате процесса, определяют параметры взрыва, такие как время его течения, мощность, количество газообразных и твердых веществ и многие другие.

Для определения скорости процесса необходимо записать его формальную схему:



Найдем скорость реакции по компонентам A_1, A_2, \dots, A_n , учитывая стехиометрию течения процессов:

$$v_{A_1} = -\frac{dC_{A_1}}{dt}; \quad v_{A_2} = -\frac{dC_{A_2}}{dt}; \quad v_{A_n} = -\frac{dC_{A_n}}{dt};$$

$$-\frac{1}{\nu_1} \frac{dC_{A_2}}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{dC_{A_1}}{dt} = \dots = -\frac{1}{\nu_n} \frac{dC_{A_n}}{dt} = \frac{1}{\nu'_1} \frac{dC_{A'_1}}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu'_m} \frac{dC_{A'_m}}{dt}.$$

Экспериментально установлено: **скорость химических реакций пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, возведенным в некоторую степень.** Полученная общая закономерность о скоростях процессов получила название **основного постулата химической кинетики**. Математически основной постулат можно записать в следующем виде:

$$-\frac{dC_{A_1}}{dt} = k \cdot C_{A_1}^{\nu_1} \cdot C_{A_2}^{\nu_2} \dots C_{A_n}^{\nu_n},$$

где $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n$ – порядки химической реакции по каждому компоненту: $n_0 = \nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n$; n_0 – общий порядок химической реакции.

Порядок процесса или химической реакции может быть произвольным числом, в том числе и дробным. Как правило, порядки химических реакций – это небольшие числа 0, 1, 2, 3. Если реакция протекает обратимо, бесконечно медленно, порядок процесса равен стехиометрическим коэффициентам уравнения химической реакции, процесса. Так как взрывные процессы протекают в неравновесных условиях, порядок химической реакции определяют путем экспериментальных исследований или рассчитывают теоретически из механизма реакции.

Кинетическое уравнение – это дифференциальное уравнение, связывающее скорость химической реакции, константу скорости, концентрации реагирующих веществ и порядок реакции:

$$-\frac{dC_{A_1}}{dt} = k_1 C_{A_1}^{\nu_1} \cdot C_{A_2}^{\nu_2} \dots \cdot C_{A_n}^{\nu_n} - k_2 C_{A'_1}^{\nu'_1} \cdot C_{A'_2}^{\nu'_2} \dots \cdot C_{A'_m}^{\nu'_m}.$$

Используя кинетическое уравнение, дадим следующее определение порядку химической реакции: порядок реакции – показатель степени концентрации в кинетическом уравнении.

Основная задача химической кинетики состоит в нахождении константы скорости процесса. Зная константу скорости, можно найти скорость. Для этого нужно решить кинетическое уравнение. В сложных системах с параллельными или последовательными реакциями дополнительно к основному постулату химической кинетики применяют принцип независимости течения химического процесса.

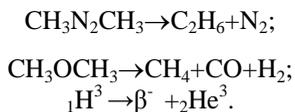
Согласно этому принципу все реакции протекают независимо друг от друга. Этот принцип применяют в определенных условиях, что позволяет упростить получение кинетического уравнения.

Коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении называют константой скорости химической реакции. Физический смысл константы скорости: константа скорости численно равна скорости химической реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице.

Молекулярность химической реакции – это число молекул, участвующих в элементарном акте химической реакции. Молекулярность может быть только целым числом.

Элементарный акт – это такое взаимодействие, при котором полностью потеряна индивидуальность вещества. Как правило, энергия взаимодействия в элементарном акте составляет более 10 – 16 кДж/моль.

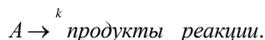
Формальная кинетика распада необратимых реакций первого порядка характерна для многих процессов. Разложение азометана, диметилового эфира, радиоактивный распад – необратимые реакции первого порядка:



Для нахождения константы скорости химической реакции существует следующий алгоритм:

- составляют формальную схему химической реакции, предполагая, что стехиометрические коэффициенты равны порядку химической реакции;
- записывают кинетическое уравнение для данной формальной схемы, используя постулат химической кинетики;
- решают кинетическое уравнение и находят константу скорости.

Найдем константу скорости необратимой реакции первого порядка, используя предложенный алгоритм. Составим формальную схему процесса превращения вещества A :



Здесь k – константа скорости химической реакции, с^{-1} .

Запишем кинетическое уравнение, используя основной постулат химической кинетики:

$$-\frac{1}{V} \cdot \frac{d(a-x)}{dt} = \frac{k}{V}(a-x); \quad -\frac{dc}{dt} = kc; \quad \frac{dx}{dt} = k(a-x);$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)} = \int_0^t k dt; \quad \int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -\int_0^t k dt.$$

Здесь a – количество молей вещества в начальный момент времени; $(a-x)$ – количество вещества в произвольный момент времени реакции; V – объем системы, м³. Часто в реакциях объем не меняется, поэтому его можно ввести под знак константы скорости.

Решая дифференциальное уравнение, получим выражение для константы скорости химической реакции:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)}; \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c},$$

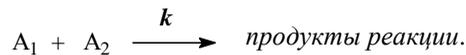
где c , c_0 – текущая и начальная концентрации реагирующего вещества, кмоль/м³. Размерность константы скорости химической реакции равна:

$$[k] = [t^{-1}]; \quad [k] = [c^{-1}].$$

В кинетике введено понятие периода полураспада, или периода полупревращения, – это время, за которое вступает в реакцию половина вещества – $(t_{0,5})$. Для необратимой реакции первого порядка время полупревращения не зависит от начальной концентрации реагирующих веществ (количества взятого вещества):

$$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Количество вещества, вступившего в реакцию, определяют по уравнению: $x = a(1 - e^{-kt})$. Пример необратимой реакции второго порядка – гидролиз сложных эфиров. Формальная схема реакции:



Предположим, что в начальный момент времени количество вещества A_1 равно a молей, вещества A_2 равно b молей. К моменту

времени t прореагировало x молей вещества A_1 , осталось $(a - x)$ молей вещества A_1 и $(b - x)$ вещества A_2 . Если объем системы обозначить через V , то кинетическое уравнение можно записать следующим образом:

$$-\frac{1}{V} \cdot \frac{d(a-x)}{dt} = \frac{k'(a-x)}{V} \cdot \frac{(b-x)}{V},$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'}{V}(a-x) \cdot (b-x);$$

$$k = \frac{k'}{V};$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \cdot (b-x);$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int_0^t k dt.$$

Интегрируя уравнение, получим выражение для константы скорости необратимой реакции второго порядка:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}.$$

Величины k и k' имеют следующие размерности: $[k] = [\text{с}^{-1} \cdot \text{кмоль}^{-1}]$, $[k'] = [\text{с}^{-1} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{м}^3]$.

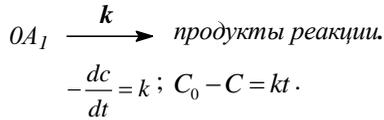
Рассмотрим частный случай необратимой реакции второго порядка, когда концентрации реагирующих веществ в начальный момент времени равны, то есть $C_1 = C_2 = C_0$. Для необратимой реакции второго порядка период полупревращения вещества равен: $t_{0,5} = 1/kC$.

Кинетическое уравнение и константа скорости имеют вид:

$$\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2;$$

$$-\frac{dc}{dx} = k' C^2; \quad k = \frac{a}{(a-x)t}; \quad k' = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right).$$

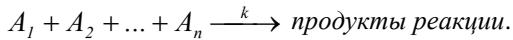
Формальная схема и кинетическое уравнение необратимой реакции нулевого порядка выглядит следующим образом:



Период полураспада необратимой реакции нулевого порядка прямо пропорционален начальной концентрации реагирующего вещества:

$$t_{0,5} = 0,5C / k.$$

Формальная схема кинетики необратимой реакции произвольного порядка n имеет следующий вид:



К формальной схеме химической реакции применяем закон действующих масс и составляем кинетическое уравнение. В кинетическом уравнении скорость определена по компоненту химической реакции A_1 :

$$-\frac{d(a-x_1)}{v} = \frac{k'}{n} (a_1-x)(a_2-x) \dots (a_n-x);$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a_1-x)(a_2-x) \dots (a_n-x); k = \frac{k'}{v^{n-1}}.$$

В общем виде решить кинетическое уравнение сложно, поэтому рассмотрим частный случай, когда начальные концентрации веществ равны между собой. Равенство начальных концентраций реагирующих веществ позволяет, не применяя сложных математических расчетов, получить выражение для константы скорости химической реакции, так как кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n.$$

Уравнение интегрируется после разделения переменных:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^n} = \int_0^t k dt; k = \frac{1}{t(n-1)} \cdot \frac{a^{n-1} - (a-x)^{n-1}}{a^{n-1} \cdot (a-x)^{n-1}};$$

$$[k] = [c^{-1} \cdot \text{кмоль}^{(1-n)}]; \quad [k'] = [c^{-1} \cdot \text{кмоль}^{(1-n)} \cdot \text{м}^3].$$

В формальной кинетике обратимых реакций дополнительно к основному постулату химической кинетики используют важный принцип независимости протекания химических реакций. Согласно этому принципу, прямая и обратная реакции протекают независимо друг от друга. Этот принцип позволяет упростить составление кинетического уравнения.

Рассмотрим обратимую реакцию и запишем формальную схему процесса:

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = \sum_{i=1}^m \nu'_i A'_i.$$

Используя основной постулат химической кинетики, принцип независимого протекания химических реакций, составим кинетическое уравнение в соответствии со схемой прямого и обратного процессов:

$$-\frac{dC_{A_1}}{dt} = k C_{A_1}^{\nu_1} C_{A_2}^{\nu_2} \dots C_{A_n}^{\nu_n} - k' C_{A'_1}^{\nu'_1} C_{A'_2}^{\nu'_2} \dots C_{A'_m}^{\nu'_m};$$

$$-\frac{dC_{A_1}}{dt} = k_1 \prod C_{A_i}^{\nu_i} - k_2 \prod C_{A'_i}^{\nu'_i}.$$

Кинетическое уравнение общего решения не имеет, поэтому рассматривают частные случаи.

§ 1.3. Гетерогенные реакции горения

Если реакция горения протекает на границе раздела фаз, то такую реакцию называют гетерогенной. В общем случае гетерогенные реакции горения не всегда протекают в критическом режиме.

Если химическая стадия может протекать в критическом режиме, то диффузионная стадия определяет общую скорость процесса – в химической реакции окисления горючего вещества в гетерогенном процессе совершается массоперенос, поэтому кинетика гетерогенных реакций связана с законами массопереноса. В результате процесс не всегда проявляет свойства критического.

В гетерогенных реакциях, протекающих на границе раздела двух фаз, различают несколько стадий:

- 1) провод реагирующего вещества в зону реакции;
- 2) протекание химической реакции;

3) отвод продуктов из зоны реакции.

Если гетерогенная реакция протекает длительно, то в системе устанавливается равновесие – равенство диффузионных потоков реагирующих веществ и продуктов реакции.

Из законов диффузии известно, что поток вещества в зону реакции пропорционален разности концентраций реагирующего вещества в объеме и зоне реакции:

$$P = \beta(C_0 - C_x);$$

P – поток вещества, кмоль/м²·с; β – коэффициент диффузии вещества или коэффициент массопередачи, с⁻¹·м.

Скорость химической реакции в зоне химической реакции определим из основного постулата химической кинетики. Предположим, что окисление горючего вещества протекает по первому порядку. Отметим, что подобные уравнения можно вывести для реакции горения любого порядка.

В момент установления равновесия достигается равенство диффузионного потока и скоростей химической реакции. Из равенства найдем концентрацию реагирующего вещества в зоне реакции:

$$u = k \cdot C_x; u = P; \beta C_0 - \beta C_x = k C_x;$$

$$C_x = \frac{\beta}{k + \beta} C_0; u = \frac{k}{k + \beta} C_0;$$

Рассмотрим несколько частных случаев кинетики гетерогенной реакции.

А) Реакция протекает в диффузионной области, тогда $\beta \ll k$;

$u = \beta \cdot C_0$ – скорость реакции зависит от диффузии вещества.

Б) Реакция протекает в кинетической области: $k \ll \beta$; $u = k \cdot C_0$

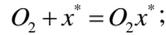
Из анализа уравнений кинетики при двух режимах следует, что скорость химической реакции определяется наиболее медленной стадией.

Наиболее медленная стадия процесса называется лимитирующей.

Здесь $1/\beta$ – диффузионное сопротивление химической реакции; $1/k$ – химическое сопротивление химической реакции.

Первый этап окисления вещества часто связан с кинетикой адсорбции кислорода на поверхности горючего, что можно рассматривать как гетерогенную реакцию. Рассмотрим поверхность, на которой имеются активные центры и на них происходит закрепление молекул кислорода.

x^* – максимальное количество активных центров. Запишем формальную схему гетерогенной реакции:



Из формальной схемы горения следует, что $(x^* - x)$ – количество активных центров, способных поглощать кислород.

Если к моменту времени t на поверхности закрепилось x молей, то осталось $(x^* - x)$ активных центров. Применим закон действия масс к данной формальной схеме, учитывая, что давление кислорода равно P .

$$\frac{dx}{dt} = k_1 P(x^* - x) - k_2 x; \quad \frac{dx}{dt} = k_1 P x^* - x(k_1 P + k_2);$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 P + k_2) \left(\frac{k_1 P x^*}{k_1 P + k_2} - x \right);$$

$$A = (k_1 P + k_2); \quad B = \frac{k_1 P x^*}{k_1 P + k_2}.$$

Если при горении твердого топлива лимитирующая стадия – стадия адсорбции кислорода, то уравнение скорости горения имеет вид:

$$\frac{dx}{dt} = A(B - x); \quad \int_0^x \frac{dx}{B - x} = \int_0^t A dt; \quad A = \frac{1}{t} \ln \frac{B}{B - x}.$$

Найдем количество топлива, которое сгорело к времени t :

$$x = B(1 - e^{-At}).$$

§ 1.4. Цепные процессы

Многие критические процессы, в том числе, ядерные, протекают по цепному механизму. Химические цепные реакции протекают с участием активных частиц – радикалов. Радикалы участвуют в цепных процессах – химических реакциях, в которых осуществляется превращение исходных веществ к конечным продуктам с сохранением свободных валентностей. Особенность радикалов – наличие неспаренных электронов.

Широкая распространенность цепных химических процессов в природе обусловлена относительно низкой энергией активации.

Изучая реакцию горения сероводорода H_2S , ученые показали, что продуктами реакции являются не только оксид серы (IV) и вода, но и оксид серы (II), который появляется в большом количестве, достигая 7 % от исходного вещества на начальных стадиях процесса окисления. В конце реакции окисления SO исчезает, переходя в SO_2 . Все вещества в указанных исследованиях регистрировали по спектрам поглощения. Таким образом, SO является типичным промежуточным продуктом. Образование оксида серы (II) вызывает автоускорение реакции и способствует течению окисления по взрывному маршруту. Таким образом, горение сероводорода, как и многие другие процессы окисления веществ, протекает по цепному маршруту.

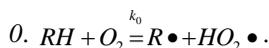
Цепные процессы характеризуют длиной цепи. Разветвленные цепные процессы характеризуют длиной ветви. Длина цепи – это число реакций или циклов, возникших после первичного вступления в реакцию одной молекулы промежуточного продукта. Так как вступление одной молекулы промежуточного продукта в реакцию дает ω радикалов, то длина цепи I будет равна:

$$I = 1 + \omega + \omega^2 + \dots = 1 / (1 - \omega).$$

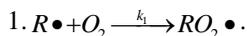
Вступление в реакцию одной активной частицы приводит к генерации одной частицы – процесс протекает стационарно, а длина цепи равна бесконечности.

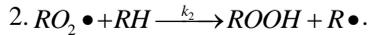
Когда одна активная частица дает больше одного радикала, то длина цепи будет равна длине ветви – процесс протекает как разветвленный. Длина ветви – это число первичных элементарных реакций, происходящих до момента разветвления. Длина цепи и длина ветви – основные характеристики цепных процессов.

Рассмотрим формальную схему цепных процессов окисления вещества, обозначая неспаренный электрон точкой. Зарождение цепи – процесс, приводящий к возникновению свободных радикалов:

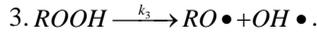


Продолжение цепи – элементарная стадия цепного процесса, идущая с сохранением свободных валентностей, приводящая к расходованию исходного вещества и образованию продуктов реакции:

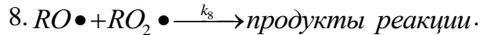
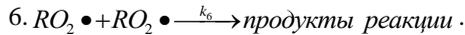
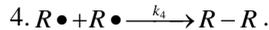




Вырожденное разветвление цепи – образование свободных радикалов из продуктов реакции:



Обрыв цепи – стадия цепного процесса, приводящая к исчезновению радикала:



Зная формальную схему, применяя основной постулат химической кинетики к формальной схеме процесса, можно записать кинетическое уравнение и определить скорость химической реакции. Для этого выберем лимитирующие стадии.

Для реакции в кинетической области, где нет диффузионных затруднений, скорость цепного процесса W равна:

$$W = k_2 \cdot [RO_2 \bullet][RH].$$

Концентрацию свободных радикалов для большинства процессов вычислить трудно, но в системе всегда имеется инициатор, который генерирует свободные радикалы, и в реакции устанавливается равновесие. В условиях равновесия скорость образования свободных новых радикалов равна скорости гибели радикалов:

$$W_i = k_6 \cdot [RO_2 \bullet]^2.$$

Здесь W_i – скорость иницирования цепного процесса.

Скорость окисления вещества будет равна:

$$W = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \sqrt{W_i} [RH].$$

Отношение $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$ служит мерой окисляемости вещества.

Если реакция протекает в диффузионной области, то лимитирующая стадия расходования углеводорода – стадия с константой скорости k_1 .

В соответствии с основным постулатом химической кинетики запишем уравнение скорости окисления вещества:

$$W = k_0 [R\cdot] [O_2].$$

Если в системе присутствует достаточное количество радикалов, то скорость иницирования равна скорости гибели радикалов. Этот процесс цепной реакции называют квазистационарным. При таком течении цепного процесса скорость химической реакции определяют по формуле:

$$W_i = k_4 [R\cdot]^2; W = \frac{k_1}{\sqrt{k_4}} [O_2] \sqrt{W_i}.$$

Независимо от того, протекает реакция в диффузионной или кинетической области, скорость окисления вещества пропорциональна корню квадратному из скорости иницирования.

§ 1.5. Разветвленные цепные реакции

В цепных реакциях может происходить разветвление цепей и если число новых цепей больше числа обрывающихся цепей, то скорость реакции быстро увеличивается и может произойти взрыв, хотя температура и не повышается настолько, чтобы был возможен тепловой взрыв. Переход реакции во взрывной режим возможен только при вполне определенных давлениях (или концентрациях) и температурах реагирующей смеси. При данной температуре существуют пределы давлений, в области которых возможен взрыв или самовоспламенение.

Реакции, в процессе которых при определенных давлениях происходит самовоспламенение, были известны в 18–19 веках. Фуркруа в 1788 г. обнаружил, что чистый кислород при обычной температуре и нормальном давлении не взаимодействует с фосфором, но энергично окисляется воздухом. Лабиладьер (1877 г.) определил, что при атмосферном давлении фосфористый водород не воспламеняется при соприкосновении с воздухом, а после понижения

давления происходит взрыв. Подобные явления были обнаружены Жубером (1874 г.), изучавшим окисление мышьяка и серы, Фриделем и Ладенбургом (1871 г.), рассматривавшими окисление кремнистого водорода. Н. Н. Семенов рассматривал процессы такого типа как реакции с разветвленными цепями и показал, какую важную роль играет дезактивация (гибель) активных частиц на стенках и в объеме, вследствие чего скорость реакции оказывается зависящей от размеров сосуда. Два предела взрывных процессов установлены для смесей с кислородом таких соединений, как фосфористый водород, сера, сероводород, сероуглерод.

Интенсивное горение паров фосфора в кислороде полностью прекращается при понижении парциального давления кислорода ниже предельного значения, равного $\sim 0,05$ мм. рт. ст. (нижнее критическое давление самовоспламенения). Достаточно повысить давление на 0,01 мм. рт. ст., чтобы снова произошла вспышка. При давлении на 0,01 мм рт. ст. ниже критического смесь могла существовать сколь угодно долго. Критическое парциальное давление кислорода зависит от давления паров фосфора, от диаметра сосуда и от присутствия инертного газа. Так, показано, что разбавление реакционной смеси инертным газом снижает критическое давление.

Наличие различных пределов взрывов объяснено после разработки теории разветвленных цепных реакций. Качественно наблюдаемое явление можно объяснить следующим образом. При низких давлениях, меньших нижнего критического давления, среднее число актов обрыва цепей превышает число актов разветвления цепей, и горение становится невозможным. При давлениях выше нижнего предела вероятность обрыва цепей уменьшается, так как из-за столкновений частиц уменьшается вероятность достижения активными частицами стенок сосуда. Добавление инертного газа и увеличение диаметра сосуда затрудняют диффузию активных центров к стенкам. В результате уменьшается скорость реакций обрыва, что приводит к понижению критического парциального давления кислорода.

При повышении давления наблюдается второе критическое давление, выше которого воспламенение становится невозможным. Среднее число актов обрыва цепей превышает число актов разветвления цепей, но обрыв цепей происходит уже не на стенках, а в объеме в результате тройных столкновений.

Если построить зависимость давления, при котором происходит взрыв, от температуры, то во многих случаях кривая выглядит так, как показано на рис. 1.

Вся область, расположенная слева от кривой соответствует условиям, при которых взрыв невозможен. Процесс

самовоспламенения газовой смеси возможен только в внутри области кривой. При некоторой заданной температуре T (рис. 1), существует нижний предел давления P_1 ниже которого взрывное течение процесса невозможно, и верхний предел давления P_2 , выше которого взрыв также невозможен.

Давление P убывает с повышением температуры по закону экспоненты. Значение давления зависит от обработки материала сосуда, диаметра сосуда, состава смеси. Величина энергии активации E имеет, в случае малого выхода, порядок 10 кДж/моль. Положение точки, так называемого мыса полуострова самовоспламенения, зависит от этих же параметров, и она может смещаться в зависимости от температуры. Значение E_2 для реакции окисления водорода равно 80 кДж/моль. Величина P_2 очень мало зависит от величины поверхности, диаметра и формы сосуда.

Важной характеристикой цепных процессов является *период индукции* t_0 , который, характеризует время, в течение которого концентрация промежуточного продукта (активных центров реакции) увеличивается в e раз. Вследствие лавинообразного нарастания скорости процесс вначале развивается медленно, а через определенный промежуток времени начинает идти с большой и все возрастающей скоростью – происходит взрыв.

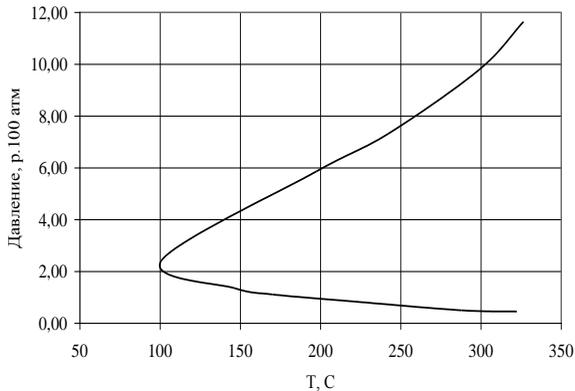


Рис. 1. Пределы воспламенения и взрыва смеси водорода и кислорода

Основные черты разветвленных цепных реакций рассмотрим на примере реакции окисления водорода кислородом. Механизм реакции окисления водорода при не очень высоких давлениях (до нескольких десятков мм. рт. ст.) включает следующие элементарные стадии:

0. $H_2 + O_2 = H\bullet + HO_2\bullet$ – (зарождение цепи, константа скорости k_0),
1. $OH\bullet + H_2 = H_2O + H\bullet$ – (продолжение цепи, константа скорости k_1),
2. $H\bullet + O_2 = HO\bullet + \bullet O\bullet$ – (разветвление цепи, константа скорости k_2),
3. $H_2 + \bullet O\bullet = H\bullet + HO\bullet$ – (продолжение цепи, константа скорости k_3),
4. $H\bullet + \text{стенка} = 0,5H_2$ – (обрыв цепи на стенке, константа k_4),
5. $H\bullet + O_2 + M = HO_2\bullet + M$ – (обрыв цепи в объеме, константа k_5).

Образование свободного радикала $HO_2\bullet$ при тройном соударении рассматривается как реакция обрыва цепи, так как этот свободный радикал малоактивен и не может продолжать цепь. Обрывом цепей в результате гибели на стенке свободных радикалов $\bullet OH$, $\bullet O\bullet$ можно пренебречь, так как их концентрация мала по сравнению с концентрацией радикалов $\bullet H$.

Система дифференциальных уравнений для концентраций свободных радикалов $H\bullet$, $\bullet OH$, $\bullet O\bullet$ запишется в виде:

$$\begin{aligned}
 v_1 &= d[H\bullet] / dt = W_i - k_2[H\bullet][O_2] + k_3[\bullet O\bullet][H_2] + k_1[H_2][\bullet OH] - \\
 &\quad k_4[H\bullet] - k_5[H\bullet][O_2]; \\
 v_2 &= d[HO\bullet] / dt = k_2[H\bullet][O_2] + k_3[\bullet O\bullet][H_2] - k_1[H_2][\bullet OH]; \\
 v_3 &= d[\bullet O\bullet] / dt = k_2[H\bullet][O_2] + k_3[\bullet O\bullet][H_2].
 \end{aligned}$$

Здесь v , v_2 , v_3 – скорости образования соответствующих радикалов W_i – скорость инициирования в процессе зарождения цепи.

Если обозначить через N суммарную концентрацию активных радикалов, а также учесть, что $[\bullet OH]$, $[\bullet O\bullet]$ много меньше концентрации радикалов водорода $[H\bullet]$, получим следующее выражение:

$$dN/dt = W_i + (2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2])N; \quad 2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2] = \varphi.$$

После преобразования кинетическое уравнение запишем в компактной форме:

$$dN/dt = W_i + \varphi N.$$

Слагаемое φN представляет собой разность скоростей разветвления и обрыва цепей; φ носит название **фактора автоускорения**. В рассматриваемом случае оба эти процесса первого

порядка по концентрации свободных радикалов и скорости их могут быть записаны в виде fN и gN :

$$dN/dt = W - (g - f)N.$$

Уравнение передает важнейшие черты цепных разветвленных реакций и может рассматриваться как модельное уравнение для цепных разветвленных реакций вообще, а не только для реакции окисления водорода.

При условии $g > f$ в системе устанавливается стационарная концентрация свободных радикалов:

$$N = W_i / (g - f).$$

Наличие реакции разветвления приводит к увеличению этой стационарной концентрации по сравнению со случаем $f = 0$ и эквивалентно уменьшению скорости обрыва. Стационарная цепная реакция, по своим кинетическим закономерностям не отличается от цепных неразветвленных реакций.

При условии $f > g$ концентрацию частиц в системе можно определить по уравнению:

$$N = W_i (e^{gt} - 1) / \varphi.$$

Анализ уравнения предсказывает нарастание концентрации свободных радикалов и скорости цепной реакции. Через каждые $1/\varphi$ секунд концентрация свободных радикалов, скорость цепной реакции возрастают в 2,718... раз. За нескольких интервалов, равных $1/\varphi$, низкая скорость реакции сменяется взрывным протеканием процесса.

После периода индукции происходит воспламенение смеси. Такое воспламенение, вызванное ускорением реакции в результате нарастания концентрации свободных радикалов при постоянной температуре, называется **цепным, воспламенением**. Цепное воспламенение не следует смешивать с тепловым воспламенением, возникающим в экзотермической реакции в результате разогрева реакционной смеси при недостаточно интенсивном теплообмене. Цепное воспламенение (взрывное протекание процесса) является общим свойством всех цепных разветвленных реакций.

При рассмотрении кинетики цепного воспламенения нельзя полагать концентрацию свободных радикалов стационарной. Строгое решение системы дифференциальных уравнений для начального периода реакции, когда концентрации исходных веществ можно

считать практически постоянными, оказывается сложным. Для упрощения математических выкладок применяют **метод квазистационарных концентраций**, состоящий в том, что принимают постоянными концентрации всех свободных радикалов, кроме одного, присутствующего в наибольшей концентрации. Метод приводит к получению кинетического уравнения цепного процесса:

$$dN/dt = W_i + (2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2])N.$$

Характерной особенностью разветвленных цепных реакций является наличие двух различающихся режимов протекания процесса. Если скорость обрыва больше скорости разветвления цепей, то имеет место стационарный режим процесса. Как правило, в большинстве изученных случаев скорость процесса неизмеримо мала. Если скорость обрыва меньше скорости разветвления, то развивается нестационарный автоускоряющийся процесс, заканчивающийся цепным воспламенением смеси. Переход от условия $g > f$ к условию $f > g$ может произойти при незначительном изменении одного из параметров, определяющих скорости обрыва или разветвления цепей: давления, температуры, состава смеси, размера реакционного сосуда, состояния стенок сосуда. Таким образом, незначительное изменение одного из параметров может вызвать переход от неизмеримо медленной стационарной реакции к быстрому взрывному процессу или наоборот. Как было показано, подобные явления в химической кинетике получили название предельных, или критических, явлений. Значение параметра, при котором происходит переход от одного режима к другому, носит название предела воспламенения.

Условие воспламенения не включает скорости зарождения цепей. В рассмотренном приближении скорость зарождения цепей не должна влиять на положение области воспламенения. К такому выводу изложенная теория приводит в результате того, что процессы обрыва и разветвления цепей предполагаются линейными относительно концентрации свободных радикалов и не учитываются процессы квадратичные по концентрации свободных радикалов, т. е. процессы взаимодействия свободных радикалов друг с другом – процессы взаимодействия цепей.

Опыт показывает, что в ряде случаев имеет место расширение области воспламенения при увеличении скорости зарождения. Примером может служить расширение области воспламенения смеси водорода и кислорода под влиянием электрического разряда различной интенсивности. Разряд является мощным источником свободных атомов, радикалов и приводит к скорости зарождения цепей. Область

воспламенения значительно расширяется. Таким образом, при очень высоких скоростях зарождения условие воспламенения перестает выполняться и при выводе условия воспламенения необходимо учитывать взаимодействие цепей. К выводу о существовании взаимодействия цепей приводят также данные по распространению холодного пламени в бедных сероуглеродом смесях сероуглерода с воздухом.

В большинстве случаев распространение пламени является тепловым процессом – горящий слой передает тепло близлежащим холодным слоям и нагревает их до температуры воспламенения. В смесях сероуглерода CS_2 с воздухом воспламенение оказывается возможным при столь низких содержаниях CS_2 (0,03 %), что даже полное сгорание смеси в адиабатических условиях (при отсутствии отведения тепла) не может существенно повысить температуру смеси – тепловое распространение пламени в таких смесях невозможно.

Если поместить смесь сероуглерода с воздухом, находящуюся вне области цепного самовоспламенения, в длинную трубку и нагреть один конец трубки до температуры цепного воспламенения, то по трубке распространяется пламя. Область значений давления и температуры p , T , при которых пламя может распространяться в смесях CS_2 – воздух (область распространения пламени), шире области самовоспламенения той же смеси. Тепловое распространение пламени в условиях этих опытов исключено. Воспламенение происходит за счет диффузии свободных радикалов из области, в которой произошло воспламенение, в ближайшие слои.

Вывод: *увеличение концентрации свободных радикалов и увеличение скорости зарождения в смеси, находящейся вне области самовоспламенения, не может привести к воспламенению, если не происходит взаимодействия цепей.*

§ 1.6. Теория переходного состояния

Образование промежуточных соединений при горении взрывах позволяет выявить основные маршруты превращения веществ, определить константы скоростей химических реакций. Указанная проблема может быть решена в рамках теории переходного состояния.

В основе теории переходного состояния лежит представление о возникновении в процессе реакции промежуточного комплекса, который нельзя рассматривать как совокупность исходных веществ или продуктов реакции.

Переходный комплекс – это промежуточное индивидуальное соединение, образующееся при химической реакции:

$$xy + z = (xyz)^* \rightarrow xz + y.$$

Расчеты показывают, что при сближении атома z с молекулой xy изменяется энергия атомов и молекул. Чтобы проследить за изменением потенциальной энергии системы из трех атомов в процессе реакции, построим диаграмму в декартовой системе координат, откладывая по оси абсцисс расстояние (r_{x-y}) между атомами x и y , а по оси ординат – расстояние (r_{y-z}) между атомами y и z , при условии, что валентный угол активного комплекса $x-y-z$ фиксирован и равен 180° .

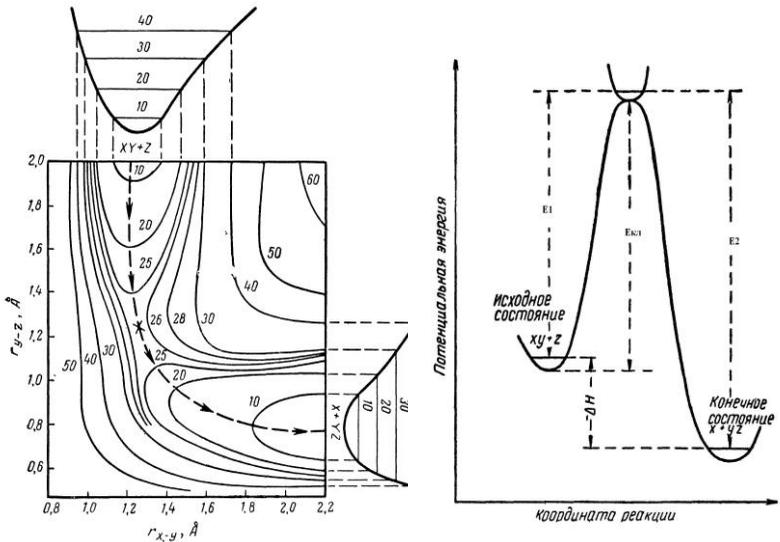


Рис. 2. Изменение потенциальной энергии системы и пути реакции $XY+Z=X+YZ$

Когда атом z находится далеко от молекулы xy , потенциальная энергия системы из трех атомов зависит от межатомного расстояния r_{x-y} . Зависимость может быть представлена кривой потенциальной энергии двухатомной молекулы xy , показанной в верхней части диаграммы, рис.1. По мере сближения атомов z и y начинает сказываться взаимодействие между ними, связь $x-y$ ослабевает, увеличивается расстояние $x-y$, начинает возникать новая связь $y-z$.

Потенциальная энергия системы возрастает и в некоторой точке достигает максимума. В состоянии, соответствующем этой точке, молекулы xu или yz отдельно не существуют. В момент прохождения максимума потенциальной энергии система из трех атомов представляет собой новое соединение, по своим свойствам похожее на нестойкую трехатомную молекулу. Это состояние получило название активного комплекса или переходного состояния. При дальнейшем сближении атомов z и y связь $z - y$ усиливается, атом x отделяется от атома y , потенциальная энергия системы снижается. Система переходит в конечное состояние – образуется устойчивая молекула yz и атом x . Если обозначить энергию активации прямого процесса E_1 ; E_2 – энергия активации обратного процесса, то тепловой эффект реакции будет равен: $-\Delta H = E_2 - E_1$. $E_{\text{кл}}$ – классическая энергия активации в уравнении Аррениуса.

Запишем формальную схему образования промежуточного комплекса: вещество A_1 взаимодействует с A_2 , при этом образуется активный комплекс $A_1A_2^*$, который быстро разлагается:



Предполагается, что образование комплекса – относительно медленный, обратимый процесс, а его распад – быстрый и необратимый.

Скорость реакции u запишем через концентрации веществ A_1 , A_2 , $A_1A_2^*$:

$$u = k[A_1] \cdot [A_2]; \quad u = k_3[A_1A_2^*]; \quad \frac{k_1^*}{k_2^*} = K^* = \frac{[A_1A_2^*]}{[A_1] \cdot [A_2]},$$

где K^* – константа равновесия образования промежуточного комплекса.

Определим концентрацию активного комплекса:

$$[A_1A_2^*] = K^* [A_1] \cdot [A_2].$$

Так как скорость реакции не зависит от способа записи кинетического уравнения, получим следующие соотношения:

$$u = k_3 K^* \cdot C_{A_1} \cdot C_{A_2} = k \cdot C_{A_1} \cdot C_{A_2}; \quad k_3 K^* [A_1] \cdot [A_2] = k [A_1] \cdot [A_2].$$

Константа скорости химической реакции пропорциональна константе равновесия промежуточного комплекса:

$$k = K^* \cdot k_3,$$

где k_3 – коэффициент пропорциональности:

$$k_3 = \chi \frac{KT}{h},$$

где χ – трансмиссионный коэффициент, равный $0 \dots 1$, K – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-21}$ Дж/град; T – температура, K ; h – постоянная Планка, равная $6,602 \cdot 10^{-34}$ Дж/с.

Как известно из термодинамики, константа равновесия связана со свободной энергией процесса. Эту связь можно использовать и для нахождения величины K^* , вводя понятие свободной энергии активации, характеризующей изменение свободной энергии при переходе системы из исходного состояния в переходное, учитывая все степени свободы, кроме координат реакции. Если вещества находятся в стандартном состоянии, то для процесса, протекающего при постоянном давлении, можно вывести следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= -RT \cdot \ln K^*; \\ \Delta G^* &= \Delta H^* - T\Delta S^*; \\ \Delta H^* &= -T\Delta S^* = -RT \cdot \ln K^*; \\ K^* &= e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H^*}{RT}}. \end{aligned}$$

Получим основное уравнение теории переходного состояния для константы скорости процесса k :

$$k = \chi \frac{KT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H^*}{RT}}.$$

Предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса по теории переходного состояния равен:

$$A = \chi \cdot \frac{KT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}}.$$

В химических реакциях, в которых молекулы представляют собой соединения с большой молекулярной массой и сложным строением, основной фактор, влияющий на скорость химической реакции – это изменение энтропии образования активированного комплекса ΔS^* .

В химических реакциях, в которых участвуют вещества с низкой молекулярной массой и при высоких температурах основной фактор, влияющий на скорость химической реакции – это изменение энтальпии образования активированного комплекса ΔH^* .

§ 1.7. Кинетика неравновесных критических процессов

Закономерности критических процессов представляют в рамках неравновесной химической кинетики, которая изучает кинетические закономерности превращения вещества при нарушении термодинамического равновесия. Как правило, процесс превращения вещества нарушает термодинамическое равновесие в системе. Если это нарушение незначительно, то при кинетических расчетах неравновесным состоянием пренебрегают или учитывают их как второстепенный фактор, вводя малые поправки к константам скорости реакций. В таких случаях говорят о равновесной кинетике. Константы скорости в равновесной кинетике выражаются в виде функций от параметров среды – температуры, давления, концентрации реагирующих веществ.

В условиях термодинамического равновесия относительная заселенность энергетических уровней N_i/N (N – полное число молекул, N_i – число молекул на энергетическом уровне E_i) представлено уравнением:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp(-E_i / kt)}{\sum_l g_l \exp(-E_l / kt)}$$

где k – постоянная Больцмана, g_i , g_l – числа возможных квантовых состояний молекулы на уровнях с энергиями E_i и E_l .

Часто оператор энергии (гамильтониан) системы допускает разделение переменных. Энергию E_i выражают в виде суммы энергий независимых или систем. Так, в газах E_i представляют в виде суммы энергий поступательного и вращательного движений молекул, деформационных колебаний и энергии электронов. Каждый вид энергии может быть представлен определенной функцией распределения.

В критических процессах при отклонении от равновесия распределение Больцмана по энергиям не реализуется, что обуславливает качественное и количественное изменение кинетики реакций.

Точных признаков, позволяющих разделить кинетику на неравновесную и равновесную не существует. Можно указать на условные границы в зависимости от точности решения задачи. Признаки неравновесных критических процессов установлены на основе общих сопоставлений характерных времен релаксационных процессов в газах и конденсированных средах по времени релаксации. Система, выведенная из состояния термодинамического равновесия, возвращается к нему (релаксирует) в результате обмена энергией при столкновениях частиц неравномерно, с перераспределением по типам движений (степеням свободы молекулы).

В газах термодинамическое равновесие достигается вследствие поступательного движения частиц. Колебательные движения, как правило, не обмениваются энергией с поступательным движением в процессе столкновения. Молекулы многократно сталкиваются, прежде чем приобретают или теряют кванты колебательных энергий. В системе устанавливается общее равновесие поступательных и вращательных движений. Колебательная релаксация, ведущая к равновесию колебаний молекул с поступательными и вращательными движениями, занимает относительно длительное время

Для газов с различной молекулярной массой время установления поступательного равновесия больше, чем для отдельных компонент состава (но не малых примесей). Так, в плазме вследствие различия масс электронов и атомов до завершения поступательной релаксации устанавливаются равновесия отдельно для атомов и ионов и электронов. Возникает парадокс – температура атомов и ионов отличается от температуры электронов. В процессе колебательной релаксации в зависимости от состава смеси и типа колебаний могут устанавливаться равновесия по отдельным группам колебательных степеней свободы. Подобным соотношением времени релаксации характеризуются жидкости и кристаллы. Отличие заключается в том, что в жидкостях поступательное и вращательное движения молекул составляют единое целое (энергии этих видов движения можно разделить лишь в грубом приближении). В твердых телах все движения атомов и молекул колебательные.

Равновесие по химическому составу достигается за времена большие по сравнению со временем колебательной релаксации. При высоких температурах константы скорости сильно возрастают и в сравнении с временами других релаксационных процессов в системе

создаются условия, при которых возмущения, вызываемые превращением вещества, релаксировать не успевают. Скорость процесса становится зависящей от времен колебательной релаксации, а иногда, в предельных случаях, от времен вращательных и поступательных релаксаций. Устанавливается отрицательная обратная связь между скоростью критического процесса и теми возмущениями, он вызывает. Это одно из проявлений принципа Ле-Шателье. Так, в сильных ударных волнах константа диссоциации, обычно выражается соотношением:

$$k_{\text{diss}}(T_{\text{ном}}) = \frac{A}{T_{\text{ном}}^n} \exp(-D/kT_{\text{ном}}),$$

где D – энергия диссоциации, n – показатель степени n принимает значения от 1 до 4, A – эмпирическая постоянная.

Кинетические уравнения для критических процессов в рамках неравновесной термодинамики значительно сложнее, чем равновесной. Кроме формальных схем и кинетических уравнений необходимо составить уравнения, выражающие временные зависимости для заселенностей возбужденных состояний частиц. Необходимо иметь данные о константах скоростей элементарных процессов переноса энергии - колебательно-вращательного, колебательно-поступательного (колебательно-трансляционного) и вращательно-трансляционного. Кроме того, нужно определить наиболее быстрые параллельные и наиболее медленные последовательные переходы и вычислить (или измерить) их константы скорости – величины, обратные временам жизни молекул в соответствующих возбужденных состояниях.

Вычисление констант скорости упрощается, если в неравновесной системе можно выделить равновесные подсистемы. Константы скорости выражаются как функции температур подсистем. Заселенности X_i таких уровней определяются выражением

$$X_i = \frac{1}{Z} \exp[(\mu_i - E)/kT_{\text{ном}}],$$

$$Z = \sum_{m=0}^{i^*} \exp[(\mu_m - E_m)/kT_{\text{ном}}]$$

Константа скорости диссоциации выражается уравнением:

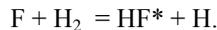
$$K_{\text{diss}}^{AB} = K_{\text{diss}}^{AB}(T_{\text{ном}}) \exp(\mu_i^*/kT_{\text{ном}}),$$

Система уравнений для критического процесса упрощается, заселенности X_i не являются независимыми переменными и выражаются через небольшое число параметров – температуру, концентрацию, частоту колебаний веществ.

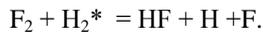
В бинарной газовой смеси двухатомных молекул AB и CD с близкими частотами колебаний происходит быстрый обмен колебательными квантами при столкновениях как одинаковых, так и разных молекул. При этом устанавливается соотношение между колебательными температурами веществ AB и CD :

$$\left(\frac{\omega_0^{AB}}{T_{кол}^{AB}} - \frac{\omega_0^{CD}}{T_{кол}^{CD}} \right) = \frac{(\omega_0^{AB} - \omega_0^{CD})}{T_{ном}}$$

Выделившаяся энергия распределена по квантовым состояниям продуктов не статистически. В случае статистического распределения оно неравновесно относительно окружающей среды. Если в последующие реакции вступают промежуточные частицы, которые не успели релаксировать, то процесс должен быть представлен в рамках неравновесной химической кинетики. К объектам неравновесных критических процессов относятся цепные разветвленные реакции, если активными центрами, ведущими, являются неравновесно возбужденные частицы. Энергетическое разветвление цепей было экспериментально обнаружено в смесях H_2 с F_2 и CH_3I с F_2 . В смеси H_2 с F_2 разветвление обусловлено генерированием колебательно возбужденной молекулы HF^* по схеме:



Происходит передача возбуждения на молекулу H_2 и реакция:



Неравновесные критические процессы часто возникают в тех случаях, когда на систему действуют физические поля - дуговой разряд, высокочастотное и СВЧ поле, электромагнитное излучение в ИК, УФ, рентгеновского диапазонов частот, ионизирующее излучение, жесткая радиация. Электромагнитное излучение взаимодействует с электронной подсистемой, приводя к электронному возбуждению атомов и молекул, ионизации частиц, увеличению энергии электронов и, как следствие, к увеличению энергии колебаний. Поэтому, например,

излучение в инфракрасном диапазоне может возбуждать оптически разрешенные излучательные переходы.

Неравновесные состояния, протекающие в критическом режиме, играют большую роль в первичных актах горения, взрывов, атмосферных процессах, и биологических процессах. Так, на больших высотах в атмосфере в дневное время суток под действием солнечной радиации происходит диссоциация кислорода и азота. В ночное время преобладают обратные реакции с выделением солнечной энергии в виде спонтанного критического процесса. На высотах 25-35 км формируется озоновый слой.

Во всех процессах, от которых зависит состав верхних слоев атмосферы, тепловой режим Земли, климат и погода, спектральный состав излучения у земной поверхности важную роль играют возбужденные состояния молекул и атомов. Во многом, благодаря неравновесному характеру химических процессов в атмосфере, возникают разнообразные природные явления.

Неравновесные состояния молекул играют большую решающую роль в первичных актах фотосинтеза. Кванты света поглощаются молекулами хлорофилла, затем энергия возбуждения передается комплексу хлорофилла с последующим фотохимическим превращением. Атомы, молекулы, сложные молекулярные комплексы обуславливают высокую избирательность биохимических реакций.

Глава 2. Явления, сопутствующие критическим процессам

§ 2.1. Ударная волна

В критических процессах, происходящих со сверхзвуковой скоростью, возникают ударные волны. Ударная волна представляет собой поверхность, на которой плотность и давление, а также температура и скорость воздуха скачкообразно изменяют свою величину.

За фронтом ударной волны перемещается зона сжатия – слой воздуха, в котором давление превышает атмосферное. За зоной сжатия следует зона разряжения, где давление ниже атмосферного. Ударная волна представляет переходную область, в которой происходит увеличение плотности, давления и скорости вещества.

Чтобы определить скорость распространения фронта ударной волны v_1 и скорость слоя сжатого воздуха, перемещающегося за фронтом ударной волны v_2 , применяют законы сохранения массы и количества движения.

Рассмотрим участок фронта ударной волны с площадью S в первый момент времени, занимающий положение AA' . Через промежуток времени dt новое положение продвинувшегося вперед фронта назовем BB' . Давление перед фронтом волны обозначим p_0 , а плотность воздуха – ρ_0 . За фронтом ударной волны давление и плотность воздуха изменяются скачком, принимая соответственно значения p_1 и ρ_1 .

За промежуток времени dt через поверхность фронта AA' со скоростью v_2 проходит масса воздуха $(\rho_1 - \rho_0) S dx$ с плотностью ρ_0 . Вследствие этого масса воздуха, заключенного между поверхностями AA' и BB' , увеличивается. По закону сохранения массы получим формулу:

$$(\rho_1 - \rho_0) S dx = \rho_1 S v_2 dt,$$

Здесь $dx / dt = v_1$ – скорость перемещения фронта волны. Получим скорость распространения ударной волны:

$$v_1 = [\rho_1 / (\rho_1 - \rho_0)] \cdot v_2.$$

Вследствие наличия скачка давления Δp на фронте ударной волны в направлении распространения волны действует сила $(p_1 - p_0) S$, импульс которой за время dt равен $(p_1 - p_0) S dt$. Под действием этой силы газ в слое dx между поверхностями AA' и BB' , ранее неподвижный, приобретает скорость v_2 и количество движения, равное: $v_2 \rho_0 dx$.

По второму закону динамики импульс силы равен изменению количества движения:

$$v_2 S \rho_0 dx = (p_1 - p_0) S dt$$

Исключив из равенств попеременно v_1 и v_2 , получим для скорости фронта ударной волны и скорости слоя сжатого воздуха:

$$v_1 = [(p_1 - p_0) / (\rho - \rho_0) \rho_1 / \rho_0]^{0.5}, v_2 = [(p_1 - p_0) (\rho_0 - \rho_1) / (\rho_0 \rho_1)]^{0.5}.$$

Так как множитель $\rho_1 / (\rho_1 - \rho_0)$, больше единицы, то скорость фронта волны всегда больше скорости перемещения сжатого воздуха в ударной волне.

Заменив выражение плотности через удельный объем газа $\rho_0 = 1/V_0$, $d\rho_0 = -dV_0 / V_0^2$, получим для скорости фронта волны:

$$v_1 = [(\Delta p / \Delta V_0) V_0^2]^{0.5}.$$

Последнее равенство позволяет судить, какие изменения происходят с ударной волной по мере ее распространения: скачок давления все уменьшается и, наконец, становится бесконечно малым; становится бесконечно малым и изменение удельного объема dV . Равенство переходит в выражение для скорости звуковой волны в воздухе.

Ударная волна – скачок уплотнения газа, плазмы, распространяющаяся со сверхзвуковой скоростью. При прохождении газа через ударную волну его параметры меняются в узкой области. Толщина фронта ударной волны имеет порядок длины свободного пробега молекул, однако при многих теоретических исследованиях можно пренебречь столь малой толщиной и с большой точностью заменить фронт ударной волны поверхностью разрыва, считая, что при прохождении через неё параметры газа изменяются скачком (отсюда название «скачок уплотнения»). Значения параметров газа по обе стороны скачка связаны следующими соотношениями, вытекающими из законов сохранения массы, импульса и энергии:

$$\rho_1 u_1 = \rho_0 u_0 p_1 + \rho_1 u_1^2 = p_0 + \rho_0 u_0^2, \\ \varepsilon_1 + p_1 / \rho_1 + u_1^2 / 2 = \varepsilon_0 + p_0 / \rho_0 + u_0^2 / 2,$$

где p_1 – давление, ρ_1 – плотность, ε_1 – удельная внутренняя энергия, u_1 – скорость вещества за фронтом волны; p_0 , ρ_0 , ε_0 , u_0 – те же величины перед фронтом.

Скорость втекания газа в разрыв u_0 численно совпадает со скоростью распространения ударной волны по невозмущённому газу. Уравнения ударной адиабаты имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 - \varepsilon_0 &= (p_1 + p_0)(V_0 - V_1), \\ \omega_1 - \omega_0 &= (p_1 - p_0)(V_0 + V_1),\end{aligned}$$

где $V = 1/\rho$ – удельный объём, $\omega = \varepsilon + p/\rho$ – удельная энтальпия.

Если известны термодинамические свойства вещества, то из уравнений ударной адиабаты определяют зависимость конечного давления p_1 от конечного объёма V_1 при ударном сжатии вещества из данного начального состояния p_0, V_0 , то есть зависимость $p_1 = H(V_1, p_0, V_0)$.

При переходе через фронт ударной волны энтропия вещества S меняется; скачок энтропии $S_1 - S_0$ для данного вещества определяется только законами сохранения, которые допускают существование двух режимов: скачка сжатия и скачка разрежения. В соответствии со вторым началом термодинамики осуществляется процесс, при котором энтропия возрастает.

Ударная волна распространяется со сверхзвуковой скоростью $u_0 > a_0$ (где a_0 – скорость звука в невозмущённом веществе). Интенсивность волны, равная нулю, соответствует скорости распространения a_0 . Скорость ударной волны относительно сжатого газа, находящегося за ней, является дозвуковой: $u_1 < a_1$ (a_1 – скорость звука в сжатом газе).

Наиболее простой случай распространения фронта волны реализован в модели идеального газа, так как уравнение состояния имеет предельно простой вид: $\varepsilon = p/\rho(\gamma - 1)$, $p = R\rho T/\mu$, где $\gamma = c_p/c_v$ – отношение теплоёмкостей при постоянных давлении и объёме (так называемый показатель адиабаты), R – универсальная газовая постоянная, μ – молекулярный вес. Уравнение ударной адиабаты можно получить в явном виде:

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{(\gamma + 1)V_0 - (\gamma - 1)V_1}{(\gamma + 1)V_1 - (\gamma - 1)V_0}.$$

Ударная адиабата (адиабата Гюгоньо) отличается от обычной адиабаты Пуассона. Для адиабаты Пуассона справедливо равенство: $p_1/p_0 = (V_0/V_1)^\gamma$. При ударном сжатии вещества для данного изменения V необходимо большее изменение p , чем при адиабатическом сжатии. Это является следствием необратимости нагревания при ударном

сжатия, связанного с переходом в теплоту кинетической энергии потока, набегающего на фронт ударной волны.

Ударная волна не может сжать газ более чем в $(\gamma + 1)/(\gamma - 1)$ раз. Например, для одноатомного газа предельное сжатие равно 4, а для воздуха предельное сжатие равно 6. Предельное сжатие тем выше, чем больше теплоёмкость газа.

Необратимость ударного сжатия свидетельствует о рассеивании (диссипации) механической энергии во фронте ударной волны. Диссипативные процессы можно учесть, приняв во внимание вязкость и теплопроводность газа. При этом оказывается, что скачок энтропии в ударной волне не зависит ни от механизма диссипации, ни от вязкости и теплопроводности газа. Последние определяют лишь внутреннюю структуру фронта волны и его толщину. Как правило, в ударной волне все величины – u , p , ρ и T монотонно изменяются от своих начальных до конечных значений. Энтропия внутри волны достигает максимума в точке перегиба скорости, то есть в центре волны. Возникновение максимума S в волне обусловлено наличием теплопроводности – тепло необратимым образом перекачивается из более нагретых слоев газа в менее нагретые.

В реальном газе при высоких температурах происходят возбуждение молекулярных колебаний, диссоциация молекул, химические реакции, ионизация и т.д., что связано с затратами энергии и изменением числа частиц. Распределение температуры и плотности в ударной волне при этом имеют вид, показанный на рис. 3, где вязкий скачок уплотнения изображен в виде разрыва.

В ионизированном газе, плазме ионная и электронная температуры не совпадают. В скачке уплотнения нагреваются только тяжёлые частицы, но не электроны, а обмен энергии между ионами и электронами происходит медленно вследствие большого различия их масс. Релаксация связана с выравниванием температур. Кроме того, при распространении волны в плазме существенную роль играет электронная теплопроводность, которая больше ионной и благодаря которой электроны прогреваются перед скачком уплотнения.

При температурах выше нескольких десятков тысяч градусов на структуру волны влияет лучистый теплообмен. Как правило, длины пробега световых квантов больше газокинетических пробегов, и именно ими определяется толщина фронта. Все газы непрозрачны в более или менее далёкой ультрафиолетовой области спектра, поэтому высокотемпературное излучение, выходящее из-за скачка уплотнения, поглощается перед скачком и прогревает несжатый газ. За скачком газ охлаждается за счёт потерь на излучение. В этом случае ширина фронта – порядка длины пробега излучения ($\sim 10^2 - 10^1$ см в воздухе

при атмосферном давлении). Чем выше температура за фронтом, тем больше поток излучения с поверхности скачка и тем выше температура газа перед скачком. Температура на поверхности ударной волны не совпадает с температурой за ее фронтом, так как нагретый газ не пропускает видимый свет, экранируя фронт волны, рис. 3.

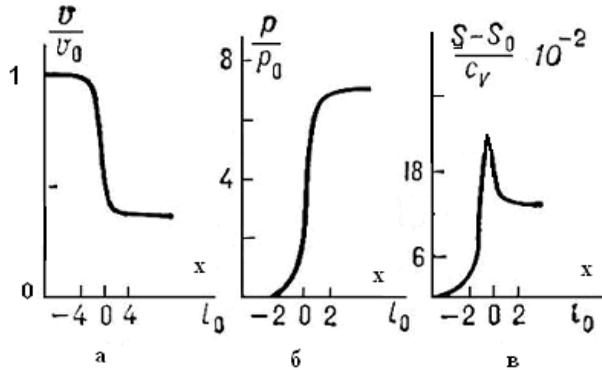


Рис. 3. Распределение скорости, давления, энтропии в ударной волне (а, б, в)

Ударные адиабаты для твёрдых (и жидких) тел определяются из опыта. Для значительного сжатия твёрдых тел нужны давления в миллионы атмосфер, которые сейчас достигаются при экспериментальных исследованиях. На практике большое значение имеют слабые ударные волны с давлениями $10^4 - 10^5$ атм. Это давления развиваются при детонации, взрывах в воде, ударах продуктов взрыва о преграды. Повышение энтропии в ударной волне с такими давлениями невелико, и для расчёта распространения волн пользуются эмпирическим уравнением состояния:

$$p = A[(\rho / \rho_0)^n - 1],$$

где величина A зависит от энтропии n , — постоянная, зависящая от свойств вещества.

При воздействии ударных волн в веществе могут происходить полиморфные превращения и возникают упругие волны. Полиморфизм при возникновении ударных волн используют для воздействия ударных волн на металлы и создания технологических процессов резки и фрагментации сооружений.

§ 2.2. Детонация

Детонация – одна из разновидностей взрыва, протекающего в определенных условиях, ограниченных скоростным течением процесса. Для того чтобы процесс детонации оказался принципиально возможным, необходимо, чтобы реакция экзотермического превращения протекала за чрезвычайно короткое время. Течение взрывного процесса за время 1 мкс возможно при высоких давлениях, при которых волны сжатия превращаются в ударные волны. Во многих учебных пособиях детонацию представляют в виде совокупного действия ударной волны и химической реакции, при которой ударный импульс инициирует реакцию, а энергия реакции поддерживает амплитуду волны, (скорость детонации различных ВВ составляет от 1500 до 10000 м/с), а давление непосредственно за фронтом волны – от 1 до 50 ГПа. Возможно, что после инициирования детонационного процесса мощное электромагнитное поле приводит к перестройке атомов в молекулах ВВ. Этим объясняется высокая скорость детонации и возникновение новых качественных явлений в протекании взрывного процесса, рис. 4

Математическое моделирование распространения взрывчатого превращения по ВВ проводится на основе гидродинамической теории детонации. Важнейшее условие течения детонационного процесса – взрывчатое превращение происходит в зоне, примыкающей к фронту детонационной волны. Как правило, за фронтом детонационной волны давление, температура и плотность вещества в продуктах взрыва скачкообразно повышаются. Продукты взрыва являются рабочей средой, совершающей работу в процессе расширения.

Параметры детонационной волны связаны соотношениями уравнений сохранения массы, импульса, энергии. Процесс детонации ВВ возбуждается ударной волной при определенных значениях давления и температуры. Детонация возникает в тех случаях, когда параметры ударной волны выше определенных критических значений. Для твердых ВВ критические значения давления составляют $10^9 - 5 \cdot 10^9$ Н/м².

Кинетическая теория процесса возбуждения детонации очень сложна. Предельными условиями возбуждения детонации являются следующие:

- 1) давление на фронте ударной волны должно быть больше некоторой критической величины $P_{кр}$;
- 2) в ВВ должны выполняться определенные соотношения геометрических размеров заряда.

Эти условия вытекают из принципа об устойчивом распространении детонации по заряду (принцип Ю.Б. Харитона): устойчивая детонация возможна в том случае, если время химической реакции t_p больше времени движения боковой волны разрежения к центральным частям заряда, энергия которой передается на фронте ударной волны и поддерживает ее интенсивность на необходимом уровне.

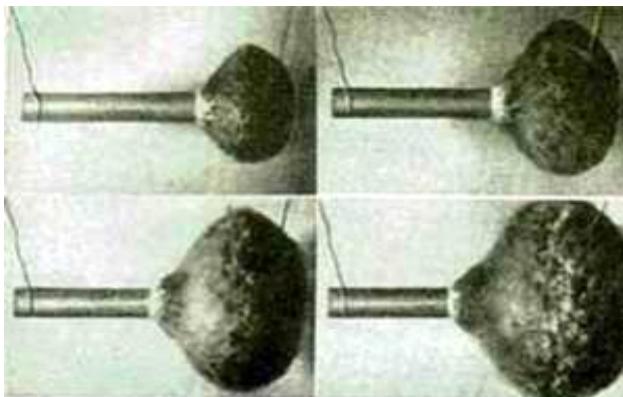


Рис. 4. Фотография детонации динамита (скорость детонации 2000 м/с).
Интервал между кадрами 7 мкс

Получено количественное соотношение для критического диаметра детонации: $d < 2ct_p$ (Ю.Б. Харитон). Здесь c – скорость звука в продуктах детонации.

Возбуждение химических реакций, развитие которых приводит к детонации, происходит в небольших локальных объемах, которые получили название «горячих» точек. Теория детонационных волн, результаты экспериментальных исследований, описывающие взрывчатые превращения в различных ВВ, изложены в специальной литературе.

Имеющиеся в настоящее время теоретические и экспериментальные данные по чувствительности ВВ к механическим воздействиям свидетельствуют о том, что при испытаниях на удар сжимающие напряжения достигают величин, достаточных для начала вязкопластического течения и результирующего разрушения исследуемого образца или заряда взрывчатого вещества. Если свойства ВВ таковы, что его пластическая вязкость $\mu \ll \sigma h/u$ (h – толщина образца, σ – предел прочности на сжатие, u – скорость радиального

потока), то разрушение происходит в течение короткого интервала времени, равного 10 – 20 мкс. Это время много меньше времени удара. Вид разрушения осуществляется главным образом за счет упругой энергии, запасаемой в системе, с начала удара. В предельном случае заряд разрушается в вязком режиме. Продолжительность этого режима составляет 50 – 100 мкс и сравнима с полным временем удара. Вид разрушения поддерживается вследствие кинетической энергии ударника или груза, падающего с большой высоты.

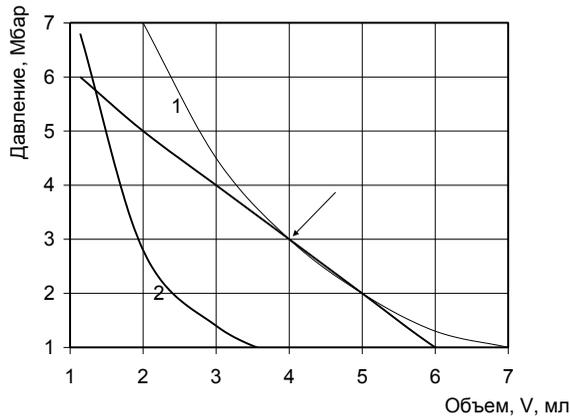


Рис. 5. Диаграмма взрывного процесса.
1 – Адиабата конечных продуктов взрыва, 2 – адиабата исходных продуктов.
Стрелкой обозначена точка Чепмена-Жуге

Указанные виды разрушений происходят в режиме тепловой или деформационной неустойчивостей сжатия зарядов ВВ при ударе. Неустойчивость сжатия проявляется в том, что давление в образце ВВ зависит в степенной функции от времени разрушения заряд – происходит разброс заряда. В результате деформации образца происходит разогрев растекающегося вещества, но распределение температур в радиальном потоке неоднородно. Локальные разогревы вещества особенно велики в узких участках (пограничных слоях), расположенных в кольцевой зоне между центром и периферией заряда. В этих «горячих» участках представляет собой хорошо перемешанную однородную среду, в которой химическая реакция может возникнуть за

счет прямого соударения микрочастиц горючего и окислителя, если их энергия достаточна для прохождения через активационный барьер.

На диаграмме $P - V$ превращение исходного ВВ в конечные продукты взрыва можно представить следующим образом, рис. 5. Исходное состояние системы характеризуется начальным давлением P_0 и начальным удельным объемом V_0 . Под действием ударной волны ВВ сжимается и его исходное состояние (точка с координатами P_0, V_0) скачком изменяется и соответствует точке P_1, V_1 динамической адиабаты. В сжатом ВВ начинается химическая реакция. Состояние системы будет описываться не адиабатой исходных продуктов, а адиабатой продуктов взрыва, которая лежит выше из-за выделения тепла. Если процесс детонации стационарен, то переход от исходного вещества к адиабате продуктов взрыва совершается по прямой линии. На прямой линии все промежуточные состояния распространяются по ВВ со скоростью D .

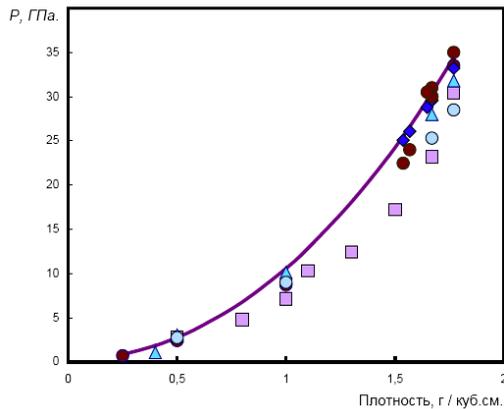


Рис. 6. Зависимость давления детонации ТЭНа от плотности.
Расчетные и экспериментальные данные

При стационарной детонации с такой же скоростью должны распространяться и другие промежуточные состояния, соответствующие выделению энергии. Прямая равных скоростей распространения на $P - V$ диаграмме, по которой происходит переход с одной адиабаты на другую – эта прямая Михельсона-Релея. Точку касания прямой Михельсона-Релея с адиабатой конечных продуктов взрыва называют точка Чепмена-Жуге. В точке Чепмена-Жуге происходит окончание химической реакции и выделение

максимального количества тепла, идущего на поддержание процесса детонации.

Для полного описания процесса детонации необходимо определить давление за фронтом ударной волны, скорость детонации, распределение скорости потока продуктов детонации за фронтом волны во времени $U = U(t)$ и время существования самой волны. Зная параметры D и $U = U\{t\}$, на выводах гидродинамической теории, рассчитывают давление за фронтом волны P , показатель политропы процесса n , время химической реакции, ширину зоны химической реакции.

На рис. 6 представлены расчетные и экспериментальные величины давлений в процессе детонации в зависимости от плотности вещества. Чем выше плотность заряда, тем выше давление в детонационной волне.

Современная гидродинамическая теория детонации позволяет математически описать процесс детонации с помощью уравнений сохранения массы, импульса и энергии, уравнения состояния продуктов детонации и дополнительного уравнения, так называемого условия касания.

Уравнение состояния (функция теплового движения молекул, атомов) в общем виде выглядит следующим образом:

$$P = n\rho RTf(\rho_1 T) + g(\rho_1 T),$$

где f – функция описывает главным образом тепловое движение; g – силы, возникающие при межатомном взаимодействии.

Уравнение Ландау-Зельдовича записывают в следующем виде:

$$P = A\rho^n$$

Уравнение имеет достаточно простой вид и с определенными допущениями описывает состояние процесса детонации во всем диапазоне давлений. Уравнение применяют для вывода соотношений, определяющих параметры детонации.

Анализ уравнений показывает, что для определения всех параметров детонации необходимо и достаточно измерить любые два параметра в точке Чепмена-Жуге, где заканчиваются все химические превращения.

§ 2.3. Детонационное сгорание топлива

Детонационное сгорание представляет критический процесс сгорания, при котором топливная смесь самовоспламеняется с образованием ударных волн. После воспламенения рабочей смеси от искры фронт пламени распространяется по камере сгорания. Давление и температуры в этой части заряда повышаются до 5 – 16 МПа и 3000 – 4000 °С. Как правило, скорость распространения взрывной волны в десятки раз превышает скорость распространения пламени при нормальном сгорании и составляет 1500 – 2000 м/с.

Наиболее удаленная от фронта пламени часть смеси нагревается до температуры, превышающей температуру самовоспламенения. Но при нормальном сгорании самовоспламенение не происходит, т.к. не хватает времени для его развития. Но если создать условия, то самовоспламенение произойдет с взрывным характером: давление в зоне резко увеличивается. Течение процесса детонации зависит от того, какая часть заряда топлива перейдет во взрывное сгорание, что определяется главным образом химическим строением углеводородов топлива, температурой и давлением газов. Если нормально сгорает 93 – 95 % рабочей смеси, а детонирует 5 – 7 %, то наблюдается слабая детонация. Если в режиме взрывной детонации сгорает 20 – 25 % топлива, то возникает сильная детонация, приводящая к аварии.

Детонационные волны многократно отражаются от стенок камеры сгорания, вызывая характерный металлический стук, разрушая поверхностный слой металла, разрушая масляную пленку на стенках цилиндра.

Происходит повышение теплоотдачи в стенки цилиндра, камеры сгорания, тарелки клапанов, днище поршня, вызывая их перегрев. Происходит оплавление металла, повышенный износ верхней части цилиндра, поломка поршней и колец, разрушение подшипников. В процессе детонации топлива происходит отслоение частиц нагара от стенок камеры сгорания и днища поршня. Характерное разрушение поршня при детонации состоит в следующем. Верхнее кольцо поршневой системы срезает перемычку, ломает второе кольцо и перемычку под ним, заклинивая маслосъемное кольцо.

Одна из основных причин возникновения детонации – образование и накопление в рабочей смеси пероксидов органических веществ (кислородсодержащих веществ). Пероксиды разлагаются в фазе сгорания, выделяют избыточную энергию и вызывают взрывное сгорание топлива. Процесс детонации топлива – цепной процесс. Пероксиды (R-O-O-R) и гидроперекиси (R-O-OH) – это первичные

продукты окисления углеводородов топлива. Конечными продуктами являются углекислый газ и вода.

Процессы окисления носят цепной характер. Согласно теории цепных реакций, вместе с образованием конечных продуктов окисления восстанавливаются нестойкие активные соединения, которые вновь разлагаются, выделяют теплоту и становятся новыми очагами реакций окисления. В результате непрерывно повторяющихся реакций появляются цепи с большим числом активных центров, вызывающих взрывное течение реакции. Химическая реакция протекает в предельных, критических условиях.

Из многочисленных факторов, препятствующих детонационному сгоранию, наиболее важным является правильный подбор химического состава бензина для данного типа двигателя. В бензинах, обладающих малой детонационной стойкостью, накапливается много пероксидных соединений, способных вызывать детонацию. У бензинов с высокой детонационной стойкостью концентрация продуктов окисления недостаточна для возникновения детонации. Как правило, скорость воспламенения и сгорания высокооктановых бензинов ниже, чем бензинов с низким октановым числом.

На процесс возникновения детонации влияют и конструктивные особенности двигателя. К ним относятся степень сжатия, форма камеры сгорания, условия распыления топлива, количество и расположение свечей. На возникновение детонации оказывают и условия эксплуатации. Выделим основные условия детонации топлива.

1. Состав топлива. Наибольшая детонация наблюдается при коэффициенте избытка воздуха 0,9. Обеднение смеси снижает вероятность детонации из-за недостаточного количества кислорода для образования перекисей и снижения температур сгорания и камеры сгорания.

2. Наиболее распространенным приемом снижения детонации является уменьшение угла опережения зажигания. В этих условиях снижается максимальное давление и скорость нарастания давления, Происходит снижение давления смеси, находящейся перед фронтом пламени.

3. Влажный воздух и наличие паров воды снижает вероятность детонации. Во влажном воздухе тепло затрачивается на нагрев воды. Вода обладает антидетонационным эффектом. Антидетонационный эффект водяных паров вызван обрывом цепей на образующихся химических соединениях.

4. Обнаружено, что октановое число легких фракций бензина меньше, чем у средних и тяжелых. Тяжелые фракции топлива

поступают в цилиндр с некоторой задержкой, что приводит к появлению детонации.

5. Уменьшение нагрузки на двигатель и дросселирование связано с увеличением остаточных газов в цилиндре. Происходит ухудшение поступления воздуха, что вызывает снижение давления, температуры и скорости его сгорания. В результате снижается склонность топлива к детонации.

§ 2.4. Особенности и проблемы создания теории детонации

Детонация – одна из форм проявления критического процесса, в котором появляются новые качественные и количественные явления. Специалисты по практическому применению ВВ отмечают, что в определенных случаях деформации и разрушения, вызванные детонационным взрывом, неестественно велики. Требуемая для таких действий работа может превышать теплоту сгорания применённого заряда ВВ.

Так, при воздействии детонационных волн в железе, при давлении около 130 ГПа происходит перестройка кристаллической решетки железа из кубической в гексагональную. Процесс приводит к изменению плотности железа. При снятии давления в волне разрежения происходит обратный фазовый переход. Профиль давления в ударной волне значительно изменяется: образуется область скачкообразного уменьшения давления и формируется ударная волна разрежения. Это явление экспериментально было обнаружено Я.Б. Зельдовичем, А.Г. Ивановым и автором и зарегистрировано в качестве открытия. При детонации в узкой зоне шириной несколько ангстрем возникают растягивающие напряжения, значительно превышающие прочность железа и стали. Происходит разрушение стальной конструкции на две части с очень ровными поверхностями разрушения. На этом принципе разработан метод фрагментации морских и океанических нефтяных платформ.

Объяснения этих явлений могут быть разнообразны, но они связаны теорией с неравновесных процессов, в которых нельзя применять методы равновесной термодинамики. Взрывные процессы детонации протекают настолько быстро, что о тепловом равновесии здесь не может быть и речи. На фронте ударной волны и в зоне химической реакции нарушается равновесное распределение энергии между поступательными, вращательными, колебательными и электронными степенями свободы частиц, что приводит к появлению нового качества системы. Так, возможно, что на разрушение вещества

расходуется часть его внутренней энергии, которая освобождается в результате действия детонационных волн.

Приведу оценку величины ускорения при детонации заряда тринитротолуола массой 0,1 кг. Удельная теплота сгорания тринитротолуола равна 4 МДж/кг, время сферически-симметричной детонации при скорости детонационной волны в 6,9 км/с равно $3,5 \cdot 10^{-6}$ с. Ускорение вещества при таких скоростях равно $1,5 \cdot 10^3$ g. Некоторые специалисты по теории детонации отмечают, что вблизи детонирующего заряда вещество разрушается не только с помощью теплоты сгорания ВВ, но и с помощью внутренней энергии самого этого вещества.

Если в цилиндрическом заряде ВВ имеется полость (канал), проходящая вдоль его оси, то при детонации находящийся в канале газ приводится в движение расширяющимися продуктами детонации. По каналу распространяется газовая ударная волна с фронтом, за которым воздух сжат и сильно нагрет. Газ сжимает ВВ впереди фронта детонации, его плотность возрастает, что приводит к увеличению скорости детонации. Скорость детонации в зарядах с внутренним каналом может превышать скорость детонации в зарядах без канала при той же начальной плотности. Указанный эффект проявляется в зарядах мощных ВВ с плотностью более 1 г/см³. В веществах, обладающих повышенной чувствительностью (ТЭН, ГМТД), возрастание скорости детонации оказывается существенно выше того, которого можно ожидать вследствие увеличения плотности вещества.

Экспериментально определяли давление и температуру сжатого воздуха при взрывах тетрила. Диаметр канала варьировали 6 – 13 мм в заряде тетрила диаметром 32 мм, и канале диаметром 13 – 36 мм в заряде тетрила диаметром 51 мм (плотность тетрила равна 0,93 г/см³). Давление сжатого воздуха в канале при взрывах достигало 730 – 1140 кгс/см², температура 10000 – 16000 К. Скорость детонации составляла до 7790 м/с, а скорость ударной волны в газе до 8840 м/с (скорость детонации без канала в указанных зарядах тетрила составляет не более 5300 м/с). В литых трубчатых зарядах пикриновой кислоты, тротила, и сплава тетрила с тротилом 40/60 скорость ударной волны в газе составляет от 11,7 до 12,9 км/с при скорости детонации зарядов не более 7740 м/с. Значение скорости ударной газовой волны в канале значительно выше, чем вычисленная теоретически. Этот факт может быть объяснен тем, что сжатый воздух имеющий скорость около 7000 м/с, воздействует на стенки канала, создавая в них давление около 7000 кгс/см². В поверхностном слое ВВ на стенках канала начинает протекать химическая реакция, энергия которой идет на увеличение энергии воздушной ударной волны в канале. опыты подтверждают

наличие воздушной ударной волны, движущейся в канале со скоростью, превышающей скорость детонационной волны в заряде взрывчатого вещества. Скорость детонации может увеличиваться при детонации заряда ВВ с заканчивающимся в нем каналом. При детонации такого заряда из достаточно чувствительного ВВ, например трубчатого заряда (ТЭН, тетрил, ГМТД) конец заряда взрывается в момент удара газового потока по глухому дну канала еще до подхода фронта детонационной волны. От точки инициирования распространяется две детонационные волны в противоположных направлениях, одна из которых движется назад и встречается с основной детонационной волной. Подобный эффект не наблюдают в сравнительно малочувствительных ВВ, таких как тротил или аммониты.

Установлено, что скорость детонации в трубчатых зарядах ВВ при помещении на пути воздушной волны в канале инертных преград в виде разделенных некоторым (в опытах 40 мм) расстоянием кусочков фольги определенной толщины. В заряде ТЭНа плотностью $1,5 \text{ г/см}^3$ и диаметром 20 мм зарегистрирована скорость детонации около 10000 м/с (канал 5 мм). Увеличение скорости детонации происходит при определенной толщине преграды, которая тормозит движение воздушной волны. Вблизи преграды газ задерживается на время, достаточное для инициирования ВВ. При увеличении толщины преграды задержка все более возрастает и средняя скорость движения фронта газового потока уменьшается. При значительном увеличении массы преграды инициирующая способность газового потока полностью исчезает. Скорость детонации таких зарядов становится равной обычной скорости детонации данного ВВ в сплошном заряде без канала.

Существование продольного кольцевого канала между цилиндрическим зарядом ВВ и стенкой трубы или шнура оказывает на распространение детонации такой же эффект, как и внутренних каналов. Впереди детонационного фронта движется слой сжатого воздуха, под действием которого плотность ВВ повышается до детонационного фронта. Эффект может вызывать затухания детонации в тех ВВ, в которых детонационная способность уменьшается при увеличении плотности. Эффект продольного кольцевого канала наблюдают в аммиачной селитре и динамите. Если скорость детонации заряда без оболочки превышает 3000 – 5000 м/с, то детонация в таком заряде еще способна распространяться при наличии канала, хотя и с несколько меньшей скоростью.

Детонационная волна не является простой комбинацией ударной волны и зоны химической реакции, тепловыделение в которой поддерживает ударный фронт. Такое определение дано в некоторых

теориях детонации. Скорость детонационной волны во взрывчатом веществе в несколько раз превышает скорость ударной волны при тех же условиях. Так, в конденсированных ВВ при скорости ударного фронта 2 км/с скорость детонационного фронта может составлять 9 км/с и выше. Экспериментальная техника позволяет регистрировать ударный и детонационный фронт, показывая, что они имеют различную природу.

Области детонации и ударной волны нельзя характеризовать какой-либо определённой температурой и между ними существуют отличия. Для ударных волн наблюдают увеличение скорости при увеличении температуры и давления. Для детонационных волн это не всегда соблюдается. Скорость детонационного фронта практически не зависит от температуры и давления и является константой, характерной для используемого ВВ.

В отличие от ударной волны, которая формируется в непосредственной близости от места инициирования, а затем последовательно распространяется по объёму ВВ, детонационная волна проникает через инертную преграду и возникает на некотором расстоянии от инертной преграды. Обнаружено явление распространения детонации в обратном направлении от места ее возникновения. В опытах по ударному инициированию нитрометана детонация возникает не в слое, который первым подвергся воздействию ударной волны, а инициируется на некотором расстоянии вблизи ударного фронта. Скоростная киносъёмка показывает, что очаги детонации появляются произвольно в различных частях ВВ.

В пользу теории возникновения электромагнитного импульса, вызывающего детонацию, свидетельствует факт, что скорость детонационной волны близка к средним колебательным скоростям атомов в молекулах ВВ. Колебательные движения атомов переносят энергию, идущую на разрыв химических связей при детонации.

В некоторых теориях детонации полагают, что роль частиц, с помощью которых поддерживается волна распадов молекул ВВ, играют резонансные электроны, испускаемые при предыдущих распадах. Автор сделал вывод, что в гомогенных ВВ все связи в исходной молекуле оказываются разорванными при детонации и, следовательно, продукты реакции должны появляться в результате произвольной рекомбинации свободных атомов. В основу теории положена концепция резонанса, изложенная Поллингом.

Идея резонанса подразумевает циклические перераспределения отрицательных зарядов у атомов. При разрыве связей резонировавшей молекулы должно освобождаться некоторое количество электронов. Наиболее вероятная энергия, которая сообщается этим электронам, такова, что они взаимодействуют с атомными группами, какие они

покинули при распаде. Нарушая резонанс в новых атомных группах, эти электроны приводят к диссоциации новых молекул. Такое распространение диссоциации по объёму ВВ и представляет собой детонационную волну.

Для инициирования детонационной волны в гомогенном ВВ требуется тем или иным способом разрушить необходимое стартовое количество его молекул. Сильные различия в чувствительности тех или иных ВВ можно объяснить различиями в резонансе их молекул. Так, нитроглицерин детонирует при сотрясении, а аммиачную селитру непросто заставить детонировать даже с помощью подрыва активного заряда. Очаги детонации могут возникать на некотором расстоянии от области инициирования благодаря пробегам электронов, испускаемых из этой области. В соответствии с теорией резонанса скорость детонационной волны определяется особенностями взаимодействия молекул с резонансными электронами. Главным фактором образования резонансных электронов, являются средняя временная задержка между попаданием резонансного электрона в молекулу и начало разрыва её связей. Эта задержка зависит лишь от периодов резонансов, стабилизирующих молекулу, и потому она является характеристической величиной для каждого типа ВВ.

Предлагаемый подход позволяет объяснить характерное свойство процесса – критического радиуса детонации. Детонация не может распространяться вдоль образца, поперечный радиус которого меньше некоторого критического радиуса, характерного для каждого типа ВВ. Такой образец способен гореть, но не способен детонировать.

Некоторые вещества (фульминат серебра AgCNO) способны детонировать от воздействия световой вспышки или достаточно мощного пучка другого электромагнитного излучения, например, в СВЧ-диапазоне. Предполагая, что часть детонирующего вещества излучает электромагнитные волны, инициирующие детонацию, можно объяснить как высокую скорость детонации, так и другие свойства этого процесса. В таких системах остается нерешенной задача выяснения природы электромагнитных детонирующих волн. Природа этих волн может быть связана не только с появлением резонансных электронов, но и с возникновением других заряженных частиц, например, ионов.

В 1988 г. Уокер для описания процесса детонации в конденсированных средах сформулировал концепцию физической кинетики.

Концепция имеет микроскопический, нетепловой, неравновесный характер, предполагает высокую когерентность кинетической энергии в ударном или детонационном фронте и практически полный разрыв связей в молекулах за ударным фронтом. Последнее утверждение

представляет собой принципиально новый подход к трактовке кинетики химических реакций. Было показано, что при надлежащем выборе элементов взаимодействия (в общем случае разных для различных классов ВВ, как химических соединений), можно использовать традиционный аппарат химической кинетики, и при этом модель сохранит основные черты использованной в концепции: будет микроскопической, нетепловой, неравновесной, с принципиально высокой степенью когерентности кинетической энергии в детонационном фронте.

Далее положения теории детонации развиты с целью описания зависимостей скорости и давления детонации смесового заряда от объемной концентрации ВВ, а для пористых зарядов от плотности.

Предложены феноменологические модели ударно-волнового инициирования конденсированных взрывчатых веществ, в которых процесс превращения вещества в продукты представлены полуэмпирическими уравнениями.

Область применения феноменологических моделей ограничена, а их недостатком является то, что они не моделируют реальные микроскопические физико-химические процессы, протекающие в системе. Феноменологический подход не позволяет объяснить многие физические эффекты, наблюдающиеся в экспериментах. Например, зависимость ударной чувствительности от начальной температуры и плотности ВВ. До настоящего времени нет детальной микроскопической модели этого явления, не выяснено, какие элементарные процессы играют определяющую роль при возбуждении детонации.

Полупроводниковая модель возбуждения детонации предложена в работе К.Ф. Гребенкина «Кристаллические взрывчатые вещества как полупроводники» (Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский НИИ Технической Физики, г. Снежинск, Челябинская обл., Россия).

Модель основана на предположении о том, что кристаллические ВВ являются полупроводниками и, следовательно, их теплопроводность специфическим образом зависит от температуры. Ключевым параметром предлагаемой модели инициирования детонации является ширина запрещенной зоны кристалла E_g . Из экспериментов по ударному инициированию была получена оценка энергии активации $E_g \approx 160$ кДж/моль для триаминотринитробензола (ТАТБ). В расчетах удалось сопоставить экспериментальные зависимости задержки инициирования от начальной плотности и температуры ВВ.

Наиболее интересные в практическом отношении ВВ не являются гомогенными. Они получают путем прессования

мелкокристаллических исходных веществ. Конечный продукт содержит поры, пустоты и другие неоднородности. В результате плотность прессованного ВВ оказывается меньше соответствующего значения для кристалла. Известно, если пористость ВВ невелика, то это приводит к снижению критического давления инициирования по сравнению с монокристаллическими образцами из того же материала. Обнаружено, что при воздействии ударной волны подпороговой интенсивности на прессованные ВВ, происходит его выгорание в «горячих точках» или очагах горения. Обсуждалось несколько возможных механизмов возникновения «горячих точек». Наиболее вероятный из них – это микрокумуляция при схлопывании пор в ВВ. В настоящее время наличие специфического механизма ударного инициирования детонации гетерогенных ВВ достаточно хорошо разработаны. Процессы приводят к резкому снижению ударно-волновой чувствительности (УВЧ) гетерогенных ВВ по сравнению с гомогенными – монокристаллическими или жидкими.

Скорость распространения волны горения D из очагов зависит от теплопроводности и времени течения химической реакции в прогретой зоне взрывчатого вещества. Скорость распространения волны горения можно оценить по формуле:

$$D \approx (\chi / \tau)^{0,5},$$

где χ – коэффициент теплопроводности ВВ, τ – время протекания реакции в прогретом от очага слое взрывчатого вещества.

Если предположить, что ВВ является полупроводником, то зависимость его теплопроводности от температуры имеет вид:

$$\chi = \chi_0 \exp(-\varepsilon / 2RT),$$

где ε – ширина запрещенной зоны кристалла, χ_0 – предэкспоненциальный множитель.

Скорость распространения волны горения можно представить в виде:

$$D = D_0 \exp(-\varepsilon / 4RT),$$

где D_0 – константа.

Предполагается, что среднее время перехода электронов в зону проводимости под действием импульсного термического возбуждения велико по сравнению со временем нарастания температуры на фронте волны горения. Концентрация электронов в зоне проводимости и,

следовательно, теплопроводность, практически не изменяются при прохождении волны горения.

Молекулярные кристаллы нитросоединений могут обладать полупроводниковыми свойствами и ширина запрещенной зоны в них порядка 1 – 2 эВ, следовательно, энергия активации детонации равна 20 – 40 кДж/моль, что на порядок меньше энергии активации при тепловом иницировании ВВ.

Для проверки модели использовали результаты экспериментов, в которых исследовалась зависимость задержки детонации ТАТБ от давления на фронте ударной волны, а также от начальной температуры и плотности ВВ. По результатам расчетов определялись времена задержки иницирования детонации, которые и сравнивались с соответствующими экспериментальными значениями.

Предложенная модель позволила впервые объяснить экспериментальную зависимость ударно-волновой чувствительности прессованных мелкокристаллических ВВ от начальной плотности и температуры.

Глава 3. Расчеты параметров критических процессов горения

§ 3.1. Расчет компонентов горючей среды критического процесса

Так как начальная стадия горения – классический критический процесс то развитие этого процесса может происходить по различным маршрутам. Как правило, горение – это критический процесс, протекающий с диффузионными затруднениями.

В критических процессах, протекающих с участием кислорода воздуха, необходимо учитывать его состав. Для практических расчетов принимают, что воздух состоит из 21 % кислорода и 79 % азота. Таким образом, объемное соотношение азота и кислорода в воздухе составит $79/21=1:3,76$. Следовательно, на 1 м^3 (кмоль) кислорода в воздухе приходится $3,76 \text{ м}^3$ (кмоль) азота.

Массовое соотношение азота и кислорода в воздухе составляет 23,3 % O_2 и 76,7 % N_2 . Его можно определить, исходя из выражения: $79 \cdot 28 / 21 \cdot 32 = 1 : 3,29$, где 28; 32 – молекулярные массы соответственно азота и кислорода. Соответственно, для простых и сложных веществ, смеси газов количество кислорода или воздуха определяют по уравнениям:

$$V_B^o = \frac{n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}}{n_z}$$

$$V_B^o = \frac{(n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2})V_o}{n_z M_z}$$

$$V_B^o = 0,269 \left(\frac{C}{3} + H + \frac{S - O}{8} \right)$$

$$V_B^o = \frac{\sum \varphi_i n_{\text{O}_{2i}} - \varphi_{\text{O}_2}}{21}$$

Здесь V_B^o – теоретическое количество воздуха; $n_z, n_{\text{O}_2}, n_{\text{N}_2}$ – количество горючего, кислорода и азота, получаемого из уравнения химической реакции горения, кмоль; M_z – молекулярная масса горючего; V_o - объем 1 кмоль газа при нормальных условиях ($22,4 \text{ м}^3$); C, H, S, O – массовое содержание соответствующих элементов в составе горючего, %; φ_i – концентрация i -го горючего компонента, (% об.); φ_{O_2} – концентрация кислорода в составе горючего газа, (% об.); n_o –

количество кислорода, необходимое для окисления одного кмоль i -го горючего компонента, кмоль.

Для определения объема воздуха при горении в условиях, отличных от нормальных, пользуются уравнением состояния идеальных газов:

$$PV = \frac{m}{M_c} RT,$$

где P – давление, Па; T – температура, К; V – объем, м³.

Практическое количество воздуха V_g – объем воздуха, фактически поступивший в зону горения. Отношение практического к теоретическому объему воздуха называется *коэффициентом избытка воздуха α* :

$$\alpha = \frac{V_g}{V_g^0}.$$

Разность между практическим и теоретическим объемами воздуха называется *избытком воздуха ΔV_g* :

$$\Delta V_g = V_g - V_g^0; \quad \Delta V_g = V_g^0 (\alpha - 1).$$

Если известно содержание кислорода в продуктах горения, то коэффициент избытка воздуха определяют по формуле:

$$\alpha = 1 + \frac{\varphi_{O_2} V_{n.z}^0}{V_g^0 (21 - \varphi_{O_2})},$$

где φ_{O_2} – концентрация кислорода в продуктах горения, % (об.); $V_{n.z}^0$ – теоретический объем продуктов горения.

Для веществ, у которых объем продуктов горения равен объему израсходованного воздуха (например, углерод), формула расчета α упрощается:

$$\alpha = \frac{21}{21 - \varphi_{O_2}}.$$

В случае образования продуктов неполного сгорания (CO , H_2 , CH_4) формула приобретает вид:

$$\alpha = \frac{21}{21 - \varphi_{\text{O}_2} + 0,5\varphi_{\text{CO}} + 0,5\varphi_{\text{H}_2} + 2\varphi_{\text{CH}_4}},$$

где φ_{O_2} , φ_{CO} , φ_{H_2} , φ_{CH_4} – содержание соответствующих веществ в продуктах горения, % (об.).

Если содержание кислорода в окислительной среде отличается от содержания его в воздухе, то формулу можно записать в виде:

$$\alpha = 1 + \frac{\varphi_{\text{O}_2} V_{\text{п.г}}^0}{V_6^0 (\varphi_{\text{O}_2}^0 - \varphi_{\text{O}_2})}, \quad \alpha = 1 + \frac{\varphi_{\text{O}_2}^0}{\varphi_{\text{O}_2}^0 - \varphi_{\text{O}_2}},$$

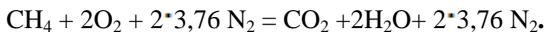
где $\varphi_{\text{O}_2}^0$ – исходное содержание кислорода в окислительной среде, % (об.); $V_{\text{п.г}}^0$ – объем окислительной среды.

Часто в расчетах требуется определить массу воздуха, пошедшего на горение:

$$m_6 = V_6 \rho_6, \quad \rho_6 = \frac{\varphi_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + \varphi_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2}}{V_0} \frac{PT_0}{P_0 T_1}, \quad \rho_6 = 3,47 \cdot 10^{-3} \frac{P}{T},$$

где P – атмосферное давление, Па; T – температура воздуха, ρ_6 – плотность воздуха, кг/м^3 .

Рассмотрим несколько простых примеров реакций горения, которые на начальной стадии протекают как критические процессы. Если горючее вещество является индивидуальным химическим соединением, для расчета объема воздуха запишем уравнение химической реакции горения в воздухе (горение метана):



Из уравнения находим:

$$n_{\text{O}_2} = 2, \quad n_{\text{N}_2} = 2 \cdot 3,76 = 7,52, \quad n_{\text{CH}_4} = 1.$$

Определяем объем воздуха:

$$V_g^0 = \frac{2 + 7,52}{1} = 9,52 \text{ м}^3/\text{м}^3, \text{ (кмоль/кмоль)}.$$

Рассчитываем массу воздуха, необходимую для горения:

$$m_g = 9,52 \frac{0,79 \cdot 28 + 0,21 \cdot 32}{22,4} = 9,52 \cdot 1,28 = 12,2 \text{ кг/м}^3.$$

Для определения объема и массы воздуха, необходимого для горения 1 кг горючего вещества состава: С – 60 %, Н – 5 %, О – 25 %, N – 5 %, W – 5 % (влажность) с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 2,5$ при температуре 305 К и давлении 99 500 Па, расчет проводим по уравнению:

$$V_g^0 = 0,269 \left(\frac{60}{3} + 5 + \frac{25}{8} \right) = 5,9 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Количество воздуха при нормальных условиях:

$$V_g = \alpha V_g^0 = 2,5 \cdot 5,9 = 14,75 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Находим количество воздуха, пошедшего на горение вещества при заданных условиях горения:

$$V_{g(pm)} = \frac{14,75 \cdot 101325 \cdot 305}{99500 \cdot 273} = 16,8 \text{ м}^3/\text{кг},$$

$$m_{g(pm)} = V_{g(pm)} \rho_g = 16,8 \cdot 1,28 \frac{99500 \cdot 273}{305 \cdot 101325} = 18,9 \text{ кг/кг}.$$

§ 3.2. Адиабатическая температура критического процесса

Термодинамический расчет критических процессов является одним из основных при конструировании реактивных двигателей, двигателей внутреннего сгорания, топков и других энергетических

установок. Важность указанных расчетов связана с обеспечением безопасности технологического процесса, так как переход химических реакций в критический режим может привести к взрыву, детонации и разрушению технологического оборудования. Из-за сложности вычислений широко применяют специализированные компьютерные программы. Разработаны упрощенные методы термодинамических расчетов, которые отличаются простотой, но обеспечивают достаточную точность расчета температуры горения, взрыва и других теплотехнических величин.

Одним из важных параметров термодинамического расчета является адиабатическая температура критического процесса. Адиабатическая температура связана с реальными параметрами течения взрыва, горения. Показателен следующий пример, иллюстрирующий важность определения адиабатической температуры критического процесса. В конце 19 века появились сведения об относительной безопасности применения взрывчатых веществ на основе аммиачной селитры. Шахтеры практически не наблюдали взрывов рудничных газов, если применяли в качестве взрывчатого вещества аммиачную селитру. Комиссия по взрывчатым веществам под руководством Марселена Бергло исследовала эти сообщения и выявила причину безопасности смесей взрывчатых веществ с аммиачной селитрой. Причина заключалась в низкой температуре взрыва аммиачной селитры – 1600 градусов (для динамита температура взрыва превышает 4000 градусов). Известно, что метан способен взрываться лишь при высоких температурах. На основе селитры стали выпускать так называемые «антигризутные» вещества, специально предназначенные для подземных взрывов в шахтах, опасных по газу и пыли. Подобные взрывчатые вещества называют предохранительными. Применение их произвело настоящий переворот в горном деле.

Современные предохранительные взрывчатые вещества содержат главным образом аммиачную селитру, тротил или нитроэферы. Особые свойства предохранительных взрывчатых веществ обусловлены тем, что в их состав вводятся в значительных количествах (12 – 75 % по массе) компоненты (хлориды калия, натрия, аммония), ингибирующие окисление метана и других горючих веществ и понижающие температуру взрыва. Действие хлоридов усиливается при использовании в тонкоизмельченном виде. Предохранительные свойства выше для веществ, содержащих 10 % нитроглицерина и 90 % ионообменных солей. В шпурах с прочными стенками они детонируют с полным выделением энергии, а в открытом заряде детонирует только нитроглицерин, благодаря чему выделяемая энергия и температура

продуктов взрыва очень малы и не опасны в отношении воспламенения газа.

В СССР в общей классификации взрывчатых веществ, включающей шесть классов, предохранительные ВВ были выделены в III—VI классы (к первым двум классам относили не предохранительные взрывчатые вещества, применяемые на открытых разработках и в шахтах, не опасных по скоплению газа и пыли). Скорость детонации предохранительных взрывчатых веществ III класса составляет 3,6 – 4,6 км/с. К ним относят аммониты АП-4ЖВ, АП-5ЖВ, ПЖВ-20, победит ВП-4 с удельной теплотой взрыва 200 Дж/г. К VI классу относят угленит № 7 со скоростью детонации 1,6 - 1,8 км/с и удельной теплотой взрыва около 90 Дж/г.

Применение различных классов взрывчатых веществ регламентировано условиями подземных горных работ.

Расчет адиабатической температуры критического процесса можно выполнить, решая уравнения Кирхгофа для изобарного и изохорного процесса:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum_{i=1}^m \nu_i C_{p_i}, \quad (1)$$

$$\frac{d\Delta U}{dT} = \sum_{i=1}^m \nu_i C_{v_i}. \quad (2)$$

Здесь ΔH , ΔU – изменение энтальпии, внутренней энергии, Дж/моль; C_p , C_v – соответственно изобарная и изохорная теплоемкости, Дж/моль·град; ν – стехиометрические коэффициенты формальной схемы процесса, T – температура, К.

Интегрируя уравнения Кирхгофа, получим уравнения (3, 4) для расчета адиабатической температуры критического процесса в изобарном или изохорном процессе.

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^m \nu_i C_{p_i} dT,$$

$$\int_{\Delta U_1}^{\Delta U_2} d\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^m \nu_i C_{v_i} dT$$

Перейдем к стандартным условиям, получим следующие расчетные уравнения изобарного и изохорного процесса:

$$\Delta H_T - \Delta H_{298}^0 = \int_{298}^T \sum_{i=1}^m \nu_i C_{p_i} dT \quad (3)$$

$$\Delta U_T - \Delta U_{298}^0 = \int_{298}^T \sum_{i=1}^m \nu_i C_{V_i} dT \quad (4)$$

Уравнения (3, 4) позволяют рассчитать тепловой эффект химической реакции, изменение внутренней энергии при любой температуре, если задана формальная схема процесса (с указанием фазовых переходов) и известны температурные зависимости изобарных или изохорных теплоемкостей. Таким образом, необходимо правильно записать формальную схему процесса – указать все продукты реакции. Более того, необходимо указать, как меняется теплоемкость, стехиометрический состав смеси в зависимости от температуры процесса, фазовые переходы.

Критический процесс моделируют как нагрев продуктов реакции от температуры T_1 до T_2 . Оценку адиабатической температуры изобарного (5) и изохорного (6) процессов по модели нагрева продуктов реакции проводят по формулам:

$$T_2 = \frac{\Delta H_{T_2}}{\sum_{i=1}^m \nu_i^{prod} C_{p_i}^{prod}} + T_1. \quad (5)$$

$$T_2 = \frac{\Delta U_{T_2}}{\sum_{i=1}^m \nu_i^{prod} C_{V_i}^{prod}} + T_1. \quad (6)$$

Необходимо обратить внимание, что в уравнениях (5, 6) ΔH_{T_2} ΔU_{T_2} – это теплоты сгорания, взрыва или изменения внутренней энергии в критическом процессе при температуре T_2 . Индексы при теплоемкостях и стехиометрических коэффициентах указывают, что в расчетах необходимо учитывать только продукты реакции. В расчетах энтальпии или внутренней энергии (уравнения 3, 4) необходимо учитывать алгебраические суммы по теплоемкостям продуктов реакции и исходных веществ. К сожалению, это не отмечено во многих учебных пособиях, в которых представлены расчеты адиабатической температуры горения, взрыва, в том, числе, в классической монографии

Я.Б. Зельдовича с соавторами (Математическая теория горения и взрыва, М.: Наука, 1980. – с. 24-26). Так, если стехиометрические коэффициенты формальной схемы критического процесса и теплоемкости не зависят от температуры, уравнения для расчета адиабатической температуры принимают вид:

$$T = 298 + \frac{\int_{298}^T \Delta H_T dT}{\sum_{i=1}^m \nu_i C_{p_i}}, \quad T = 298 + \frac{\int_{298}^T \Delta U_T dT}{\sum_{i=1}^m \nu_i C_{V_i}}.$$

В большинстве случаев от температуры зависят тепловой эффект критического процесса и стехиометрические коэффициенты формальной схемы процесса, поэтому расчет адиабатической температуры в изобарных или изохорных условиях проводят из уравнений:

$$\int_{298}^T \Delta H dT = \int_{298}^T \sum_{i=1}^m \nu_i C_{p_i} dT, \quad (7)$$

$$\int_{298}^T \Delta U dT = \int_{298}^T \sum_{i=1}^m \nu_i C_{V_i} dT. \quad (8)$$

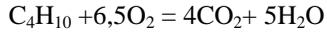
Недостаток уравнений (7, 8), несмотря на их точность, заключается в том, что температура выражается в неявной форме.

В оценке адиабатической температуры горения или взрыва на воздухе учитывают, что продуктах реакции содержится азот воздуха. В расчетах, не требующих точности (оценочные расчеты) уравнения принимают следующий вид, учитывая течение реакции на воздухе:

$$T_2 = \frac{\Delta U_{T_2}}{\sum_{i=1}^m \nu_i^{prod} C_{V_i}^{prod} + 3,76 \cdot \nu_{O_2} \cdot C_{V(O_2)}} + T_1. \quad (9)$$

$$T_2 = \frac{\Delta H_{T_2}}{\sum_{i=1}^m \nu_i^{prod} C_{p_i}^{prod} + 3,76 \cdot \nu_{O_2} \cdot C_{p(O_2)}} + T_1. \quad (10)$$

Здесь ν_{O_2} – стехиометрические коэффициенты в формальной схеме критического процесса, а вместо величин ΔH_{T_2} , ΔU_{T_2} поставляют стандартные значения ΔU_{298}^0 , ΔH_{298}^0 . Например, для реакции горения бутана стехиометрический коэффициент ν_{O_2} в уравнениях (9, 10) равен 6,5:



Расчет температуры горения по уравнениям (5,6,9,10) приводит к завышенным значениям по следующим причинам. Не всегда правильно составляют формальную схему процесса, не учитывают химическое равновесие при высокой температуре – диссоциацию молекул воды, углекислого газа и других основных продуктов горения на более простые соединения. Диссоциация идет с затратой значительного количества тепла. Расчет становится тем более неточным, чем выше температура горения и ниже давление – при низких давлениях благоприятнее условия для сильной диссоциации продуктов горения.

Так, при горении в кислороде углеводородных или других высококалорийных топлив температура горения высока и расчет приводит к большим ошибкам. Проиллюстрируем это примером. Предположим, что химическая реакция горения водорода в кислороде протекает полностью и продуктами реакции являются пары воды H_2O с теплоемкостью 33,6 Дж/моль·град. Для водородно-кислородной горючей смеси делением теплоты образования водяного пара 241,8 кДж/моль на теплоемкость 33,6 Дж/моль·град, прибавляя температуру $T_f=298$ К, получим температуру горения 7498 К.

Для случая сгорания твердого углерода в кислороде ($C+O_2=CO_2$, $\Delta H = -393,6$ кДж/моль; изобарная теплоемкость углекислого газа 37,11 Дж/моль·К) получим температуру горения ~10904 К. Температуры такого же порядка получаются и для других углеводородных топлив.

Если провести расчет адиабатической температуры горения метана в соответствии с формальной схемой $CH_4+O_2=CO_2+2H_2O$ по формуле (5) и учесть теплоемкость паров воды и углекислого газа при высоких температурах 42, 53 Дж/моль·град, теплоту сгорания метана 890300 Дж/моль, получим расчетную температуру горения 6797 К:

$$T = \frac{\Delta H_{сгор}^0}{C_p^{CO_2} + 2 \cdot C_p^{H_2O}} + 298 = \frac{890300}{53 + 2 \cdot 42} + 298 = 6797 \text{ К.}$$

Приведенные высокие температуры горения не осуществляются в действительности – это плазменное состояние вещества. Реальные температуры горения кислородных смесей лежат в пределах 3000 – 4000 К.

Главная причина отличия заключается в том, что при температурах свыше 3000 К становится существенной диссоциация продуктов горения с затратой энергии. Наряду с обратимыми реакциями горения возможны реакции образования свободных атомов и радикалов ($\text{H}_2 = 2\text{H} - 431$ Дж/моль; $\text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{OH} - 498$ Дж/моль; $\text{O}_2 = 2\text{O} - 494$ Дж/моль), которые идут с большими затратами энергии. Эти процессы необходимо учесть при составлении формальной схемы критического процесса.

Учтем диссоциацию продуктов реакции при расчете адиабатической температуры критического процесса горения водорода в кислороде, для которого зависимость константы равновесия от температуры представлена уравнением, табл. 1:

$$\lg K = \frac{A}{T} + B,$$

$$\lg K = \frac{12650}{T} - 2,32.$$

Константа равновесия реакции образования воды $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ отображается уравнением:

$$K = \frac{1-x}{x^{1,5}\sqrt{0,5}}.$$

Здесь x – парциальное давление водорода, атм.; $1-x$ – парциальное давление паров воды при условии полного смещения равновесия реакции в сторону ее образования, атм.

Сводка постоянных A , B для реакций образования некоторых соединений из простых веществ представлена в табл. 1.

В формальной схеме процесса, с учетом введенных обозначений, величина x указывает на число молей воды, распадающихся под воздействием высокой температуры на водород и кислород. Доля оставшихся молей воды равна $1-x$.

Температуру адиабатического процесса рассчитываем по уравнению:

$$T = \frac{241800 \cdot (1-x)}{33,6 \cdot (1-x) + 0,5 \cdot 29,4 \cdot x + 28,8 \cdot x}, \quad T = \frac{241800 \cdot (1-x)}{33,6 + 9,9 \cdot x}.$$

Здесь в знаменателе указаны продукты реакции с учетом диссоциации воды, а теплоемкости водорода и кислорода равны соответственно 28,8; 29,4 Дж/моль·К.

Составляем систему уравнений – три уравнения с тремя неизвестными x , T , K .

$$\left. \begin{aligned} \lg K &= \frac{12650}{T} - 2,32 \\ T &= \frac{241800 \cdot (1-x)}{33,6 + 9,9 \cdot x} \\ K &= \frac{1-x}{x^{1,5} \sqrt{0,5}} \end{aligned} \right\}$$

Решаем систему уравнений относительно величин x , T : $x = 0,348$; $T = 4261$ К. Решение системы уравнений не представляет существенных трудностей, используя специализированные программы «Maple» v.8, «Sigma» v.6 и т.д. Учитывая, что в стандартных условиях температура T_1 равна 298 К, получим адиабатическую температуру горения 4559 К.

Таблица 1

Значения констант уравнения $\lg K = A/T + B$ для реакций образования газообразных соединений из простых веществ

Соединение	A	B	Соединение	A	B
CO	5 794	+4,680	n -C ₄ H ₁₀	7 835	-24,02
CO ₂	20 600	+0,153	n -C ₆ H ₁₂	9050	-28,95
HCl	4796	+0,525	n -C ₆ H ₁₄	10 210	-33,89
H ₂ O	12 650	-2,32	n -C ₈ H ₁₈	1170	-38,86
NH ₃	2410	-5,20	CH ₃ OH	10560	-6,91
CH ₄	3 958	+4,24	C ₂ H ₅ OH	12 370	-11,72
C ₂ H ₂	-11850	+3,08	CH ₃ OCH ₃	9 635	-12,10
C ₂ H ₄	-2276	-2,82	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	12940	-22,46
C ₂ H ₆	4505	-14,06	HCOH	6090	-1,05
C ₃ H ₆ (пропен)	-979	+7,59	CH ₃ COH	9206	-5,99
C ₃ H ₈	6685	-19,07	CH ₃ Cl	4300	-4,70
C ₄ H ₈ (бутен-1)	105	-12,66	C ₂ H ₆ Cl	5560	-9,48

В действительности точный расчет адиабатической температуры критического процесса будет существенно отличаться от модели «нагрева продуктов реакции до температуры T_2 ». Во-первых, не учтена зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры, во-вторых, не учтена зависимость изобарной теплоемкости от температуры. В-третьих, для расчета необходимо использовать уравнения (7, 8) и составить формальную схему процесса так, чтобы учесть возможность образования атомов и радикалов при диссоциации исходных веществ и все фазовые переходы в процессе горения или взрыва.

§ 3.3. Реальная температура критического процесса

Выполняя расчеты параметров критических адиабатических процессов, необходимо помнить, что проверить эти расчеты на практике невозможно. Адиабатический процесс – процесс изолированный, без теплообмена с окружающей средой осуществить на практике невозможно. Можно приблизиться к условиям адиабаты и учесть приближение в расчетах. Если процесс протекает достаточно быстро (взрывное разложение), то потери тепла происходят вследствие излучения нагретых веществ. Этот фактор является существенным, поэтому рассмотрим этот процесс подробно.

В соответствии с уравнением Стефана-Больцмана потери тепла на излучение пропорциональны температуре нагретых веществ в четвертой степени:

$$W = \sigma T^4,$$

где σ – постоянная Стефана-Больцмана, равная $5,67032 \cdot 10^{-8}$ Дж·с⁻¹·м⁻²·К⁻⁴; ($5,67032 \cdot 10^{-5}$ эрг/(с·см²·К⁴).

Таким образом, от пламени горящего водорода в кислороде площадью 1 м², при температуре 4261 К за 1 секунду происходят потери тепла, равные $1,869 \cdot 10^7$ Дж. Предположим, мощность источника горения такова, что в секунду образуется 1 моль воды. Потери тепла в таком источнике будут превышать энтальпию химической реакции – физически такой процесс самопроизвольно протекать не может.

Для расчета реальной температуры процесса в систему уравнений вводят параметры тепловых потерь на излучение и теплообмен с окружающей средой. В реальных условиях тепловые потери, затраты энергии на излучение составляют 40-70 % от общей мощности источника. Следовательно, пренебрегая диссоциацией продуктов реакции ($x = 0$), температура реального критического процесса зависит

от условий его протекания и для реакции горения водорода лежит в пределах 2700-2500 К:

$$T = \frac{241800 \cdot 0,6}{33,6} + 298 = 2757 \text{ K}, \quad T = \frac{241800 \cdot 0,3}{33,6} + 298 = 2457 \text{ K}.$$

Оценим температуру процесса при тепловых потерях (излучение, диффузия, другие виды теплообмена). Предположим, потери тепла составляют α %. Система уравнений для расчета параметров x , T , K имеет следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \lg K &= \frac{12650}{T} - 2,32 \\ T &= \frac{241800 \cdot (1-x) \cdot \alpha \cdot 0,01}{33,6 + 9,9 \cdot x} \\ K &= \frac{1-x}{x^{1,5} \sqrt{0,5}} \end{aligned} \right\}$$

Результаты расчетов представлены в табл.2.

Таблица 2

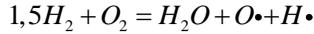
**Параметры критического процесса горения
водорода в кислороде**

N	Потери тепла в критическом процессе, %	Степень диссоциации воды (x)	Температура, K
1	0	0,3481	4559
2	10	0,3080	4407
3	20	0,2626	4238
4	40	0,1538	4407
5	60	0,0366	3042
6	70	0,0052	2141

Анализируя представленные данные, табл. 2, отметим – при увеличении тепловых потерь и снижении температуры критического процесса степень диссоциации продуктов снижается и увеличивается выход продуктов реакции. Второй вывод носит несколько неожиданный характер. Оказывается, основные потери тепла в критических процессах не всегда происходят вследствие диссоциации продуктов реакции. Значительная часть энергии теряется в виде электромагнитного

излучения. Отметим, что тепловые потери в виде электромагнитных излучений в большинстве расчетов реальных температур горения, взрыва (учебные пособия, монографии, научные статьи) практически не рассматриваются.

Запишем формальную схему горения водорода в атмосфере кислорода и по возможности учтем возможные продукты критического процесса:



Реальная температура горения водорода в кислороде не превышает 3000 К. При указанной температуре степень диссоциации воды на водород и кислород не превышает 0,01 – 0,03. Тепловые потери при степени диссоциации 0,01 – 0,03 не превышают 1 %. Тепловые потери процесса в соответствии с результатами моделирования, табл. 2, составляют 60 %. Следовательно, основные потери энергии происходят вследствие электромагнитного излучения от нагретой поверхности пламени (инфракрасная, видимая, ультрафиолетовая части спектра).

§ 3.4. Концентрационные пределы распространения пламени

Установлено, что для возникновения и распространения пламени различных смесей горючих веществ в кислороде необходимо количество тепла – 1830 кДж, называемое предельной теплотой горения. Следовательно, нижний концентрационный предел распространения можно определить по низшей теплоте сгорания. Таким образом, если принять среднее значение энергии распространения пламени, равное 1830 кДж/м³, то нижний концентрационный предел равен:

$$\varphi_n = \frac{1830 \cdot 100}{Q_n}, \quad \varphi_n = \frac{Q_{np} \cdot 100}{Q_n}$$

где Q_n – низшая теплота сгорания горючего вещества, кДж/м³.

Нижний и верхний пределы распространения пламени определяют по формулам интерполяции:

$$\varphi_{n(e)} = \frac{100}{an + b},$$

где n – стехиометрический коэффициент при кислороде в уравнении химической реакции; a , b – эмпирические константы, значения которых приведены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры расчета пределов распространения пламени в критических процессах

Концентрационные пределы воспламенения		Коэффициенты	
		a	b
Нижний		8,684	4,679
Верхний	$n \leq 7,5$	1,550	0,560
	$n > 7,5$	0,768	6,554

Концентрационные пределы воспламенения паров жидких и твердых веществ могут быть рассчитаны, если известны температурные пределы воспламенения:

$$\varphi_{n(\epsilon)} = \frac{P_{n(\epsilon)} \cdot 100}{P_0},$$

где $P_{n(\epsilon)}$ – давление насыщенного пара вещества при температуре, соответствующей нижнему (верхнему) пределу воспламенения, Па; P_0 – давление окружающей среды, Па.

Давление насыщенного пара может быть определено по уравнению Антуана, табл. 1 приложения или по уравнению изобары Вант-Гоффа:

$$\lg P = A - \frac{B}{C + t},$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

где A , B , C – константы Антуана ; t – температура, °С; ΔH – теплота испарения жидкости, Дж/моль.

Для расчета концентрационных пределов воспламенения смесей горючих газов используют правило Ле-Шателье:

$$\varphi_{n(\epsilon)}^{CM} = \frac{1}{\sum \frac{\mu_i}{\varphi_{n(\epsilon)_i}}},$$

где $\varphi_{н(\theta)}$ – нижний (верхний) предел воспламенения горючего газа, % (об.); μ – мольная доля горючего газа в смеси.

Если известны концентрационные пределы воспламенения при температуре T_1 , то при температуре T_2 они вычисляются по формулам:

$$\varphi_{н2} = \varphi_{н1} \left(1 - \frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1} \right);$$

$$\varphi_{в2} = \varphi_{в1} \left(1 - \frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1} \right),$$

где $\varphi_{н1}$, $\varphi_{н2}$ – нижний концентрационный предел воспламенения (НКПВ) соответственно при температурах T_1, T_2 ; $\varphi_{в1}$, $\varphi_{в2}$ – верхний концентрационный предел воспламенения (ВКПВ) соответственно.

В оценочных расчетах НКПВ температуру принимают 1550 К, при определении ВКПВ – 1100 К.

При разбавлении газозвушной смеси инертными газами (N_2 , CO_2 , пары H_2O) область воспламенения сужается: верхний предел снижается, а нижний – возрастает. Концентрация инертного газа (флегматизатора), при которой нижний и верхний пределы воспламенения смыкаются, называется минимальной флегматизирующей концентрацией φ_ϕ . Содержание кислорода в такой системе называют минимальным взрывоопасным содержанием кислорода (МВСК). Содержание кислорода ниже МВСК называют безопасным. Расчет указанных параметров проводят по формулам, табл. 4:

$$\varphi_\phi = \frac{h'_f \Delta H_f^0 + h'_\phi + \sum h'_i m_i}{h''_\phi - 1 + \sum h''_i m_i} 100;$$

$$\varphi_{O_2} = \frac{100 - \varphi_\phi}{4,844};$$

$$\varphi_{O_2, \text{без}} = 1,2 \varphi_{O_2} - 4,2,$$

где ΔH_f^0 – стандартная теплота образования горючего, Дж/моль; h'_i , h''_i , h'_ϕ , h''_ϕ – константы, зависящие от вида химического элемента в молекуле горючего и вида флегматизатора; m_i – количество атомов i -го элемента (структурной группы) в молекуле горючего.

Значение параметров для расчета МФК

Параметры, Моль/Дж	Значения параметров при разбавлении смеси		
	Азот	Пары воды	Диоксид углерода
h'_f	$0,864 \cdot 10^{-5}$	$0,800 \cdot 10^{-5}$	$0,735 \cdot 10^{-5}$
h'_ϕ	1,256	0,780	0,579
h'_c	2,5277	1,651	1,251
h'_n	0,7592	0,527	0,418
h'_o	0,197	1,446	0,542
h'_N	-0,151	-0,147	-0,135
$h'_{c=c}$	1,500	1,500	1,500
h''_ϕ	2,800	2,236	2,020
h''_c	5,946	5,000	4,642
h''_n	1,486	1,250	1,160
h''_o	-2,973	-2,500	-2,321
$h''_{c=c}$	0	0	0
h''_N	0	0	0

Расчет этих параметров может проводиться по другой методике – решением уравнения теплового баланса при следующих двух условиях:

- в точке флегматизации горючая смесь имеет предельную температуру горения 1500 К;

- смесь является стехиометрической при окислении углерода до СО, водорода – до H₂O.

Уравнение теплового баланса в случае разбавления нейтральным газом представим в виде:

$$Q_n = (T_e - T_0) \left[\sum C_{P_i} n_{n,i} + C_{P\phi} n_\phi \right],$$

где T_c – предельная температура горения примерно 1500 К; C_{pi} , $C_{p\phi}$ – соответственно теплоемкость i -го продукта горения и нейтрального газа (флегматизатора), кДж/(моль·К); n_{nc} – количество молей i -го продукта горения стехиометрической смеси, моль/моль; n_{ϕ} – количество молей нейтрального газа в точке флегматизации, моль/моль.

$$n_{\phi} = \frac{Q_n - (T_c^* - T_0) \sum C_{pi} n_{n_i}}{C_{p\phi} (T_c^* - T_0)},$$

Приняв объем всех компонентов смеси за 100 %, определяем концентрацию, каждого из них (% об.):

$$\varphi_i = \frac{n_i}{n_c + n_{O_2} + n_{N_2} + n_{\phi}} \cdot 100.$$

В качестве примера определим нижний концентрационный предел воспламенения бутана в воздухе. Для расчета по формуле находим низшую теплоту сгорания вещества 2882,3 кДж/моль. Эту величину надо перевести в другую размерность – кДж/м³:

$$Q_n = \frac{2882,3 \cdot 1000}{22,4} = 128,7 \cdot 10^3 \text{ кДж/м}^3.$$

Проводим расчет НКПВ:

$$\varphi_n = \frac{1830 \cdot 100}{128,7 \cdot 10^3} = 1,42\%.$$

Экспериментальное значение равно 1,9 %. Относительная ошибка расчета, следовательно, составила 25 %.

Необходимо определить концентрационные пределы воспламенения насыщенных паров метанола в воздухе, если известно, что его температурные пределы составляют 280 – 312 К. Атмосферное давление нормальное.

Определим давление насыщенных паров, соответствующее нижнему (7 °С) и верхнему (39 °С) пределам воспламенения. По уравнению Антуана находим давление насыщенного пара и проводим расчет НКПВ:

$$\lg P_n = 8,22777 - \frac{1660,454}{245,818+7} = 1,65999;$$

$$P_n = 45,7 \text{ мм.рт.ст.} = 45,7 \cdot 133,2 = 6092,8 \text{ Па};$$

$$\lg P_g = 8,22777 - \frac{1660,454}{245,818+39} = 2,39789;$$

$$P_g = 250 \text{ мм.рт.ст.} = 250 \cdot 133,2 = 33300 \text{ Па.}$$

$$\varphi_n = \frac{6092,8 \cdot 100}{101325} = 6 \%,$$

$$\varphi_g = \frac{33300 \cdot 100}{101325} = 32,9 \%.$$

Для расчета концентрационных пределов воспламенения (КПВ) смеси, состоящей из 40 % пропана, 50 % бутана и 10 % пропилена по правилу Ле-Шателье необходимо определить КПВ индивидуальных горючих веществ: $C_3H_8 - 2,1-9,5 \%$; $C_3H_6 - 2,2-10,3 \%$; $C_4H_{10} - 1,9-9,1 \%$;

$$\varphi_n^{CM} = \frac{1}{\frac{0,4}{2,1} + \frac{0,1}{2,2} + \frac{0,5}{1,9}} = 2,0 \%,$$

$$\varphi_g^{CM} = \frac{1}{\frac{0,4}{9,5} + \frac{0,1}{10,1} + \frac{0,5}{9,1}} = 9,38 \%.$$

Для расчета безопасной концентрации кислорода при разбавлении углекислым газом смеси паров ацетона в воздухе находим теплоту образования ацетона $248,1 \cdot 10^3$ Дж/моль. Из химической формулы ацетона (C_3H_6O) следует, что $m_c = 3, m_H = 6, m_o = 1$. Значения остальных параметров, необходимые для расчета выбираем из табл. 5 для двуокиси углерода:

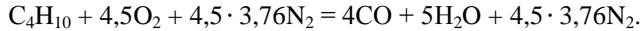
$$\varphi_{\phi} = \frac{0,735 \cdot 10^{-5} \cdot 248 \cdot 10^3 + 0,579 + 1,251 \cdot 3 + 0,418 \cdot 6 + 0,542 \cdot 1}{2,020 - 1 + 4,642 \cdot 3 + 1,160 \cdot 6 - 2,321 \cdot 1} 100 = 48,1\%;$$

$$\varphi_{O_2} = \frac{100 - 48,1}{4,844} = 10,7\%; \quad \varphi_{O_2_{без}} = 1,2 \cdot 10,7 - 4,2 = 8,6\%.$$

Следовательно, при снижении концентрации кислорода в системе, состоящей из паров ацетона, двуокиси углерода, азота и кислорода, до

8,6 % смесь становится взрывобезопасной. При содержании же кислорода, равном 10,7 %, эта смесь будет предельной по взрываемости.

Для расчета параметров точки флегматизации (МФК, МВС, концентрацию горючего вещества) при разбавлении смеси бутана и воздуха диоксидом углерода запишем формальную схему химической реакции окисления бутана до СО и Н₂О кислородом воздуха:



Рассчитаем низшую теплоту этой реакции 1529,4 кДж/моль, используя данные по теплоемкости продуктов горения и нейтрального газа при температуре 1500 К, рассчитываем количество молей диоксида углерода в точке флегматизации:

$$n_\phi = \frac{1529,4 - (1500 - 295)(33,73 \cdot 4 + 39,85 \cdot 5 + 31,81 \cdot 4,5 \cdot 3,76)10^{-3}}{50,85 \cdot 10^{-3}(1500 - 295)} = 7,8 \frac{\text{моль}}{\text{моль}}.$$

Определяем МФК диоксида углерода:

$$\varphi_\phi = \frac{7,8 \cdot 100}{1 + 4,5 + 4,5 \cdot 3,76 + 7,8} = 26\%.$$

Проведем расчет МВСК и концентрации горючего в точке флегматизации:

$$\varphi_{\text{O}_2} = \frac{4,5 \cdot 100}{1 + 4,5 + 4,5 \cdot 3,76 + 7,8} = 14,9\%;$$

$$\varphi_c = \frac{1 \cdot 100}{1 + 4,5 + 4,5 \cdot 3,76 + 7,8} = 3,3\%.$$

§ 3.5. Температурные пределы распространения пламени

Нижний (верхний) температурный предел воспламенения – температура жидкости, при которой концентрация насыщенных паров равна нижнему (верхнему) концентрационному пределу распространения пламени.

Существует несколько полуэмпирических методов расчета температурных пределов распространения пламени, однако они мало отличаются друг от друга по точности.

Температурные пределы воспламенения (ТПВ) жидкостей рассчитывают по температуре кипения:

$$t_{n(\theta)} = \kappa t_{\text{кип}} - l,$$

где $t_{n(\theta)}$ – нижний (верхний) температурный предел воспламенения; $t_{\text{кип}}$ – температура кипения, °C; κ , l – константы для групп гомологических рядов жидкостей, табл. 5.

Температурные пределы воспламенения могут быть определены по известным значениям концентрационных пределов:

$$P_{n(\theta)} = \frac{\varphi_{n(\theta)} P_0}{100},$$

где $P_{n(\theta)}$ – давление насыщенного пара, соответствующее нижнему (верхнему) концентрационному пределу воспламенения; $\varphi_{n(\theta)}$ – нижний (верхний) концентрационный предел воспламенения; P_0 – атмосферное давление.

Из уравнения Антуана определяем температуру вещества, при которой достигается данное давление. Эта температура будет являться соответственно нижним (верхним) пределом воспламенения.

Для нахождения ТПВ метилового спирта (температура его кипения равна 65 °C) определяем для нормальных жирных спиртов:

$$t_n = 0,5746 \cdot 65 - 33,7 = 3,6^\circ\text{C} = 276,6\text{K};$$

$$t_\theta = 0,6928 \cdot 65 - 15,0 = 30^\circ\text{C} = 303\text{K};$$

Экспериментальное значение ТПВ метилового спирта составляют 280 – 312 К.

Например, необходимо определить температурные пределы воспламенения ацетона, если его концентрационные пределы в воздухе равны 2,2 – 13,0 %. Атмосферное давление – нормальное.

Величины параметров k и l для вычисления температурных пределов воспламенения некоторых жидкостей

Гомологический ряд	Параметры (н / в)	
	k	l
Нормальные алканы	0,6957 / 0,7874	73,8 / 50,3
2-метилалканы	0,6885 / 0,7900	74,9 / 52,2
Нормальные 1-алканы	0,6867 / 0,7876	74,5 / 49,5
Нормальные жирные спирты	0,5746 / 0,6928	73,8 / 50,3
2-метилкарбинолы	0,6582 / 0,7278	44,1 / 21,5
n -Алкилформиаты	0,5359 / 0,6050	47,6 / 25,0
n -Акилацетаты	0,5940 / 0,7761	50,9 / 40,8

Проведем расчет давления насыщенного пара ацетона, для нижнего и верхнего температурного предела воспламенения:

$$P_n = \frac{2,2 \cdot 101325}{100} = 2230 \text{ Па}; \quad P_g = \frac{13,0 \cdot 101325}{100} = 13172 \text{ Па};$$

$$P_n = \frac{2230}{133,32} = 16,73 \text{ мм.рт.ст.}; \quad P_g = \frac{13172}{13332} = 98,8 \text{ мм.рт.ст..}$$

Из уравнения Антуана определяем для ацетона:

$$A = 7,25058; \quad B = 1281,721; \quad C = 237,088.$$

$$\lg P_n = 1,2235; \quad \lg P_g = 1,9994;$$

$$t_n = \frac{1281,721}{7,25058 - 1,2235} - 237,088 = -25^\circ\text{C} = 248\text{K};$$

$$t_g = \frac{1281,721}{7,25058 - 1,9994} - 237,088 = 7^\circ\text{C} = 280\text{K}.$$

§ 3.6. Температура вспышки

Температура вспышки – минимальная температура жидкости, при которой в условиях специальных испытаний происходит воспламенение паров жидкости при кратковременном воздействии высокоэнергетического источника без последующего перехода горения в стационарный диффузионный режим.

Температура воспламенения – минимальная температура жидкости, при которой в условиях специальных испытаний происходит воспламенение паров при кратковременном воздействии высокоэнергетического источника с последующим переходом горения в стационарный диффузионный режим.

Наиболее распространенным и достаточно точным является расчет температур вспышки и воспламенения по формуле В.И. Блинова:

$$T_{всп} = \frac{A}{P \cdot D \cdot n},$$

где $T_{всп}$ – температура вспышки (воспламенения); A – эмпирическая константа метода определения, табл. 6; P – давление насыщенного пара при температуре вспышки (воспламенения); D – коэффициент диффузии паров горючего в воздухе; n – стехиометрический коэффициент при кислороде – количество молей кислорода, необходимое для полного окисления (до CO_2 , H_2O , SO_2) одного моля горючего вещества.

Коэффициенты диффузии некоторых газов и паров в воздухе при нормальных условиях D приведены в табл. 1 приложения. При отсутствии в справочниках коэффициенты диффузии определяют по формуле:

$$D = \frac{10^{-4}}{\sqrt{\sum \Delta M_i m_i}}.$$

D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; m_i – количество i -го элемента в молекуле горючего вещества; ΔM_i – атомные (элементные) составляющие, табл. 7.

Таблица 6

Параметры для определения температуры вспышки

Определяемый параметр	$A, \text{м}^2\text{КПа}\cdot\text{с}^{-1}$
Температура, К,	
вспышки в закрытом тигле	28,0
вспышки в открытом тигле	45,3
воспламенения	53,3

**Значения структурных составляющих для расчета
коэффициента диффузии**

Название <i>i</i> -го элемента	Значение ΔМ
Углерод (С)	25-50
Водород (Н)	1
Кислород (О)	17
Азот (N)	16
Сера(S)	48
Хлор (CL)	37
Бром (Br)	79
Йод (J)	104
Фтор (F)	16

При температуре, отличающейся от 273 К, коэффициент диффузии D может быть рассчитан по соотношению:

$$D_T = D \left(\frac{T}{273} \right)^n,$$

Значение ΔМ зависит от числа атомов углерода и их положения в молекуле горючего.

ΔМ = 25 – для атомов углерода, входящих в ароматический цикл;

ΔМ = 25 + 3С – для атомов углерода в открытой цепи, если их количество меньше или равно восьми (С ≤ 8);

ΔМ = 50 – для атомов углерода в открытой цепи при С > 8;

ΔМ = 25 + 2С – для атомов углерода, входящих в неароматический цикл при С < 8;

ΔМ = 42 – для атомов углерода, входящих в неароматический цикл, если С > 8.

Менее точным является расчет температур вспышки в закрытом тигле по формуле Элея:

$$t_{вс} = t_{кип} - 18\sqrt{k},$$

$t_{кип}$ – температура кипения, °С; k – коэффициент, определяемый по формуле:

$$k = 4m_C + m_H + 4m_S + m_N - 2m_O - 2m_{Cl} - 3m_F - 3m_{Br},$$

где $4m_C + m_H + 4m_S + m_N - 2m_O - 2m_{Cl} - 3m_F - 3m_{Br}$ количество углерода, водорода, серы, азота, кислорода, хлора, фтора, брома в молекуле горючего вещества.

Температура вспышки в закрытом тигле может быть определена по нижнему температурному пределу воспламенения:

$$t_{вс} = \frac{t_n + 2}{0,875},$$

Эта формула применима, если $0 < t_{вс} < 160$.

§ 3.7. Температура самовоспламенения

Температура самовоспламенения – минимальная температура смеси, при которой происходит ее воспламенение без влияния высокоэнергетического источника зажигания.

Расчет температуры самовоспламенения проводят в следующей последовательности.

Определяют количество углеродных цепей:

$$m_{\text{ц}} = \frac{M_p (M_p - 1)}{2},$$

где $m_{\text{ц}}$ - общее число цепей; M_p – количество функциональных групп в молекуле горючего вещества – CH_3 , OH , фенил.

Фенильная группа может быть как концевой, так и в середине цепи. Определяют длину каждой цепи (количество атомов углерода) и среднюю длину цепи:

$$l = \frac{\sum m_i C_i}{m_{\text{ц}}},$$

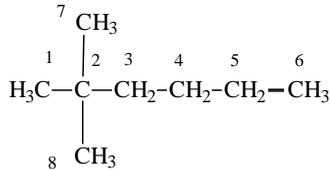
где C_i – количество атомов углерода в i -й цепи.

При определении надо иметь в виду, что группа OH удлиняет цепь, а фенильная группа уменьшает ее на один атом углерода.

По табл. 2 – 4 приложения по средней длине цепи определяют температуру самовоспламенения. Температуру самовоспламенения можно также рассчитать по формулам:

$$t_c = 300 + 116\sqrt{5-l}, l \leq 5; \quad t_c = 300 - 38\sqrt{l-5}, l > 5.$$

Для определения температуры самовоспламенения 2,2-димелгексана запишем структурную формулу горючего вещества и определим количество цепей:



В соответствии со структурной формулой $M_p = 4$, так как в молекуле содержится четыре группы $-\text{CH}_3$:

$$m_y = \frac{4(4-1)}{2} = 6.$$

Находим длину каждой из шести цепей и среднюю длину цепи:

m_i	1-6	7-6	8-6	1-7	1-8	7-8
C_i	6	6	6	3	3	3

Проводим расчет средней длины цепи, используя полученные результаты:

$$m_y = \frac{3 \cdot 6 + 3 \cdot 3}{6} = 4,5.$$

По табл. приложения определяем, что температура самовоспламенения равна 643 К.

Глава 4. Критические взрывные процессы

§ 4.1. Виды взрывов и основные условия их течения

Взрывчатые вещества – индивидуальные вещества или смеси, способны под влиянием внешнего воздействия (нагревание, трение, удар, электромагнитное излучение) к химической реакции, протекающей в предельных, критических условиях.

Один из основных параметров взрывной реакции – скорость взрыва. Расстояние, на которое перемещается фронт реакции в единицу времени, называют скоростью взрывчатого превращения. Для ВВ характерны три основных режима превращения:

1. Горение.
2. Взрывное горение.
3. Взрыв-детонация.

Процесс горения ВВ характеризуется большим количеством выделяемого тепла и газообразных продуктов горения, а также высокой скоростью процесса. Согласно современным представлениям отличие горения от взрыва заключается в том, что распространение процесса химического превращения обусловлено передачей тепла от одного горящего слоя ВВ к другому за счет теплопроводности диффузией и теплового излучения газообразных продуктов горения. Процесс горения ВВ имеет скорость от миллиметров до десятков сантиметров в секунду. Некоторые ВВ могут сгореть на воздухе со скоростями до десятков метров в секунду, но высокая скорость горения еще не является показателем способности к распространению в таком ВВ полноценного взрывчатого превращения.

Взрывное горение по своему механизму не отличается в значительной мере от процесса горения ВВ. Слой ВВ под воздействием тепла продуктов горения прогревается до температуры его испарения, затем пары испарившегося вещества прогреваются до температуры их воспламенения, при которой и воспламеняются. Во время процесса температура в зоне горения (химической реакции) повышается до тех пор, пока не произойдет полное химическое превращение паров вещества в продукты горения.

Как правило, детонация, это процесс, при котором химическое превращение возбуждается ударной волной, движущейся по массе ВВ со сверхзвуковой скоростью в данном веществе. Особенности процесса детонации рассмотрены в главе 2. Так, было показано, что детонационные процессы сложны, а их свойства не всегда соответствуют общим принятым теоретическим представлениям.

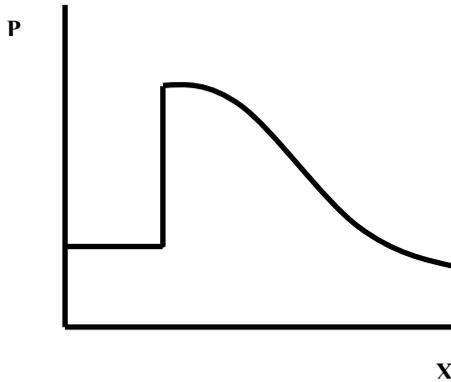


Рис. 7. Схема течения процесса детонации в координатах давление (p) – путь реакции (x)

В соответствии с классическими представлениями о течении процесса детонации, во фронте волны в веществе скачком меняется давление, плотность и температура. При соблюдении условий достаточного давления в зоне химических реакций детонационная волна будет двигаться по массе ВВ со скоростью, измеряемой тысячами метров в секунду (километрами в секунду). Если в зоне химических реакций, по каким либо причинам давление снизится до определенных пределов, детонационная волна начнет ослабевать, замедляться и затухать, в этом случае детонация ВВ прекратится.

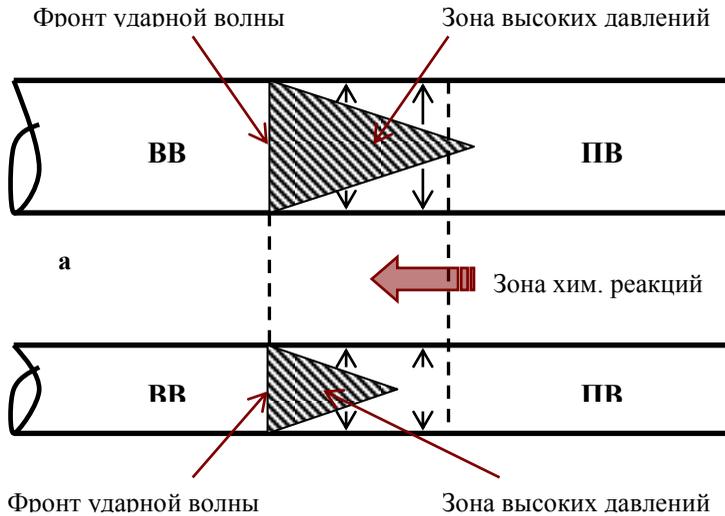
При детонации реакция распространяется очень быстро (в газовых смесях 1,0 – 3,5 км/с, в твердых и жидких до 10 км/с), в зависимости от природы ВВ, свойств и размеров заряда.

Для возбуждения процесса детонации во взрывчатом веществе, необходимо внешнее воздействие некоторой интенсивности называемое начальным импульсом. Воздействие начального импульса и возбуждение во взрывчатом веществе взрывчатого превращения называется иницированием. Для иницирования используются различные виды энергии:

- тепловая (искра, пламя, нагрев);
- механическая (удар, трение, вибрация);
- электрическая (искровой разряд в газе, облучение электронным пучком);
- химическая (реакция с химическими веществами с выделением тепла или продуктов реакции.)

Выбор вида энергии и его мощности для подачи начального импульса зависят от свойств ВВ, определяющих его чувствительность.

Можно привести примеры различной чувствительности взрывчатых веществ. Взрыв хлористого азота можно возбудить путем помещения вещества на камертон или гитарную струну и возбуждения звучания другого камертона с той же частотой, или возбуждения звучания той же струны другой гитары. Расстояние между камертонами и гитарами может составить несколько метров. Взрыв тротиловой шашки не всегда последует при помещении ее под паровой молот. Гремучее серебро взрывается при прикосновении авторучки или легком растирании под слоем воды. Йодистый азот может взорваться от его перемещения в воздухе. ВВ на основе аммиачной селитры требуют мощного начального импульса и, в некоторых случаях, могут не взрываться даже при взрыве в них тротила.



б

Рис. 8. Схема устойчивой и неустойчивой детонации:

а) – детонация устойчива (достаточный диаметр заряда ВВ); б) – детонация неустойчива (недостаточный диаметр заряда ВВ)

Согласно классическим представлениям, каждое ВВ имеет скорость распространения детонации, которая зависит от химической структуры, физического состояния взрывчатого вещества, степени измельчения его частиц, плотности. Постоянная скорость детонации устанавливается не мгновенно, а в течение очень короткого промежутка времени – периода разгона детонации. Длительность этого периода

зависит от свойств ВВ и мощности начального импульса. Как правило, период разгона детонации зависит от количества энергии переданного ВВ начальным импульсом. Чем больше энергия, переданная начальным импульсом, тем больше частиц одновременно вовлечено в химическое превращение и, следовательно, тем больше выделено тепла. Как следствие, возрастает давление продуктов взрыва, что влияет на дальнейшее развитие процесса детонации. Если мощность начального импульса мала, недостаточна для развития оптимальной скорости детонации, взрыв происходит с меньшей скоростью. Как правило, скорость будет постепенно уменьшаться, детонация затухнет (произойдет неполная детонация ВВ) или же взрывчатое превращение может перейти в обычное горение (произойдет выгорание ВВ – дефлаграция). При достаточной энергии начального импульса детонация при достижении оптимальной и постоянной скорости самопроизвольно распространяется по ВВ с постоянной скоростью.

Устойчивый характер детонации возможен, если диаметр массы взрывчатого вещества равен критическому диаметру d_c , свойственному данному взрывчатому веществу при данных условиях, или больше его. Движение фронта детонационной волны поддерживается сверхвысоким давлением газообразных продуктов взрыва, образующихся в зоне химических реакций. За фронтом детонационной волны происходит разброс реагирующего вещества в стороны. Если время разброса больше времени химической реакции, в течение, которого ВВ прореагирует и превратится в продукты взрыва, то давление в детонационной волне сохраняется достаточным для поддержания ее движения и детонация является устойчивой. Если же время разброса меньше времени химической реакции, то давление в зоне химических реакций быстро падает, становится недостаточным для питания фронта детонационной волны и детонация затухает.

В зарядах ВВ цилиндрической формы радиальное расширение вещества с боковой поверхности вызывает снижение давления в зоне реакции и в продуктах детонации. Этот эффект наиболее выражен на поверхности заряда и постепенно ослабляется в направлении его оси. При уменьшении давления во фронте детонационной волны меньше определенного детонация затухает. Для каждого ВВ существует определенный диаметр цилиндрического заряда, при котором детонационная волна может распространяться не затухая. Критический диаметр зависит от таких факторов как температура и плотность вещества, а также размера его зерна. При увеличении температуры критический диаметр, как правило, уменьшается, но это происходит при температурах больших, чем температура плавления ВВ.

В общем случае можно говорить об уменьшении критического диаметра детонации в индивидуальных ВВ и их смесях с уменьшением размера зерна ВВ и увеличением начальной плотности.

Критический диаметр детонации снижается при появлении в литом ВВ большого числа центров кристаллизации или добавление в расплав порошкообразного вещества. Так, предельный критический диаметр тротила с добавлением специальных кристаллов может составлять 22 – 25 мм, а в литом веществе критический диаметр равен 31 – 33 мм.

Взрывчатые вещества могут иметь самый различный химический состав и строение. При взрыве выделяются газы, химический состав которых может быть разнообразным. Определяющее значение при взрыве имеет волна детонации, распространяющаяся через заряд. Волна движется во взрывчатом веществе так, как если бы вещество было сжимаемой жидкостью. Поэтому в основе теории взрыва применяют гидродинамическую теорию детонации.

Исходным условием гидродинамической теории детонации является то, что реакция взрывного разложения осуществляется в зоне, непосредственно примыкающей к фронту детонационной волны. Фронт детонационной волны представляет собой поверхность, отделяющую зону, где происходит реакция взрыва, от не захваченного взрывом взрывчатого вещества. Фронт волны детонации движется с очень большой скоростью в направлении, перпендикулярном к поверхности этого фронта.

В 1944 году советские ученые Л.Д. Ландау и К.П. Станюкович предложили формулу для уравнения состояния, связывающего объем и давление взрывных газов:

$$P_1/P_2 = (V_2/V_1)^k,$$

Здесь P_1, P_2 – давления, соответствующие объемам V_1, V_2 .

Для многих взрывчатых веществ k равно 3. Скорость детонационной волны D равна:

$$D = [2(k^2 - 1)Ug]^{0,5}, D = 12,6(U)^{0,5}$$

где U, g – удельная энергия взрыва, кг·м/кг; ускорение свободного падения, м/с².

Для тротила удельная энергия взрыва равна 400000 кг·м/кг. Скорость детонационной волны составит около 8000 м/с:

$$D = 12,6(400000)^{0,5} = 8000 \text{ м/с.}$$

Давление взрывных газов P за фронтом волны детонации, так же как и скорость детонации, тем больше, чем значительнее величины k и U . Кроме того, это давление должно быть прямо пропорционально плотности взрывчатого вещества ρ , выраженной в единицах массы, отнесенных к 1 м^3 .

Формула для расчета давления на фронте детонационной волны имеет вид:

$$P = 2(k-1)\rho U g = 4\rho U g.$$

Для тротила можно принять $\rho = 1600 \text{ кг/м}^3$, поэтому давление равно:

$$P = 4 \cdot 1600 \cdot 400000 = 2560000000 \text{ кг/м}^2.$$

Расчеты показывают, что давления при взрыве вещества оказываются чрезвычайно большими и во много раз превосходят значения сопротивления на раздавливание всех известных материалов и сред. Именно этим и обусловлено разрушающее действие взрыва.

Очень высокое давление за фронтом волны детонации приводит к тому, что взрывные газы устремляются со скоростью u в сторону движения волны детонации.

Чтобы определить скорость взрывных газов, рассмотрим удлиненный заряд, поперечное сечение которого равно единице. Допустим, что этот заряд имеет достаточно большую длину. Тогда за единицу времени (1 с) волна детонации пройдет вдоль заряда путь, равный D . Скорость, сообщаемая взрывному газу, будет равна, как указывалось выше, величине u . Масса газа будет равна массе разложившегося за 1 с взрывчатого вещества. Эта масса составляет величину $D\rho$. Произведение массы на скорость называется количеством движения. Оно равно в рассматриваемых условиях $D\rho u$.

В соответствии с основными законами механики количество движения равно импульсу силы, т.е. произведению силы, вызывающей движение, на время ее действия. Время действия в рассматриваемой задаче равно единице, а сила равна P . Следовательно, импульс равен величине P :

$$P = D\rho u, u = P / D\rho, u = [2Ug(k-1)/(k+1)]^{0.5}, u = D / (k+1), \\ u = 3,16 \cdot (U)^{0.5}.$$

§ 4.2. Основные характеристики взрывчатых веществ

Рассмотрим основные параметры, характеризующие ВВ, такие как мощность, бризантность, фугасность, теплота взрыва, кислородный баланс, чувствительность, гигроскопичность.

Мощность – это количество энергии U , выделяемой при взрыве определенной массы ВВ в единицу времени t :

$$N = 1/m (dU / dt).$$

Мощность измеряют в кДж/(кг·с). О мощности ВВ можно судить, по выделяемой тепловой энергии (общая энергия взрыва), а также по скорости детонации (скорости распространения взрывной волны внутри ВВ), которая составляет обычно несколько километров в секунду. Тепловая энергия взрыва характеризует общую потенциальную работу, которую может совершить взрыв. Для порохов критерием мощности является теплота сгорания за единицу времени. Порох должен гореть быстро и с большим тепловыделением, но не слишком быстро, чтобы горение не перешло во взрыв.

Бризантность – это дробление среды, окружающей заряд. Бризантное действие проявляется на расстоянии примерно двух радиусов заряда. Во время взрыва импульс будет максимальным, в эпицентре и перепад давления большой амплитуды дробит (крошит) находящиеся элементы окружающей среды. По этой самой причине бризантные ВВ не используют вместо пороха, так как заряд разорвет казенную часть ствола. Численной мерой бризантности является длина смятия свинцового цилиндра с радиусом 1 см взрывом 10 грамм взрывчатого вещества расположенного у конца цилиндра (бризантность по Касту); и отклонение баллистического маятника взрывом заряда ВВ массой 1 грамм.

Распространен метод измерения бризантности по обжатию свинцового цилиндра (бризантность Гессу). Установка состоит из толстой стальной пластины, на которой в вертикальном положении находится свинцовый цилиндр длиной 60 мм, диаметром 40 мм, рис. 9. На цилиндр через более тонкую стальную пластинку установлен (40 мм) заряд ВВ со стандартным детонатором № 8 (используемый в испытаниях детонатор №8 содержит 0,5 г гремучей ртути и 1,0 г тетрила). Для измерения бризантности ВВ нормальной мощности (тротил, тринитробензол) применяют заряд массой 50 г, для высокобризантных ВВ (ТЭН, гексоген) – 25 г (при больших зарядах происходит разрушение цилиндра). Разница между начальной и конечной высотой цилиндра характеризует бризантность вещества. В

некоторых случаях (при испытании мощных высокоплотных ВВ) вместо свинцового цилиндра употребляют цилиндр из красной меди, имеющий большую прочность. В этих случаях показатель бризантности определяют, применяя медный цилиндр.

Таблица 8

Бризантность некоторых ВВ

Взрывчатые вещества	Бризантность, мм
ТЭН	24
Гексоген	24
Тетрил	18 – 20
Пикриновая кислота	18
Тротил	16
Динамит (62 % нитроглицерина)	16
Аммонит 80/20 (80 % нитрата аммония 20 % тротила)	10 – 12
Аммонал	16
Динамон	12 – 14
Игданит	10 – 12
Хлоратит	10

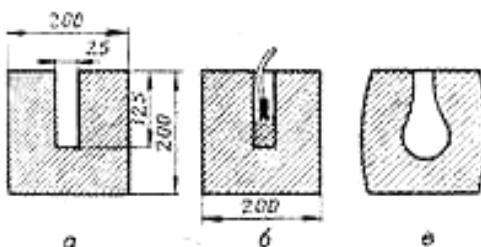


Рис. 9. Схема определения работы ВВ:

а – разрез свинцовой бомбы; *б* – разрез заряженной бомбы; *в* – разрез бомбы после взрыва

Если взрыв происходит в стенах здания, то фугасное действие может быть значительным, работа взрыва через взрывную волну может привести к разрушению стен и обрушению здания или его части. Максимальную опасность взрыв имеет в условиях, когда происходит разрушение окружающей среды. Именно поэтому заряды гранат облачают в корпус, причем, чем он будет массивней (до некоторого

предела), тем фугасное действие будет сильнее (такие ВВ называют осколочно-фугасными).

Для определения работоспособности немецкий исследователь Трауцль изобрел следующий способ. Он взял цилиндр из свинца (высотой и диаметром двадцать сантиметров) и высверлил в нем углубление, в которое поместил десять граммов взрывчатки. Плотнo забив заряд песком, он произвел взрыв. Внутри цилиндра образовалась полость. Налив из мензурки воды, Трауцль определил ее объем, рис. 9.

Чем мощнее вещество, тем больше, естественно, получался объем полости, который Трауцль и предложил считать мерой работоспособности взрывчатого вещества. Несмотря на примитивность метода, он был рекомендован в качестве стандартного на 5 Международном съезде по прикладной химии в Берлине в 1903 г. и применяется в настоящее время. Метод Трауцля не позволяет получить абсолютных значений работоспособности взрывчатых веществ без применения специальных стандартов. Следует отметить, что метод определения работоспособности ВВ, предложенный русским царем Петром I, основанным на определении высоты выброса груза, позволяет получить абсолютные значения работоспособности ВВ.

Работоспособность ВВ часто определяют по объему выброса воронки взрыва. Для определения работоспособности необходимо достижение идеальных режимов детонации. Подбирают диаметр ВВ так, чтобы прирост скорости детонации при увеличении диаметра практически прекращается. Это указывает на достижение близких к идеальному взрыву режимов детонации. Для выхода на нормальный режим детонации необходимо, чтобы длина заряда при мощном инициаторе составляла не менее 3-х его диаметров.

Чувствительность к механическим воздействиям определяют на основе анализа опытов по падению груза определенной массы на вещество. Так, груз массой 2 кг, опущенный с высоты 4 см, вызывает взрыв более чем в 50 % случаев. В табл. 9 представлены результаты чувствительности вещества к взрыву, которая определена по высоте падения груза. Падая с определенной высоты, груз массой 2 кг вызовет взрыв в 50 % опытов, табл. 9.

При необходимости иницирования заряда механическим ударом, или пламенем используют такие ВВ как ТЭН, азид свинца, гексоген, тенерес. Указанные вещества вызывают детонацию вещества, но на детонационные свойства влияют очень многие факторы, такие как плотность заряда и его форма, химический состав, наличие посторонних веществ и т.д.

**Чувствительность, бризантность и работоспособность
некоторых ВВ**

Взрывчатое вещество	Чувствительность к удару, см	Фугасность, мл	Бризантность, мм
Гремучая ртуть	2	25	–
Азид свинца	3	20	–
Нитроглицерин	4	590	22
Нитроглицоль	–	620	22
Пироксилин	20	–	–
ТЭН	25	–	–
Гексоген	35	470	24
Тетрил	40	340	19
Тринитробензол	45	330	-
Тринитрофенол	–	350	16
Тротил	80	285	16
Аммонит №6	80	400	13
Аммонит №8	90	240	11
Дымный порох	90 – 110	–	–
Бездымный порох	60 – 90	–	–

Как правило, чувствительные к механическим воздействиям ВВ, так же не переносят огня. Горение не происходит стабильно и переходит во взрыв или детонацию. Для того чтобы получить заряд с приемлемыми характеристиками, подобные ВВ используются в виде смеси (гексоген с тротилом обладает меньшей чувствительностью к удару, чем гексоген, и большей мощностью, чем у тротила). В заряды из ВВ вводятся «легирующие добавки», которые называют флегматизаторами. Флегматизаторы снижают чувствительность вещества к взрыву. При добавлении флегматизатора, простреленный пулей боеприпас или ВВ, находящееся в снаряде при выстреле из орудия, не детонируют.

Термостойкость является также очень важным фактором при выборе ВВ. Тротил, приготовленный с нарушениями технологического режима, при некоторой температуре может «потечь» так называемым «тротиловым маслом», которое может служить причиной преждевременного взрыва. У некоторых веществ с увеличением температуры увеличивается чувствительность к механическому воздействию (гексоген не заливают, а заполняют полости под небольшим давлением – прессуют).

Химическая стойкость – предполагает устойчивость соединения во времени – взрывчатка не должна со временем разложиться, и, естественно, самопроизвольно взорваться. Так что найти вещество, отвечающее всем требованиям не просто. Боеприпасы, оставшиеся со времен войны и не потерявшие своих взрывных качеств – пример ВВ хорошего качества, отвечающего всем этим требованиям.

Химическая активность гремучей ртути, которая взаимодействует с металлами, разъедает их и образует гремучие соли (более чувствительные к механическим воздействиям, чем сама гремучая ртуть). Пикриновая кислота образует с металлами взрывчатые соли – пикраты.

Гигроскопичность – способность вбирать в себя воду (свойственна, например аммонитам) вследствие чего качество такого ВВ ухудшается, вещество теряет способность к детонации.

§ 4.3. Влияние различных факторов на взрывные характеристики веществ

На взрывные характеристики веществ влияют многие факторы и, прежде всего плотность, вещества.

В однородных мощных ВВ скорость детонации возрастает с повышением их плотности, рис. 10.

В смесевых ВВ на основе аммиачной селитры или слабых индивидуальных (динитротолуол) характер изменения скорости детонации с увеличением плотности иной. Увеличение плотности от насыпной до некоторого предела приводит к увеличению скорости детонации, но при дальнейшем повышении плотности скорость детонации начинает падать, взрывной процесс может совсем прекратиться. Увеличением диаметра зарядов при испытании на скорость детонации можно сместить точку перегиба кривых скоростей детонации в зависимости от плотности в сторону большей плотности.

Различие объясняется разными механизмами развития процесса детонации. В мощных индивидуальных ВВ фронт детонационной волны считается гомогенным; сильная ударная волна, распространяясь по заряду, сжимает впереди лежащие слои ВВ, вызывая их разогрев и химические превращения. Такой механизм возбуждения детонации называется гомогенным. Достаточный для возбуждения реакции разогрев слоя согласно расчетам может произойти при скоростях детонации 6000 – 8000 м/с. Гомогенный процесс соответственно характерен для ВВ обладающих высокой степенью однородности.

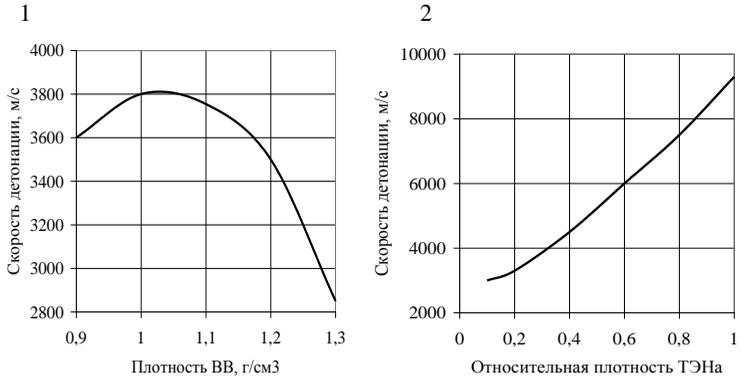


Рис. 10. Скорость детонации в смесях на основе аммиачной селитры (1) и в индивидуальных мощных ВВ (2) в зависимости от плотности вещества

При меньших скоростях детонации повышение температуры за счет сжатия плотного однородного слоя незначительно и не может само по себе явиться причиной возникновения химических превращений.

Возбуждение устойчивого процесса при меньших скоростях детонации более вероятно не по механизму гомогенного разогрева, а путем разогрева отдельных очагов в сечении заряда ВВ, в которых концентрируется энергия ударной волны. Такими локальными очагами могут являться пузырьки газа, нагревающиеся при сжатии до очень высокой температуры (ВВ на основе пен и эмульсий), а также различного рода включения, вызывающие неравномерность движения массы, внутреннее трение и вследствие этого сильный местный разогрев (подобные процессы хорошо известны для жидких и газообразных взрывчатых смесей).

Также следует отметить, что поскольку ВВ превращается в продукты взрыва не мгновенно, то в сжатых продуктах взрывчатого превращения в детонационной волне всегда имеются частички еще не прореагировавшего ВВ или компонентов, которые, догорая, на протяжении какого-то времени питают своей энергией ударную волну. Горение частичек, попадающих в волну разрежения, замедляется, и их энергия для ударной волны становится бесполезной, возникают потери химической энергии.

При инициировании детонации в цилиндрических зарядах посредством стандартного импульса, оказывается, что для каждого ВВ, в зависимости от условий упаковки, существует предельный диаметр заряда табл. 10. С уменьшением диаметра заряда ниже предельного,

увеличиваются потери в окружающую среду. Скорость детонации уменьшается и при величине диаметра, меньшего некоторого критического, не удастся получить процесса устойчивой детонации. Иницирующие ВВ, характеризующиеся высокой скоростью реакции, детонируют в зарядах диаметром более 0,01 – 0,1 мм. Для грубодисперсных промышленных ВВ (аммиачная селитра или игданит) критический диаметр может составить несколько десятков см. Критический диаметр является характеристикой, непосредственно определяющей детонационную способность ВВ и прямо пропорционален толщине зоны реакции.

Величина критического диаметра для каждого конкретного ВВ может варьироваться в широких пределах и зависит от бокового отвода газов, вида оболочки, в которую заключен заряд. Массивная оболочка уменьшает потери и способствует поддержанию детонационной волны.

Итак, выяснили, что для порошкообразных индивидуальных веществ (тротил, гексоген) критический диаметр детонации тем меньше, чем больше плотность ВВ. При детонации ВВ со значительным содержанием индивидуального бризантного ВВ (амматол 50/50) наблюдается “переходная” зависимость критического диаметра детонации, от плотности. Эффект объясняют так. Энергия превращения второго компонента – тротила или какого-либо другого мощного ВВ при достаточно большом содержании в составе смеси концентрируется настолько, что по мере дальнейшего уплотнения ВВ, в состоянии без поддержки энергией вторичных реакций обеспечивать детонацию.

На диаметр и скорость детонации влияют размеры ВВ. Для среднего размера зерен с увеличением размера частиц ВВ величина критического диаметра детонации возрастает. Так, для тротила при величине частиц 0,06 мм критический диаметр детонации равен 9 мм, а при величине частиц 0,5 мм он составляет 28 мм.

Содержание инертных и медленно реагирующих наполнителей за счет увеличения зоны реакции и рассеяние энергии инертными частицами. При смешивании ВВ с различными наполнителями можно также существенно понизить скорость детонации, однако ее зависимость от радиуса заряда изменится незначительно. Меньшая скорость детонации также объясняется затратой энергии на процесс разогревания и деформации (измельчения) инертных частиц.

Химический состав ВВ в большей мере, чем все другие факторы определяет скорость детонации, однако, но не выведено зависимости максимальной величины скорости детонации от химического состава ВВ и строения его молекулы. Наибольшей скоростью детонации отличаются нитросоединения и нитроэферы с максимальным количеством нитро ($-NO_2$) или нитратных ($-ONO_2$) групп, с небольшим

отрицательным, нулевым, или небольшим положительным кислородным балансом и с молекулярной массой не более 300. Отметим, что четкой зависимости между указанными параметрами не существует. Например, достаточно высокой скоростью детонации отличается нитрат гидразина $\text{H}_5\text{N}_2\text{NO}_3$ с молекулярной массой 95 (8,69 км/с), нитрогуанидин $\text{CH}_5\text{N}_3\text{NO}_2$ с молекулярной массой 105 (8,2 км/с).

На скорость детонации влияет характер связи нитрогрупп ($-\text{NO}_2$) с углеродом. Так, нитросоединения, в которых азот группы $-\text{NO}_2$ связан непосредственно с углеродом, имеют меньшую скорость детонации, а также и чувствительность к начальному импульсу, чем нитроэфир, у которых азот связан с углеродом через один из кислородов группы $-\text{ONO}_2$ ($-\text{O}-\text{NO}_2$) или нитроамины, имеющие связь $=\text{N}-\text{NO}_2$.

Динамиты в зарядах диаметром меньше некоторой критической величины способны детонировать с нормальной скоростью 6000 – 8000 м/с и меньшей скоростью, достигающей 2000 – 3000 м/с. Причины этого явления достаточно сложны. При инициировании ВВ величина скорости детонации зависит как от мощности инициирующего импульса, так и от размеров заряда и прочности его оболочки, табл. 3, 4. Детонация с малой скоростью возможна и в мощных индивидуальных ВВ, например, гексогене, тетриле и в индивидуальных ВВ средней мощности, например, тротиле, пикриновой кислоте при плотности менее или равной 1 г/см^3 . Детонация заряда со скоростью 2000 м/с возможна при диаметре заряда вещества 15 мм (гексоген) и 30 мм для тротила (размер частиц 1 – 1,6 мм). Детонация с малой скоростью возможна в ВВ пониженной мощности – смеси аммиачной селитры с кристаллическим взрывчатым веществом.

В 1946 – 1947 годах в Швеции проведены опыты с 35 % желатин-динамитом состава: 35 % смеси нитроглицерина с нитрогликолем (1:1), 5 % нитроклетчатки, 58 % нитрата аммония, 2 % древесной муки. В рассматриваемом ВВ детонация с малой скоростью (2000 м/с) возникает от капсуля детонатора №8. Если диаметр заряда превышает 32 мм, наблюдают переход детонации с малой скоростью к нормальной скорости 5400 м/с. Применяя промежуточный детонатор (1 г ТЭНа), инициируют детонацию с нормальной скоростью. Минимальный диаметр заряда, в котором возможно стационарное распространение детонации (критический диаметр), меньше для малой скорости детонации, чем для большой. Переходы от детонации с нормальной скоростью к малой скоростью невозможны. Переходы от малой к нормальной скорости возможны. Для такого перехода необходимо, чтобы в пределах диаметра заряда, снабженного отрезком прочной оболочки, длина была равна диаметру заряда.

При добавлении в заряд, критического для малой скорости детонации, инертного порошка наблюдается постоянное повышение скорости детонации от малой до нормальной скорости. Важной характеристикой детонации с малой скоростью является существование некоторого предельного диаметра заряда ВВ. В зарядах диаметром выше предельного может стационарно распространяться детонация только с большой скоростью. Бризантное действие продуктов взрыва динамита (35 %) при детонации с малой скоростью не значительно. Импульсы взрыва, измеренные на баллистическом маятнике при детонации динамита с малой и нормальной скоростью, отличаются лишь в малой степени. Импульс взрыва при детонации с нормальной скоростью все же несколько больше. При этом фугасное действие взрыва при детонации ВВ с малой скоростью будет в значительной мере приближаться к фугасному действию ВВ детонирующих с нормальной скоростью.

Величина частиц ВВ оказывает влияние на скорость детонации. Форма зерен и характер распределения их по размерам влияют на скорость детонации порошков даже в том случае, когда размеры заряда достаточно велики и скорость детонации не должна бы зависеть от диаметра. Данное утверждение подтверждается следующим экспериментом. Берут два заряда одинаковой средней плотности. Один заряд состоит из пучка трубок, изготовленных из мощного ВВ (ТЭНа), другой из мелкодисперсного порошка ТЭНа той же средней плотности, как и трубчатый заряд. Детонация в трубчатом заряде распространяется со средней скоростью (8,6 км/с), более высокой, чем в сплошном (литом) заряде ТЭНа (7,9 км/с). В заряде прессованного порошкообразного вещества той же средней плотности, скорость детонации (7,0 км/с) значительно меньше, чем в сплошном. При одинаковой средней плотности всех зарядов значительное различие в скоростях детонации можно объяснить только различием форм и размеров частиц (порошка, кристаллов) ВВ (табл. 10, 11).

Мощность взрыва жидких ВВ всегда в большей степени зависят от силы инициатора и вида оболочки, чем для обычных твердых ВВ.

Взрывчатые вещества могут представлять собой индивидуальные химические соединения (тротил, тринитробензол), но чаще всего применяются смеси различных веществ. Это позволяет достигнуть требуемых эксплуатационных характеристик; технологичность, безопасность изготовления и хранения, экономическая целесообразность применения. Так, наиболее часто используемым ВВ в боеприпасах является не чистый тротил, а его смеси с аммиачной селитрой (амматолы). В качестве компонентов смесевых ВВ, могут использоваться как взрывчатые, так и невзрывчатые соединения.

Большое распространение получили смесевые ВВ, которые в качестве окислителя обычно содержат соли, способные при разложении выделять кислород (нитраты, реже – перхлораты). В качестве горючего применяют вещества – органические соединения (продукты переработки нефти, отходы целлюлозной и зерновой промышленности, мелкодисперсные порошки металлов) или индивидуальные ВВ, выделяющие при разложении горючие газы CO, CH₄, H₂ и сажу (тротил, динитронафталин).

Таблица 10

Критический диаметр детонации в различных условиях при плотности вещества 1,0 г/см³ и размерах частиц 0,1 – 0,2 мм

ВВ	Критический диаметр детонации, мм	
	Стеклоянная оболочка	Бумажная оболочка
Азид свинца	0,01 – 0,02	–
ТЭН	1,0 – 1,5	–
Гексоген	1,0-1,5	4
Тетрил	–	7
Трогил	8 – 10	11
Аммонит № 6	10 – 12	12

Введение неорганических окислителей позволяет уменьшить стоимость ВВ и, в большинстве случаев, повысить фугасное действие (бризантность при этом уменьшается, так как понижается скорость детонации). Состав таких смесей обычно подбирается таким образом, чтобы получить кислородный баланс близкий к нулю, особенно это касается ВВ промышленного назначения.

Смеси веществ (динамоны, аммониты) обычно имеют некоторые недостатки. При отсутствии в смеси (или малого содержания) индивидуального ВВ, такие вещества теряют способность детонировать при сильном уплотнении (выше 1,4 г/см³). Это происходит из-за того, что в смесевых ВВ, например в аммонитах, превращение компонентов протекает не с одинаковой скоростью. Более активные компоненты могут превращаться в газообразные продукты быстрее других. На скорость химического превращения отдельных компонентов влияет давление, поэтому при изменении плотности вещества химическое превращение компонентов и взаимодействие продуктов их превращения смещаются во времени. Происходит рост химических потерь и снижение параметров детонационной волны.

При сильном уплотнении аммиачная селитра может вести себя в детонационной волне как инертное вещество и, поглощая энергию, сделать смесь неспособной к детонации.

Критический диаметр детонации различных ВВ

ВВ	Критический диаметр, мм
ТЭН прессованный	2,0 – 3,2
ТЭН (1,0 г/см ³)	0,7 – 0,86
Нитроглицерин при t = 20 °С	2,5
Нитроглицерин при t = 80 °С	1,0
Гексоген	2,5 – 4,4
Тетрил	5,0 – 7,0
Пикриновая кислота	7,0 – 9,0
Тротил (прессованный)	10,0 – 12,0
Тротил (литой)	31 – 33
Тротил при t = 260 °С	6,0
Тротил при плавлении	50 – 60
Перхлорат аммония	25 – 30
Смесь аммиачной селитры с торфом 0,9 г/см ³	10 – 12
Смесь аммиачной селитры с торфом 0,7 г/см ³	35,0
Аммониты	15 – 30
Октоген	4,0
Азид свинца	<10 ⁻²

Порошкообразные вещества на основе аммиачной селитры обладают высокой гигроскопичностью, склонны к слеживанию. В результате при увлажнении на 1 % понижается способность к детонации. Для улучшения детонационной способности в эти смеси вводят сенсibilизаторы – бризантные ВВ: ТЭН, гексоген. Применяют различные методы по уменьшению плотности вещества – более тонкое измельчение компонентов и обеспечение лучшего контакта между горючим и окислителем.

Если горючим служат металлические порошки (алюминий), то окислителем могут быть не только вещества с активным кислородом, но и соединения со связанным кислородом, в этих условиях способные вступать в экзотермическую реакцию с металлом. Алюминий окисляется до Al_2O_3 , водород восстанавливается, а CO_2 переходит в CO . Поэтому на практике применяют смеси индивидуальных ВВ с металлами.

Взрывное разложение ВВ, содержащих невзрывчатые компоненты протекает в 2 стадии: сначала детонирует основное ВВ, затем с

продуктами взрыва реагирует металлический наполнитель, увеличивая энергию взрыва и следовательно повышая фугасное действие.

Из смесевых ВВ в боеприпасах нашли применение удобные в изготовлении и использовании литьевые смеси и сплавы на основе тротила (содержание 30 %) с веществами (аммиачная селитра, гексоген, ТЭН, динитронафталин) Из таких ВВ делают отливки нужной формы. При взрыве смесей из индивидуальных ВВ, каждый из компонентов разлагается независимо с выделением тепла.

Мощные бризантные ВВ часто используются с добавкой флегматизатора в количестве 4 – 8 %. Флегматизаторы – вещества, вводимые для снижения чувствительности ВВ, увеличения водостойкости, улучшения прессуемости и пластичности; для этих целей применяют парафин, церезин, вазелин, воск и различные полимеры.

Для проведения взрывных работ применяют смесевые ВВ на основе жидкого кислорода (оксиликвиты), жидких и загущенных нитроэфиров и нитропарафинов (динамиты, сольвениты), солей гидразина (астралиты).

Особая группа промышленных ВВ – предохранительные (антигрязунтные), предназначенные для проведения взрывных работ в шахтах, опасных по газу и пыли. Подобные вещества, по составу сходные с аммонитами, содержат в своем составе пламегасители – хлориды натрия и калия в количестве 12–70 % (как правило, 20 – 25 %). Пламегаситель, поглощает часть тепла и препятствует воспламенению метано-воздушной смеси или угольной пыли. Пламегаситель либо вводят в смесь заранее в виде порошка, либо он образуется при взрыве в активном мелкодисперсном состоянии по реакции между нитратом калия и хлоридом аммония. Теплота взрыва предохранительных ВВ 2,1 – 3,8 МДж/кг, скорость детонации достигает 4,5 км/с.

§ 4.4. Кислородный баланс

Важнейшими характеристиками взрывчатых веществ и реакций их взрывчатого превращения являются величина кислородного баланса (*КБ*), а также величина теплового эффекта реакции взрыва. Только на основе умения оценить эти и другие характеристики (химический состав, масса и плотность заряда, геометрия его закладки) возможно оптимальное использование энергии взрыва в промышленных целях.

Кислородным балансом называется выраженное в процентах отношение массы свободного кислорода, остающегося после окисления всего углерода, содержащегося в ВВ, в углекислый газ CO_2 , всего

водорода в H_2O , всех металлов в высшие оксиды к массе взятого ВВ. Азот должен выделяться в виде N_2 .

Функциональной зависимости между кислородным балансом и взрывчатыми свойствами нет, (табл. 12), но расчет кислородного баланса важен для правильной компоновки ВВ.

Вещества с положительным кислородным балансом (селитра, нитроглицерин, окислители) необходимо смешивать с соединениями, имеющими отрицательный кислородный баланс. В качестве таких веществ используют химические соединения, в которых не содержится кислорода. При отрицательном кислородном балансе в результате взрыва могут образоваться ядовитые газы (СО), сажа (С), а при положительном – оксиды азота. Поэтому в промышленности стремятся использовать ВВ такого состава, чтобы их кислородный баланс приближался к нулю. Кислород ВВ расходуется таким образом, что в первую очередь он идёт на окисление металлов, водорода, серы в диоксид, углерода первоначально в оксид, далее в диоксид. Кислородный баланс индивидуальных взрывчатых веществ можно вычислить по их химическим формулам.

Таблица 12

Характеристики взрывчатых веществ. Удельный вес заряда 1600 кг/м³

Взрывчатые вещества	КБ, %	ΔН мДж/кг (ккал/кг)	V, м ³ /кг, (л/кг)	Скорость детонации, км/сек
Тротил	-74,0	4,2 (1000)	0,75 (750)	7,0
Тетрил	-47,4	4,6 (1100)	0,74 (740)	7,6
Гексоген	-21,6	5,4 (1300)	0,89 (890)	8,1
ТЭН	-10,1	5,9 (1400)	0,79 (790)	7,8
Нитроглицерин	+3,5	6,3 (1500)	0,69 (690)	7,7
Амонит № 6 ³	0	4,2 (1000)	0,89 (890)	5 ¹
Нитрат аммония	+20,0	1,6 (380)	0,98 (980)	~1,5 ¹
Азид свинца	-	1,7 (400)	0,23 (230)	5,3 ²
Баллиститный порох ⁴	-45	3,56 (860)	0,97 (970)	7,0

¹ Плотность заряда 1000 кг/м³. ² Плотность заряда 4100 кг/м³. ³ 79 % нитрата аммония, 21 % тротила. ⁴ 28 % нитроглицерина, 57 % нитроцеллюлозы (коллоксилина), 11 % динитротолуола, 3 % централита, 1 % вазелина.

Если ВВ содержит атомы кислорода, водорода и азота и его химический состав изображается формулой $C_aH_bN_cO_d$, то его кислородный баланс вычисляют по формуле:

$$KB = \frac{[d - (2a + 0,5b)]}{(12a + b + 14c + 16d)} 16 \cdot 100\%,$$

здесь a – число атомов углерода, b – число атомов водорода, d – число атомов кислорода в молекуле ВВ, знаменатель – это масса моля ВВ, г/моль.

Для смесевых ВВ вычисление KB производится по процентному содержанию компонентов смеси и по ее условной химической формуле, или по величине кислородного баланса каждого компонента, приводимого в справочниках. В том случае, если кроме атомов водорода, кислорода, углерода и азота в состав ВВ входит алюминий и его химический состав выражается условной формулой $C_aH_bN_cO_dAl_l$, кислородный баланс ВВ вычисляют по формуле:

$$KB = \frac{[d - (2a + 0,5b + 1,5l)]}{(12a + b + 14c + 16d + 27l)} 16 \cdot 100\%$$

Здесь l – число атомов алюминия в условной формуле ВВ. Кислородный баланс смесевых ВВ на практике чаще вычисляют, относя к одному килограмму смеси. В этом случае расчетная формула имеет вид:

$$KB = \frac{[d - (2a + 0,5b + 1,5l)]}{1000} 16 \cdot 100\%$$

Пример 1. Вычислить кислородный баланс нитроглицерина $C_3H_5(ONO_2)_3$.

Решение. В молекуле нитроглицерина число атомов: кислорода $d = 9$, углерода $a = 3$, азота $c = 3$ и водорода $b = 5$. Подставляя в формулу эти данные, проведем расчет кислородного баланса нитроглицерина:

$$KB = \frac{[d - (2a + 0,5b)]}{(12a + b + 14c + 16d)} 16 \cdot 100\%,$$

$$KB = \frac{[9 - (2 \cdot 3 + 0,5 \cdot 5)]}{(12 \cdot 3 + 5 + 14 \cdot 3 + 16 \cdot 9)} 16 \cdot 100 = 3,52\%.$$

Нитроглицерин обладает положительным кислородным балансом, поэтому его применяют с компонентами, имеющими отрицательный кислородный баланс.

Пример 2. Вычислить кислородный баланс тринитротолуола (тротила) $C_7H_5(NO_2)_3$.

Решение. В молекуле тринитротолуола число атомов: кислорода $d = 6$, углерода $a = 7$, азота $c = 3$ и водорода $b = 5$. Подставляя эти данные в формулу, проведем расчет кислородного баланса:

$$KB = \frac{[d - (2a + 0,5b)]}{(12a + b + 14c + 16d)} 16 \cdot 100\%,$$

$$KB = \frac{[6 - (2 \cdot 7 + 0,5 \cdot 5)]}{(12 \cdot 7 + 5 + 14 \cdot 3 + 16 \cdot 6)} 16 \cdot 100 = -74\%.$$

Как следует из этого расчета, тринитротолуол имеет отрицательный кислородный баланс.

Пример 3. Вычислить кислородный баланс нитрата аммония (аммиачной селитры) NH_4NO_3 .

Решение. В молекуле NH_4NO_3 число атомов: кислорода $d = 3$, углерода $a = 0$, азота $c = 2$ и водорода $b = 4$. Используя формулу для расчета, получим:

$$KB = \frac{[d - (2a + 0,5b)]}{(12a + b + 14c + 16d)} 16 \cdot 100 \%,$$

$$KB = \frac{[3 - (0 + 0,5 \cdot 4)]}{(4 + 14 \cdot 2 + 16 \cdot 3)} 16 \cdot 100 = 20 \ %.$$

Аммиачная селитра имеет положительный кислородный баланс.

Пример 4. Вычислить кислородный баланс аммонала. Аммонал состоит из аммиачной селитры (80 %), тротила $C_7H_5(NO_2)_3$ (15 %) и алюминия (5 %). Расчет выполнить для массы ВВ, равной 1 кг.

Решение. Первый способ – по условной химической формуле смеси. В 1000 г ВВ заданного состава содержится 800 г NH_4NO_3 (масса одного моля $M = 80$), 150 г тротила ($M = 227$) и 50 г алюминия. Число молей этих компонентов в 1 кг их смеси заданного состава составляет: аммиачной селитры $800 / 80 = 10$ моль, тротила $150 / 227 = 0,66$ моль, алюминия $50 / 27 = 1,85$ моль, или в ней содержится $10NH_4NO_3 + 0,66C_7H_5(NO_2)_3 + 1,85Al$.

Для вывода условной химической формулы, которая должна иметь общий вид $C_aH_bN_cO_dAl_f$, вычисляем число молей:

атомов углерода $a = 0,66 \times 7 = 4,62$;

атомов водорода $b = 10 \times 4 + 0,66 \times 5 = 43,3$;

атомов азота $c = 10 \times 2 + 0,66 \times 3 = 21,98$;

атомов кислорода $d = 10 \times 3 + 0,66 \times 6 = 33,96$;

атомов алюминия $l = 1,85$.

Условная химическая формула вещества имеет вид $C_{4,62}H_{43,3}N_{21,28}O_{33,96}Al_{1,85}$, а кислородный баланс ВВ равен:

$$KB = \frac{[d - (2a + 0,5b + 1,5l)]}{1000} 16 \cdot 100\%,$$

$$KB = \frac{[33,96 - (2 \cdot 4,62 + 0,5 \cdot 43,3 + 1,5 \cdot 1,85)]}{1000} 16 \cdot 100 = 0,47\%.$$

Второй способ решения этой задачи – по величине кислородного баланса и доле массы (w_i) каждого компонента смесового ВВ. Формула для расчета кислородного баланса в этом случае имеет вид:

$$KB = KB_1 \times w_1 + KB_2 \times w_2 + \dots + KB_n \times w_n.$$

Кислородный баланс NH_4NO_3 равен $+20\%$, для тротила $KB = -74\%$, для алюминия $KB = - (3 \times 16) / (2 \times 27) = -88,9\%$. Для смеси заданного состава $KB = 0,8 \times 20 + 0,15 \times (-74) + 0,05 \times (-88,9) = 0,47\%$.

Пример 5. Какое количество тротила ($KB = -74\%$) следует добавить к 1 кг нитрата аммония ($KB = 20\%$), чтобы кислородный баланс смеси был равен нулю?

Решение. Обозначив искомую массу тротила за x , используя уравнение для баланса, получим расчетную формулу при условии равенства $KB = 0$:

$$\frac{-74x}{1000 + x} + 20 \frac{1000}{1000 + x} = 0.$$

Решая уравнение, определим $x = 270,3$ г.

§ 4.5. Теплоты химических реакций

Расчет теплового эффекта реакций взрыва производят на основе первого начала (закона) термодинамики и закона Гесса. Согласно первому началу термодинамики вся теплота, сообщенная системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы, а также на совершение работы системой:

$$\delta Q = dU + \delta A,$$

где U – внутренняя энергия; A – работа.

Для случая изобарного процесса (при постоянстве давления $P = \text{const}$) это уравнение, определяющее тепловой эффект реакции взрыва Q_p , примет вид: $dQ_p = dU + PdV = d(U + PV)$ или $dQ_p = dH$, где величина $H = U + PV$ называется энтальпией. Энтальпия является функцией состояния системы и определяется ее параметрами. В случае изохорного процесса (при постоянстве объема $V = \text{const}$) тепловой эффект реакции взрыва равен:

$$Q = \Delta U - \sum_i^n \Delta n_i RT,$$

где Δn – разность стехиометрических коэффициентов в газовых компонентах в уравнении реакции взрыва; $R = 8,31$ Дж / (моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

Для реакций, протекающих в изотермических условиях (при постоянстве температуры $T = \text{const}$), тепловой эффект вычисляют в соответствии с законом Гесса:

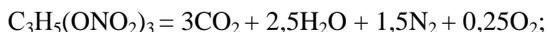
$$\Delta H = \sum_i n_i \Delta H_i - \sum_j n_j \Delta H_j,$$

где ΔH – стандартные энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ (i, j). Эти величины берут из справочников физико-химических величин; n – стехиометрические коэффициенты в реакции.

В настоящее время кроме термодинамической системы знаков существует термохимическая система знаков теплоты и работы. Согласно последней тепловой эффект Q противоположен по знаку изменению энтальпий реакции. Таким образом, если величина изменения энтальпий реакции отрицательна, то реакция протекает с тепловыделением (+ Q), и, наоборот, в случае, когда величина изменения энтальпий реакции положительна, то реакция протекает с теплопоглощением (- Q).

Пример 1. Рассчитать тепловой эффект реакции взрывчатого превращения 1 кг нитроглицерина.

Решение. Запишем формальную схему процесса и воспользуемся следствием из закона Гесса. Предположим, что распад нитроглицерина происходит с образованием азота, кислорода, углекислого газа и воды:



$$\Delta H = \sum_i n_i \Delta H_i - \sum_j n_j \Delta H_j.$$

$$\Delta H_{298}^0 = -393,5 \cdot 3 - 241,8 \cdot 2,5 + 0 \cdot 1,5 + 0 \cdot 0,25 - (-364,8 \cdot 1) =$$

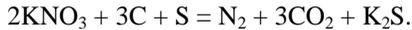
$$= -1420,2 \text{ кДж/моль.}$$

Здесь $-393,5$; $-241,8$; $-364,8$ соответственно теплоты образования CO_2 , H_2O , $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$, кДж/моль. В 1 кг ВВ состава $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$ содержится следующее количество моль вещества – 4,41. Теплота взрыва равна:

$$Q = -(-1420,2) \text{ кДж/моль} \cdot 4,41 \text{ моль/кг} = 6263,1 \text{ кДж/кг.}$$

Пример 2. Рассчитать теплоту, выделяемую при сгорании 1 кг черного пороха в стандартных условиях.

Решение. Взрывное разложение классического черного пороха происходит в соответствии с формальной схемой:



Проведем расчет энтальпии процесса, воспользовавшись следствием из закона Гесса:

$$\Delta H_{298}^0 = -393,5 \cdot 3 - 428,4 + 493,2 \cdot 2 = -622,5 \text{ кДж.}$$

Здесь $-393,5$; $-428,4$; $-493,2$ энтальпии образования соответственно CO_2 , K_2S , KNO_3 , кДж/моль.

Условная молярная масса пороха равна 270,2 г/моль, поэтому в 1 кг содержится $1000/270,2 = 3,7$ моль пороха. При сгорании 1 кг черного пороха выделяется теплоты $Q = -\Delta H_{298}^0 = 622,5 \cdot 3,7 = 2303,25 \text{ кДж.}$

§ 4.6. Кумулятивные заряды

В 30 – 40-х годах 20 века ученые стали изучать особую форму направленного взрыва, возникающую под действием кумуляции. До Великой Отечественной войны это явление рассматривали как необычное и его практическое значение недооценивали. Во время Великой Отечественной войны ученые обратились к этому явлению, когда стали создавать особые кумулятивные снаряды, бомбы для борьбы с танками. Эти средства с легкостью пронизывали самую прочную броню танка кумулятивной струей, возникающей при взрыве. Эффективность применения кумулятивного заряда необычно велика:

энергия взрывных газов концентрируется в тонкой кумулятивной струе, которая может иметь скорость, превышающую не только первую космическую скорость, равную 8 км/с, но и вторую – 11,2 км/с. При взрыве газы движутся из места, где их давление больше, туда, где давление меньше. Энергия, выделенная при взрыве, быстро рассеивается, а температура взрывных газов постепенно приближается к температуре окружающей среды. Направленное действие взрыва в целом не изменяет этой закономерности.

С помощью направленного действия взрыва создается более высокое давление, более высокая температура и более высокая скорость движения взрывных газов. Для получения такого результата необходимо применить заряд с выемкой той или иной формы. При взрыве взрывные газы устремляются в основном перпендикулярно к поверхности выемки, к ее центральной оси. Сходящиеся струи газов соударяются друг с другом и образуют очень мощный газовый поток, направленный вдоль оси выемки. Этот поток называется кумулятивной струей, выемка в заряде, вызывающая формирование такой струи, называется кумулятивной выемкой, а все явление – кумуляцией, т.е. собиранием энергии взрыва, повышением ее концентрации.

На рис. 11 показан процесс образования кумулятивной струи при взрыве детонатора с вогнутой торцевой частью – кумулятивной выемкой. Через 6 мкс после начала фотографической съемки на том участке, где кончается детонирующий шнур, наблюдается вздутие; через 8 мкс становятся заметны еще два вздутия (выше первого), которые вызваны взрывом инициирующего заряда азида свинца и началом детонации основного заряда тетрила. Через 10 мкс детонация основного заряда заканчивается, и на следующем кадре (15 мкс) видно разрушение гильзы и разлет осколков в радиальном направлении.

Через 15 мкс после подрыва отчетливо видна металлическая струя, выбрасываемая из углубления торца капсюля. При взрыве капсюля с вогнутым дном с торца гильзы формируется струя металла гильзы – следствие кумулятивного эффекта. Скорость порядка 3300 м/с, при взрыве капсюля с плоским торцом скорость разлета осколков по оси составляет около 3000 м/с. Радиальная скорость разлета осколков и в том и в другом случае составляет 2600 м/с.

Газовая кумулятивная струя имеет очень высокую плотность. Скорость ее движения заметно выше скорости расширения взрывных газов. Газовая кумулятивная струя, едва успев образоваться, немедленно после этого быстро расширяется. Ее плотность, давление и скорость быстро снижаются. Поэтому кумуляция взрывных газов может считаться наиболее ярким и сильным проявлением повышенной концентрации энергии направленного взрыва.

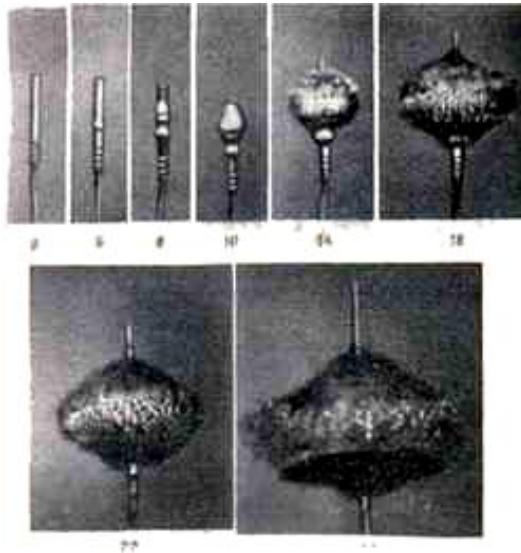


Рис. 11. Взрыв детонатора с вогнутой торцевой частью
Инициирование детонирующим шнуром. Цифры под кадрами показывают время в микросекундах после замыкания цепи подрыва (2, 6, 9, 15, 16, 38, 77, 96 мкс)

Явление кумуляции можно усилить и сделать более устойчивым, если осуществить кумулятивную струю не из взрывных газов, а из металла. Это осуществляется лучше всего при наличии в заряде конической кумулятивной выемки. Выемка снабжается металлической облицовкой, плотно прилегающей к поверхности взрывчатого вещества. Если облицовка изготовлена из стали, то ее толщина должна составлять примерно $1/30 - 1/60$ часть диаметра отверстия кумулятивной выемки

При взрыве металл облицовки с такой силой сжимается под действием взрывных газов, что внутри металла возникают давления, измеряемые миллионами атмосфер. Металл при таких условиях начинает течь подобно жидкости, потому что давление существенно превосходит временное сопротивление любого самого прочного металла. В результате этого из сжимающейся массы металла выплескивается по оси выемки тонкая струя металла, движущаяся необычайно быстро.

Расчеты, выполненные на основе гидродинамической теории кумуляции, приводят к следующим формулам. Скорость кумулятивной струи u равна:

$$u = u_0 (1/\sin\alpha - 1/\operatorname{tg}\alpha),$$

где α – угол между образующими конической кумулятивной выемки и ее осью; u_0 – скорость, сообщаемая взрывными газами металлу облицовки кумулятивной выемки. Величину u_0 можно определить следующим способом. Обозначим толщину облицовки d и плотность металла облицовки ρ . Примыкающее к облицовке взрывчатое вещество имеет среднюю толщину d_1 и плотность ρ_1 . Снаружи кумулятивный заряд имеет оболочку из того же материала и той же толщины, что и кумулятивная выемка. При таких условиях на основании расчета можно принять, что скорость оболочки кумулятивной выемки равна:

$$u_0 = 2 (Ug)^{0,5} \cdot 1 / (1 + 2pd / d_1 \rho_1)^{0,5}.$$

Предположим, заряд взрывчатого вещества – тротил, а облицовка стальная, то $2 (Ug)^{0,5} = 4000$ м/с. Допустим, что отношение плотностей веществ равно 5, отношение толщины облицовки к толщине ВВ равно 0,1. Проведем расчет скорости: $u_0 = 2300$ м/с.

Если считать, что угол кумулятивной выемки составляет 15° , $\sin\alpha = 0,26$; $\operatorname{tg}\alpha = 0,27$. Тогда, согласно формуле, приведенной выше, скорость кумулятивной струи $u = 17\,600$ м/с = 17,6 км/с.

Делая выемки с очень малыми углами, выпуская кумулятивную струю в стеклянную трубку, в которой нет воздуха, можно достигнуть скорости струи до 100 км/с.

Если кумулятивная струя движется в воздухе сравнительно недолго, то она интенсивно разрушается и сгорает в воздухе подобно тому, как это происходит с метеоритами. Устойчивые струи в воздухе наблюдают при скорости газов в пределах 5 – 10 км/с.

Кумулятивная струя, ударяясь о преграду, производит на нее чрезвычайно большое давление P :

$$P = 0,25\rho u^2$$

Формула получена на основе гидродинамической теории, при которой кумулятивная струя уподобляется струе жидкости, а преграда – слою жидкости.

Предположим, что преграда стальная. Тогда $\rho = 780$ М/м³. Здесь 780 – техническая масса (единица технической массы равна 9,8 кг). При скорости 10000 м/с давление составит около 2000000 кг/см².

При давлении в миллион килограммов на квадратный сантиметр металл становится подвижным, как жидкость, и кумулятивная струя

пробивает в нем отверстие, диаметр которого примерно в 10 раз больше диаметра кумулятивной струи.

Толщина пробиваемого слоя в соответствии с гидродинамической теорией (формула Лаврентьева-Тейлора) равна:

$$B = L(p_1/p_2),$$

где p_1/p_2 отношение плотность материала струи к плотности преграды.

Длина кумулятивной струи L должна теоретически равняться длине образующей кумулятивной выемки. Фактически она оказывается значительно больше. Это обусловлено тем обстоятельством, что при полете кумулятивной струи ее головная часть имеет более значительную скорость, чем ее хвостовая. Поэтому струя в полете растягивается и ее пробивная способность растет.

Обычно кумулятивная струя достигает наиболее значительной пробивной силы на расстоянии от заряда, равном примерно двум диаметрам отверстия кумулятивной выемки. При этом струя способна пробить стальную броню, в 3 раза и более превосходящую по толщине диаметр отверстия кумулятивной выемки. На более значительных расстояниях от заряда струя начинает разрушаться и быстро теряет свою пробивную силу.

Если выемка имеет небольшую глубину, то при взрыве образуется короткая кумулятивная струя, движущаяся сравнительно медленно. Она пробивает небольшие по толщине преграды. Разрушение струи в полете протекает значительно медленнее и струя сохраняет пробивное действие на расстояниях, в сотни раз превышающих диаметр кумулятивной выемки.

Примером таких зарядов с неглубокими кумулятивными выемками являются химические детонаторы, электрические детонаторы в металлических оболочках с углублением в торцевой части. При взрыве указанных детонаторов возникают небольшие кумулятивные струи, имеющие форму кусочков металла размером 1 – 2 мм. Если оболочка детонатора медная, то возникающая при его взрыве кумулятивная струя сохраняет сильное пробивное действие на расстоянии до 5 м. В гражданской взрывной технике кумулятивные заряды применяются сравнительно редко. Их мощное пробивное действие не нашло широкого применения.

Несомненно, что кумулятивные заряды могут быть полезными в ряде случаев. При помощи кумулятивных зарядов, взрывааемых последовательно на поверхности, можно пробивать шпур в самых прочных скальных породах. При этом нужно после каждого взрыва расчищать образующийся шпур от мелкодробленой породы, чтобы

следующий взрыв действовал глубже на не разрушенную скалу. При помощи кумулятивных зарядов можно также пробивать отверстия в стальных и железобетонных плитах и дробить крупные камни из твердых горных пород.

Установлено, что в космических явлениях также наблюдаются своеобразные проявления кумуляции. В космическом пространстве наблюдают скопления звезд, называемые галактиками. Некоторые из этих галактик испускают мощные радиоволны. Их называют радиогалактиками. Ближайшей к нам радиогалактикой является галактика, обозначенная астрономами М82. Из нее выброшен ряд водородных струй (предположительно 1,5 миллиона лет тому назад). Головные части этих струй имеют скорость, доходящую до 3000 км/с. Похожие струи наблюдают в других радиогалактиках (М87, ЗС48, ЗС273, ЗС275, НГК4651). У последней галактики НГК4651 наблюдают две струи, направленные в противоположные стороны и имеющие длину около 50000 световых лет.

Не выполняя подробный анализ этих явлений, можно отметить, что выбросы направленных газовых струй в дальнем космосе можно также рассматривать как проявление закономерностей кумулятивного взрыва.

Среди различных практических приложений кумулятивного взрыва в технике особое значение приобрел способ сварки металлов и других материалов при помощи кумуляции. Сварка методом кумулятивного взрыва осуществляется следующим способом (наиболее распространена кумулятивная сварка, имеющая целью получать двухслойный материал, например, листы, состоящие из двух слоев различных металлов – обычной и нержавеющей стали, алюминия и меди, серебра и бронзы). Чтобы обеспечить сварку двух листов различных металлов, один из листов кладут горизонтально на прочное плоское основание. Второй лист подвешивают над ним с небольшим наклоном и поверх этого второго листа помещают небольшой слой мощного взрывчатого вещества. При взрыве заряда возникают давления, превосходящие предел текучести металла.

В результате взрыва поверхностные слои соударяющихся материалов превращаются в тонкую кумулятивную струю и выбрасываются по направлению биссектрисы угла, образуемого соударяющимися слоями. Различные дефекты и загрязнения, находящиеся на поверхности свариваемых материалов, удаляются, а слои различного состава сжимаются высокими давлениями по вновь возникающей, совершенно чистой и свободной от дефектов поверхности. Опыт показывает, что таким путем могут быть соединены быстро и надежно такие вещества, которые не поддаются другим способам сварки или спайки.

При сварке взрывом кумулятивная струя уносит поверхностный слой свариваемого материала. Толщина этого слоя невелика и может регулироваться подбором угла, под которым соударяются свариваемые листы материала. Если происходит сварка одинаковых по плотности материалов, то толщина уносимого слоя составляет следующую долю d от полной толщины свариваемых листов в зависимости от угла.

Таким образом, в кумулятивную струю уходит очень небольшая доля материала, но этого практически вполне достаточно для освобождения свариваемых поверхностей от дефектов и загрязнений.

Другим примером эффективного применения кумуляции можно считать детонирующий шнур нового типа, созданный в Швеции. Основная его особенность состоит в том, что этот шнур представляет собой полую пластмассовую трубку, внутренние стенки которой покрыты тонким слоем чувствительного взрывчатого вещества. Как правило, незначительная масса взрывчатого вещества недостаточна, чтобы передавать устойчивую волну детонации. Из продуктов взрыва возникает высокотемпературная кумулятивная струя, которая инициирует взрывчатое вещество и передает дальше волну детонации. Выделяемая общая энергия взрыва незначительна, стенки трубки не разрушаются, разрушающее действие не передается в окружающую среду.

Трубчатый детонирующий шнур существенно отличается от обычных шнуров, представляющих удлиненные заряды, способные при своей детонации производить вокруг себя значительные разрушения, помимо основной своей задачи – передать детонационный импульс в заданную точку.

§ 4.7. Расчет избыточного давления при взрыве в воздушной среде

Каким бы мощным не был взрыв в той или иной среде (воздух, вода, горная порода), взрывные газы в целом не могут распространиться от места взрыва дальше определенной границы. В атмосферном воздухе нормальной плотности взрывные газы проходят путь, в среднем только в 12 раз превышающий радиус заряда. Отдельные газовые струи прорываются в 3 – 4 раза дальше, но и их путь сильно ограничен. Разрушающее действие взрыва, а тем более сильный звук взрыва передаются на большее расстояние. Еще дальше передается повышение давления воздуха и так плавно, что его не слышит ухо человека, но отлично воспринимают простейшие приборы. Известно, например, что при взрыве огромного метеорита над районом Подкаменной Тунгуски в 1908 г. волна повышенного давления воздуха

трижды обогнула земной шар. Повышение давления было довольно значительным и достигало до 1 кгс/м^2 .

Для понимания механизма передачи энергии взрыва на большие расстояния, надо остановиться на понятии воздушных ударных волн. Действие взрывных газов в атмосфере ограничено тем, что сопротивление воздуха тормозит расширяющиеся газы, а в случае направленных газовых струй, газовые струи расширяются и сливаются друг с другом. На некотором расстоянии от заряда облако расширяющихся взрывных газов приобретает правильную шарообразную форму (точнее, остаются отступления от этой формы за счет того, что расширяющиеся газы смешиваются с окружающим воздухом – турбулентное перемешивание).

Если взрывные газы содержат в себе достаточное количество таких веществ, которое не окислилось (т.е. не соединилось с кислородом) в процессе детонации, то перемешивание с воздухом вызывает интенсивное догорание взрывных газов. Появляется яркое пламя, энергия взрывных газов возрастает. Подобное явление характерно для взрыва тротильных зарядов в воздухе. Оно дает увеличение энергии взрыва до 10-20 %. Удельная энергия тротила при взрыве в атмосфере больше энергии, выделяемой тротилом при взрыве в грунте. Однако энергия, получаемая дополнительно, не успевает передаться передней части ударной волны и идет главным образом на дополнительное нагревание взрывных газов. В некоторых случаях при взрыве в воде возможны также и сложные химические реакции.

Чтобы охарактеризовать зону, где действуют взрывные газы и происходит их направленное расширение, нужна условная мера длины, позволяющая свести к единой системе взрывы любого масштаба.

Допустим, что взрывчатое вещество представлено в виде шара. Радиус шара R для тротила и многих других взрывчатых веществ средней мощности можно приближенно рассчитать по уравнению:

$$R = 0,05 \cdot (m)^{1/3},$$

где R выражено в метрах, m – масса заряда в килограммах.

Величина R – радиус заряда, приведенного к сферической форме, является очень распространенной мерой длины при описании действий взрыва в самых разнообразных средах. Удобство применения этой формулы состоит в возможности свести к единой картине взрывы зарядов всех размеров.

При расширении взрывных газов они оттесняют воздух, окружающий заряд. Если воздух имеет давление, близкое к нормальному атмосферному давлению, т.е. если не рассматриваются

взрывы, происходящие на больших высотах, где воздух менее плотен, то можно считать, что плотность воздуха примерно в 1200 – 1500 раз меньше плотности обычных взрывчатых веществ.

Масса воздуха, равная массе заряда, должна содержаться в объеме, равном 1200-1500 объемам заряда, или в шаре, имеющем радиус, равный R_1 :

$$R_1 = [(1200)^{1/3} - (1500)^{1/3}] R \text{ или } R_1 = (11 - 12) R$$

Расчетный радиус R_1 имеет существенное значение при рассмотрении действий взрыва в воздухе. Пройдя расстояние, равное R_1 , масса взрывных газов вытесняет во все стороны равную себе массу воздуха. Этого достаточно, чтобы затормозить расширение взрывных газов и расстроить их направленные струи. На расстоянии, близком к R_1 , взрывные газы формируются в сферическое облако, дальнейшее расширение которого протекает медленно. Все описанные ранее действия взрывных газов проявляются в полной мере только на расстояниях, не превосходящих R_1 .

В силу закона механики «действие равно противодействию» взрывные газы при торможении воздухом сжимают этот воздух и сообщают ему некоторую скорость по направлению радиусов, идущих от центра взрыва. Масса взрывных газов, расширяясь, вытесняет окружающий ее воздух и образует вокруг себя зону сжатого, уплотненного и разогретого воздуха. Эта зона действует на окружающий, еще не возмущенный воздух и сжимает его. Таким способом сжатие быстро передается все дальше и дальше от места взрыва.

Теория и опыт показывают, что в воздухе вслед за волной сжатия также следует волна разрежения. В волне сжатия давление, плотность и температура воздуха превышают эти величины для воздуха, еще не захваченного волной. В волне разрежения, наоборот, давление, плотность и температура воздуха ниже своих значений, чем в невозмущенной атмосфере.

Совокупность волн сжатия и разрежения передает действие взрыва через воздух на значительные расстояния, существенно превосходящие величину R_1 .

Если взрыв очень сильный, то воздушные волны могут охватить весь земной шар, что наблюдалось при взрыве тунгусского метеорита в 1908 г., при взрыве вулкана Кракатау в 1883 году, а также при ядерных взрывах.

Волны сжатия распространяются в воздухе несколько быстрее, чем звук. Чем значительнее повышение давления, тем быстрее движется

волна. Закономерность изменения давления приводит к тому, что волна сжатия имеет в своей передней части наиболее высокое давление. Далее давление постепенно снижается, зона сжатия переходит плавно в зону разрежения. На переднем фронте волны сжатия давление скачкообразно возрастает до некоторого максимального значения. Волны такого рода называются ударными волнами. Воздушные ударные волны являются основными носителями энергии, переданной окружающему воздуху взрывом взрывчатого вещества.

Основной характеристикой воздушной ударной волны является избыточное давление воздуха за фронтом ударной волны. Избыточное давление является скачком ΔP который происходит при подходе волны к месту регистрации давления.

Воздушные ударные волны напоминают детонационные волны, но между ними есть принципиальное различие: детонационная волна освобождает энергию, скрытую во взрывчатом веществе и сама себя движет. Поэтому в каждом взрывчатом веществе скорость волны детонации вполне определенная и постоянная (если детонация осуществляется полностью).

Ударная волна движется за счет энергии, полученной от взрывных газов, и постепенно теряет ее. Это происходит потому, что энергия расходуется на нагревание воздуха, через который она проходит, а объем воздуха, захватываемого волной, все время растет и в результате уменьшается количество энергии в единице объема. По мере ее удаления от места возникновения давление на фронте ударной волны непрерывно падает. Падение давления ударной волны в зависимости от расстояния представляет собой сложный процесс, который нельзя полностью отобразить при помощи простых формул.

Основной особенностью ударных волн взрыва, как это было впервые установлено в СССР М.А. Садовским, Л.И. Седовым и в Англии Тейлором, является то, что избыточное давление на фронте волны подчиняется закону подобия. Это значит, что эта величина не зависит от абсолютных размеров и массы заряда, а полностью определяется, если известны: отношение расстояния от места взрыва r к радиусу заряда R , удельная энергия взрыва U для данного взрывчатого вещества и давление окружающего воздуха P_0 .

Основой теории расчета избыточного давления является допущение, что отношение дополнительной энергии, имеющейся в воздухе вследствие сжатия его избыточным давлением, к первоначальной энергии воздуха находится в зависимости от отношения энергии, содержащейся до взрыва в объеме, который в данный момент захвачен ударной волной. Энергия, полученная единицей объема воздуха от избыточного давления ударной волны,

пропорциональна давлению ΔP . Энергия, содержащаяся первоначально в единице объема воздуха, пропорциональна давлению невозмущенного воздуха P_0 . Общая энергия, выделенная при взрыве, равна mU . Общая энергия, содержащаяся в воздухе, захваченном ударной волной, распространившейся на расстояние R от места взрыва сосредоточенного заряда (свободно расположенного в воздухе), пропорциональна $r^3 \cdot P_0$. Следовательно, можно написать, что $\Delta P/P$ функционально зависит от отношения $mU / r^3 \cdot P_0$.

Путем подбора коэффициентов, разлагая функцию $\Delta P/P$ в ряд, можно установить:

$$\Delta P / P = A_1 (mU / r^3 \cdot P_0) + A_2 (mU / r^3 \cdot P_0)^{2/3} + A^3 (mU / r^3 \cdot P_0)^{1/3}.$$

Для тротила и других взрывчатых веществ средней мощности получим формулу расчета избыточного давления:

$$\Delta P = 7m / r^3 + 2,7m^{2/3} / r^2 + 0,84m^{1/3} / r.$$

Учитывая, что $R = 0,05 \cdot (m)^{1/3}$, получим уравнение Садовского в другой форме:

$$\Delta P = 56\,000 (R / r)^3 + 1080(R / r)^2 + 16,8 (R / r).$$

При необходимости определения избытка давления для взрывчатого вещества, отличающегося удельной энергией от тротила, уравнение имеет вид:

$$\Delta P = 56000 (U_1 / U \cdot (R / r)^3 + 1080(U_1 / U)^{2/3} (R / r)^2 + 16,8(U_1 / U)^{1/3} \cdot (R / r).$$

Здесь U_1, U – энергия взрыва соответственно вещества и тротила.

Формулы справедливы при взрыве заряда, окруженного со всех сторон воздухом. Если заряд взрывается на поверхности грунта, то волна распространяется не в полной сфере, а только в полусфере. В результате этого объем воздуха, захватываемого ударной волной, уменьшается вдвое. Получается увеличение избыточного давления, которое наблюдается при взрыве заряда массой вдвое большей. Для расчета ударной волны возникающей при взрыве заряда, лежащего на земле (или находящегося вблизи земной поверхности), необходимо в формулы расчета избытка давления подставить вместо величины m удвоенную величину массы $2m$:

$$\Delta P = 14 m / r^3 + 4,3 m^{2/3} / r^2 + 1,1 m^{1/3} / r.$$

Предложенный способ расчета избыточного давления на фронте ударной волны может быть применен не только тогда, когда заряд взрывается в воздухе или на поверхности земли, но и в других условиях.

§ 4.8. Характеристики ударных волн – скорость, отражение, движение воздуха, время действия и импульс

Ударная воздушная волна распространяется со скоростью, которая превосходит скорость звука тем больше, чем значительнее избыточное давление на ее фронте. Расчеты, основанные на гидродинамической теории, дают формулу для определения ее скорости v :

$$v = c(1 + 0,83 \Delta P / P)^{0,5}, \quad c = 20,1(T)^{0,5}.$$

Здесь c – скорость звука в воздухе, м/с. Она зависит от температуры воздуха T , К.

Из приведенной для расчета формулы следует, что при распространении ударной волны от заряда к тому или иному месту скорость фронта волны непрерывно уменьшается и постепенно приближается к скорости звука.

Воздушная ударная волна, встречая преграду, отражается от нее. Давление при отражении ударной волны примерно удваивается. Теоретический расчет позволяет получить формулу для избытка давления $\Delta P_{отр}$ в отраженной ударной волне:

$$\Delta P_{отр.} = \Delta P(2 + 6 / (1 + 7 \Delta P / P)).$$

Если начальное давление велико, то избыточное давление в отраженной волне может увеличиться в 6 – 8 раз.

За избыточным давлением ударной волны следует волна разрежения. Это наглядно видно, например, когда ударная волна взрыва выбивает стекла. Очень часто выбитые стекла падают не внутрь помещения, а вылетают наружу, навстречу ударной волне. Воздух, через который проходит ударная волна, движется в зоне сжатия в ту же сторону, куда идет волна, а в зоне подсоса – в противоположную сторону. Скорость движения воздуха v_1 наибольшая непосредственно за фронтом волны:

$$v_1 = \Delta P / (vd), \quad v_1 = 80\,000 \Delta P / v,$$

где v , d – скорость ударной волны и плотность воздуха, равная 0,125 технических единиц массы/м³.

Для приближенных расчетов можно принять, что скорость движения ударной волны равна 400 м/с. С учетом указанных условий получим формулу скорости перемещения воздуха:

$$v_1 = 200AP.$$

Так, при избыточном давлении 0,3 – 4 кг/см² скорость воздуха за фронтом ударной волны составит 60 – 80 м/с, что равно скорости ветра при сильном урагане. При таком давлении и скорости воздуха за фронтом волны ударные волны очень мощных взрывов могут разрушать капитальные здания и тяжело травмировать людей. При взрывах зарядов меньшей массы те же давления и скорости воздуха не причиняют сильных разрушений. Это объясняется тем, что при взрывах малых зарядов действие волны длится очень недолго – важно знать время действия t и импульс I (удельный импульс избыточного давления) ударной волны. Время действия положительного избыточного давления представляет собой важную практическую характеристику ударной волны, потому что именно это давление вызывает основные разрушения.

На основе опытов и расчетов для взрыва тротила эта зависимость имеет вид:

$$t = 0,0015(r)^{1/2}(m)^{1/6},$$

где r выражено в метрах, m – в килограммах, t – в секундах.

Анализируя формулу, можно получить, что приближенно время действия избыточного давления вдвое меньше времени движения волны от места взрыва до данной точки.

При сравнительно небольших значениях времени t разрушения, производимые воздушной ударной волной, определяются удельным импульсом избыточного давления I .

Величина I может быть получена из графика зависимости давления от времени в воздушной ударной волне. Удельный импульс численно равен площади, которая ограничена кривой давления в зависимости от времени, и горизонтальной линией, соответствующей давлению в невозмущенном воздухе. Наблюдения и расчеты для тротила и других взрывчатых веществ нормальной мощности дают зависимость:

$$I = 40 m^{2/3} / r, I = 40(U_1 / U)^{1/2}(m^{2/3} / r).$$

где I выражается в $\text{кг} \cdot \text{с}/\text{м}^2$, m – в килограммах, r – в метрах. U_1 – удельная энергия взрывчатого вещества, взрыв которого произвел удельный импульс; U – удельная энергия тротила, равная (примерно) $400000 \text{ кг} \cdot \text{м}/\text{кг}$ или $4000000 \text{ кг} \cdot \text{м}/\text{техн. ед. массы}$.

Удельный импульс пропорционален скорости разлета взрывных газов, образующих воздушную ударную волну. Эта скорость, как было рассмотрено выше, пропорциональна квадратному корню из удельной энергии взрыва.

Приведенные формулы для расчета относятся к взрыву заряда в воздухе. Если заряд взрывается в иных условиях, то необходимо ввести поправки, исходя из тех же соображений, какие были учтены при расчетах избыточного давления.

Например, если заряд расположен на поверхности земли, то расчетное значение массы заряда должно быть удвоено. Поэтому для взрывчатых веществ нормальной мощности формула имеет вид:

$$I = 63 m^{2/3} / r.$$

Осколки взорвавшегося заряда, который заключен в металлическую оболочку или оболочку из другого достаточно прочного материала, получают значительные скорости и разлетаются на большие расстояния.

Начальная скорость разлета осколков зависит от соотношения массы заряда и оболочки и от удельной энергии взрывчатого вещества. Для взрывчатых веществ нормальной мощности (тротил) можно на основании данных опыта и теоретического расчета написать формулу:

$$v_2 = 2500 [I / (I + m_1 / m) - a]^{0.5},$$

где v_2 – начальная скорость разлета осколков, выраженная в метрах в секунду; m_1 – масса оболочки, m – масса заряда взрывчатого вещества. Величина a зависит от прочности материала оболочки. Для стали $a = 0,05$, для менее прочных материалов можно считать $a = 0,02$.

Сопrotивление воздуха уменьшает скорость разлета осколков. Наибольшая дальность разлета для железной оболочки может быть принята равной $10000d$, где d – толщина оболочки заряда, которая при взрыве дробится и образует отдельные осколки. Это значит, что при толщине оболочки в 1 см дальность разлета будет около 100 м.

Разлетающиеся осколки оболочки заряда, а также осколки предметов, разрушенных действием взрыва, опасны как для человека, так и для различных предметов, окружающих место взрыва. Особенно опасно то, что осколки, имеющие значительные скорости (более 1500

м/с), могут вызывать детонацию зарядов ВВ, если они проникают внутрь их. Детонацию может вызвать также кумулятивная струя.

Начальная скорость осколков очень быстро снижается по мере их удаления от места взрыва. Скорость v_3 на расстоянии r от места взрыва приближенно определяют из формулы:

$$v_3 = v_0 \exp - [(p / (p_1 d) r],$$

v_0 – начальная скорость разлета осколков.

§ 4.9. Критические процессы в воде

Взрыв в воде используют для штамповки изделий из металла. Но взрыв в воде имеет и совсем иное, гораздо более существенное значение. Действие взрыва на воду является примером действия силы на любую несжимаемую среду. Движение воды после взрыва позволяет изучить физические основы, необходимые для понимания особенностей взрыва в грунтах и горных породах. Кроме того, взрывник может столкнуться со взрывными работами, проводимыми под водой в грунте, скале, при разрушении бетона, металла и других материалов

При взрыве в воде, так же как и при взрыве в любой иной среде, происходит детонация заряда. Образовавшиеся взрывные газы первоначально имеют давление, во много раз превосходящее давление окружающей воды.

Вследствие этого взрывные газы интенсивно оттесняют воду во все стороны от места взрыва и расширяются с большой скоростью. Это расширение похоже на начальные стадии расширения взрывных газов при взрыве в воздухе. Вода, окружающая место взрыва, оказывает значительно большее сопротивление газам, чем воздух. Это приводит к очень быстрому исчезновению направленного действия взрывных газов и торможению движения осколков оболочки, если заряд находится в оболочке. При взрыве в воде очень быстро образуется шарообразный газовый пузырь.

Вытесняемая из этого пузыря вода получает значительные скорости, которые направлены по радиусам, исходящим от центра взрыва. В воде передается высокое давление взрывных газов и под действием его вода немного сжимается. Область этого сжатия ограничивается скачком давления извне, т.е. фронтом ударной волны в воде.

Ударная волна в воде может рассматриваться исходя из тех же предпосылок, которые положены в основу изучения воздушных ударных волн. Можно считать, что вода представляет собой газ,

чрезвычайно сильно сжатый молекулярными силами, т.е. с очень сильным притяжением молекул воды друг к другу. Это притяжение настолько уплотняет воду, как если бы она была сжата внешним давлением, примерно в 10000 раз превосходящим нормальное давление атмосферного воздуха. Так как различные внешние нагрузки почти не могут изменить плотность воды, то обычно она считается несжимаемой. Но при взрыве некоторое сжатие ее все же возникает и это сопровождается появлением в воде весьма высоких давлений за фронтом водяной ударной волны.

Обобщенную формулу Садовского для воды, учитывая, что давление P_0 больше в 10000 раз, можно написать в виде:

$$\Delta P = 7(U_1/U) \cdot (m/r)^3 + 58(U_1/U)^{2/3} \cdot (1/r)^2 m^{2/3} + 39I(U_1/U)^{1/3} \cdot (1/r) m^{1/3}.$$

Расчеты, производимые таким путем, сложны; на практике оказывается вполне достаточным применять и более простые способы, хотя они и не вполне точные при очень больших или очень малых давлениях, не имеющих практического значения.

Учитывая сказанное, на практике обычно применяют для расчета давления на фронте ударной волны в воде формулу американского ученого Коула:

$$\Delta P = 533(m^{1/3}/r)^{1,13}.$$

Оба способа расчета дают совпадающие практически результаты при значениях в интервале давлений 10 – 1000 кгс/см².

Для заряда тротила массой 1 кг, взорванного в воде, расчеты ΔP представлены в табл. 13.

Таблица 13

Расчеты избыточного давления по формулам Садовского и Коула

Формула	Расстояние, м; избыточное давление, атм						
	0,53	1,06	2,12	4,24	8,5	17	39
Садовского	995	428	200	96	43	23	12
Коула	1095	502	229	105	48	22	11

При рассмотрении действия взрыва в воде чрезвычайно большое значение имеет свободная поверхность. Когда фронт водяной ударной волны доходит до свободной поверхности, дальнейшее распространение волны сжатия становится невозможным. Вода,

находящаяся под действием огромного давления за фронтом ударной волны, получает возможность свободно двигаться в сторону слабо сопротивляющегося воздуха. При этом происходит следующее. Сначала наблюдается небольшой всплеск за счет быстрого расширения сильно сжатого поверхностного слоя воды. Далее начинается общий подъем всей массы воды, находящейся между ее поверхностью и газовым пузырем. В результате этого возникает столб воды (султан), поднимающийся на значительную высоту над местом взрыва.

Энергия, необходимая для образования этого столба, передается воде в основном за счет расширения взрывных газов, находящихся в газовом пузыре. Энергия сжатия быстро переходит в энергию движения воды и избыточное давление в воде и в газовом пузыре быстро исчезает. В глубь воды от ее свободной поверхности движется фронт волны разрежения, за которым избыточное давление практически сразу исчезает.

Волна разрежения является волной, отраженной от поверхности воды. В отличие от условий отражения ударных волн от массивных несжимаемых преград, когда происходит повышение давления, при отражении от свободной поверхности избыточное давление исчезает вовсе.

Фронт волны разрежения представляет собой шаровую поверхность, центр которой находится в воздухе над поверхностью воды на высоте w . Эта высота равна глубине, на которой расположен центр взрыва под поверхностью воды.

При таких условиях зона повышенного давления в воде имеет в вертикальном разрезе форму полумесяца. Она ограничена снизу фронтом волны сжатия, а сверху – фронтом волны разрежения. Оба фронта взаимно пересекаются на поверхности воды.

Действие взрыва в воде сильно зависит от глубины, на которую опущен заряд в воду. Это соответствует общим представлениям о действии взрыва при наличии забойки. В данном случае забойкой является слой воды, расположенный над зарядом.

Значительное влияние свободной поверхности на движение воды при взрыве может быть использовано для создания направленного действия взрыва в воде.

Предположим, необходимо при помощи взрыва перебить сваю под водой. С этой целью к свае с одной стороны крепят соответствующий заряд. Со стороны, противоположной заряду, надо прикреплять сосуд с воздухом, например одну или несколько консервных банок, повернутых отверстиями вниз. При взрыве вода сжимает банки с воздухом и сообщает свае в зоне взрыва большую скорость, направленную в сторону воздушной полости.

Опыт показывает, что таким путем можно уменьшить необходимый для подрыва сваи заряд в 2 – 6 раз и в значительной мере снизить вредное действие водяной ударной волны.

Вместо пустых консервных банок можно применить также кусок сухого, не успевшего промокнуть, дерева. В порах такого дерева содержится много воздуха. Дерево намного сильнее сжимается, чем вода, и производит такое же действие, как банка с воздухом.

§ 4.10. Расчеты параметров взрыва в твердых телах

Взрыв для дробления, рыхления и выброса пород применяют на основе практического опыта, и теоретических представлений. Взрывчатые вещества используются в горном и строительном деле для двух основных целей – для дробления и разрыхления крепких пород и для выброса или перемещения масс породы для образования определенных полостей (выемок) или дамб, плотин, перемычек, искусственных островов. В обоих случаях необходимо обеспечить передачу максимальной энергии взрыва окружающей среде. С этой целью взрывчатое вещество должно быть расположено, как правило, внутри массива той породы, на которую взрыв должен действовать. Для этой цели перед взрывом в породе необходимо пробурить шпур (скважину) определенного размера.

Подготовка скважины для размещения взрывчатого вещества является очень важным звеном во взрывных работах, на что затрачивается много сил и средств. Время для этой подготовки является основным временем, затрачиваемым на взрывные работы в горных породах. Форма и расположение скважин для размещения заряда ВВ должны удовлетворять не только требованиям, вытекающим из физики взрыва, но также требованиям по обеспечению наиболее экономичного и удобного производства работ при подготовке взрыва.

При производстве взрывов малого масштаба в твердых породах почти единственным видом емкости, предназначенной для размещения взрывчатого вещества, является цилиндрический шпур (или скважина), выбуриваемый в породе. Объем шпура используется для размещения заряда, как правило, не полностью. Некоторая часть шпура, более близкая к выходу (к устью), после заряжания заполняется пробкой из грунта, называемой забойкой. Иногда оказывается целесообразным оставлять в шпуре пустые места, заполненные воздухом, так как такие полости способствуют эффективности действия взрыва, потому что создают возможность дополнительного перемещения породы. Более того, для усиления смещений породы и соответствующего увеличения

разрушений породы бурят шпуры, которые оставляют при взрыве пустыми.

Существует также способ усиления действия взрыва при помощи устройства камер для размещения заряда большего объема по сравнению с объемом заряда. При этом взрывные газы передают энергию взрыва значительно большей поверхности породы, окружающей взрыв; давление существенно снижается, но масса породы, смещаемая взрывными газами, увеличивается. Снижается местное чрезмерное разрушение, дробление и нагревание породы, а также меньше энергии теряется вблизи заряда и за счет этого порода равномернее дробится и перемещается на более значительные расстояния от места взрыва. Эффективность действия взрыва на породу в целом увеличивается и это может оправдать затраты на устройство дополнительного объема в камере, где размещается заряд. Заряды могут располагаться в скважинах, пробуренных в породе на значительную глубину.

Если же требуется увеличить объем камеры для размещения взрывчатого вещества, то это можно осуществить с помощью последовательных взрывов зарядов, помещаемых в скважине. Сначала небольшой заряд своим взрывом немного расширяет скважину в месте взрыва. Это место используют для введения туда более крупного заряда. Взрывая его, полость в породе значительно увеличивают. В этой полости помещают еще более крупный заряд и таким образом увеличивают полость до необходимых размеров.

Основным препятствием к созданию очень крупных полостей является то, что они оказываются неустойчивыми и разрушаются под действием веса породы, вызывающей соответствующее горное давление. В крупных взрывах, когда масса заряда составляет сотни и тысячи тонн, более рациональным следует считать размещение заряда в нескольких камерах ограниченных размеров или в достаточно длинных штольнях, шахтах.

Предложены способы массовых взрывов на выброс при помощи системы удлиненных зарядов, расположенных в соответствующих подземных выработках. При использовании камер увеличенного объема для повышения эффективности действия взрыва целесообразно пустоты заполнять водой. Это обусловлено тем, что вода передает окружающей среде энергию взрыва. Имеется также большой опыт применения в качестве взрывчатого вещества пироксилиновых порохов, утративших свои кондиционные свойства в артиллерии. Эти пороха хорошо взрываются в воде. При этом часть воды испаряется, на что затрачивается часть тепловой энергии. Водяные пары, расширяясь, дополняют механическую работу расширяющихся взрывных газов. Это

приводит к усилению действия взрыва на более дальних расстояниях от заряда. Возможно усиление дробящего действия взрыва путем увеличения камеры без ее заполнения водой. В этом случае действие взрыва передается через воздух.

Порода, внутри которой произошел взрыв, перемещается и уплотняется за счет давления взрывных газов. При этом происходит образование системы поверхностей скольжения.

В скальных породах, отличающихся жесткостью и хрупкостью, вокруг полости, остающейся после взрыва, располагается сферический слой мелко раздробленной породы. Этот слой пронизан поверхностями скольжения. Если произвести разрез породы, то эти поверхности будут иметь вид спиралей, идущих под углом 45° к радиусам, проведенным из центра взрыва.

За уплотненным слоем следует зона, пронизанная радиальными трещинами. Эти трещины расходятся в виде лучей, начинающихся на границе внутреннего уплотненного ядра. Между этими трещинами обычно имеются и трещины, перпендикулярные радиусам. Трещины возникают тогда, когда давление после взрыва снижается и происходит небольшое смещение породы к центру взрыва.

Взрыв, не вызывающий выброса породы, называют камуфлетом или камуфлетным взрывом. Образующуюся при таком взрыве полость называют камуфлетной полостью. Объем этой полости пропорционален энергии, выделяемой при взрыве. Так как эта энергия, в свою очередь, пропорциональна массе заряда, то объем полости должен быть пропорционален массе заряда и удельной энергии взрывчатого вещества.

Если обозначить радиус камуфлетной полости для одного килограмма тротила через R , то радиус полости при взрыве произвольного заряда W равен:

$$R = km^{1/3}(U_1 / U),$$

где U_1 – удельная энергия примененного при взрыве взрывчатого вещества; U – удельная энергия тротила; k – коэффициент равный $0,1 - 0,4 \text{ м}/(\text{кг})^{1/3}$.

Так как удельная энергия сравнительно мало изменяется при переходе от одних взрывчатых веществ к другим (в формуле эти величины стоят под знаком кубического корня, что еще более снижает влияние удельной энергии), то в большинстве случаев можно считать, что радиус камуфлетной полости зависит от массы заряда:

$$R = km^{1/3}.$$

Величина k зависит от прочности породы, в которой происходит взрыв.

Величина R может использоваться для оценки энергии, выделяемой при взрыве, но крупные камуфлетные полости трудно сохранить. Их верхняя часть не выдерживает горного давления и обрушивается под весом вышележащей породы, прочность которой нарушена при взрыве.

Размеры зон сжатия и растрескивания R пропорциональны радиусу камуфлетной полости. Размеры зон сжатия R_1 и растрескивания R_2 равны: $R_1 \sim 2R$, $R_2 \sim 4R$.

При взрыве в породе возникает взрывная волна, распространяющаяся во все стороны от места взрыва. Эта волна имеет много общего с взрывными ударными волнами в воздухе и особенно в воде. Имеются и отличия, которые выражены тем сильнее, чем определеннее выражена структура породы и чем эта порода является более пористой. Сущность таких отличий сводится к следующему. При небольших давлениях и деформациях структура породы сохраняется. Сжимаемость породы оказывается небольшой, поэтому при небольших давлениях скорость распространения сжатия в породе оказывается значительной. При более значительных давлениях порода начинает разрушаться и ее сжимаемость существенно возрастает. Порода теряет свою жесткость. Вследствие этого скорость распространения волны, передающей более сильные давления, оказывается сравнительно небольшой. На фронте волны вперед вырываются небольшие деформации и давления. Несколько позднее приходят более значительные смещения и давления. Таким образом, при прохождении волны через какой-либо участок давления в породе нарастают, а потом снижаются. Поэтому такие волны нельзя называть ударными. Название «ударные волны» сохраняется только там, где в головной части волны имеется скачок уплотнения (в рассматриваемом случае он отсутствует) и давление на фронте волны является максимальным.

Волны, в которых при взрыве постепенно нарастает давление, называют обычно взрывными волнами. Величиной, определяющей действие взрывной волны в породе, является максимальное давление, создаваемое этой волной. Это давление проявляется в породе. Оно действует на площадку, которую можно мысленно выделить в породе, располагая эту площадку перпендикулярно к направлению распространения взрывной волны. Если такую площадку расположить иначе, то давление окажется несколько меньшим. Давление в твердом теле называют напряжением (напряжением сжатия). Максимальные

радиальные напряжения сжатия в породах математически описываются формулами для избыточного давления Садовского.

Для расчета максимальных радиальных напряжений проще и удобнее применять формулы, установленные на основе опытов. Для мягких, нескальных грунтов (суглинков и т.п.) значения максимальных радиальных, напряжений σ равны:

$$\sigma = FKm / (20r^3),$$

где F – коэффициент, учитывающий глубину закладки заряда; K – величина, учитывающая свойства грунта.

Величина F имеет следующий физический смысл. При взрыве вблизи свободной поверхности породы часть энергии затрачивается на дополнительное дробление породы и на выброс ее наружу. Вследствие этого уменьшается энергия, передаваемая взрывной волне и соответственно снижаются напряжения. Уменьшение и выражается величиной F .

Значение F быстро увеличивается, если глубина заложения заряда h изменяется от нуля до величины, при которой происходит камуфлетный взрыв, т.е. не возникает выброса грунта при взрыве.

Ниже приведена зависимость F от h/R_0 для ВВ средней мощности, табл. 14.

Для различных видов грунтов величина K увеличивается с увеличением влажности грунта, табл. 15.

В скальных породах можно установить, что скорость звука с зависит от плотности породы. Потери энергии при распространении взрывной волны в породе связаны с плотностью. Эти потери тем меньше, чем больше плотность породы, потому что в более плотных породах меньше разрушения и смещения, вызываемые взрывом, чем в породах менее плотных.

Таблица 14

Зависимость F от h/R_0 для ВВ средней мощности

h/R_0	0	3	6	9	12
F	0,2	0,5	0,7	0,8	1

Таблица 15

Значение коэффициента K для различных грунтов

Грунт	Лес	Суглинок	Сухая глина	Мокрая глина
K	30-120	90-200	700-1400	3500-10000

При учете этих обстоятельств можно установить следующее. Расчет радиальных напряжений в породе представляет практический интерес только в тех зонах, где взрывная волна способна произвести те или иные разрушения. В этом случае необходимо считаться с потерями энергии на эти разрушения, что приводит к снижению расчетного значения массы заряда при увеличении расстояния, пройденного взрывной волной. Если выразить плотность породы d в килограммах на кубический метр, то можно для расчета радиальных напряжений в скальных породах применить формулу А.Н. Ханукаева:

$$\sigma = Fd(0,77m / r^3 - 0,4(m^{2/3}) / r^2 + 0,11(m^{1/3}) / r.$$

Так, значения плотности диабазы, гранита, мрамора, известняка, туфа соответственно равны 3300, 2650, 2790, 2530, 2120 кг/м³. Подставляя эти значения в формулу Ханукаева, можно провести расчет радиальных напряжений в различных породах.

Время действия волны t незначительно зависит от расстояния. В твердых породах можно принять, что время действия ударной волны зависит от мощности взрыва:

$$t = (m^{1/3}) / 2000.$$

Максимальная скорость смещения v равна $\sigma/150$. В этой формуле коэффициент зависит от того, в каких единицах выражены v и σ . В приведенной формуле σ выражено, как указано выше, в килограммах на квадратный сантиметр, а скорость – в метрах в секунду.

Существенное значение при действии взрыва в грунтах имеет смещение породы S (мм) при прохождении взрывной волны. Это смещение приближенно равно:

$$S = (F \cdot d / 3000)(7,7m / r^3 - 4 (m^{2/3}) / r^2 + 1,1(m^{1/3}) / r.$$

Так, при взрыве 1 кг тротила на поверхности породы ($F = 0,2$) смещения на расстоянии 1 м будут равны примерно 1 мм.

Если заряд длиной L , то для расчетов перечисленных величин можно применить те же самые формулы, но в них необходимо ввести эквивалентный заряд. Эквивалентный заряд равен $2gm / L$, при условии $R < L$, где L – длина заряда.

Рассмотренные напряжения и смещения при взрыве относятся к твердым (скальным) горным породам. Сравнительно близки к ним напряжения и смещения в мягких водных грунтах. Мягкие грунты (глина, суглинок, песок), не насыщенные водой, отличаются по

реологии от скальных пород. При распространении взрывной волны в мягких грунтах пузырьки воздуха сжимаются. Содержащийся в них газ при сжатии нагревается. Теплота от газа очень быстро передается окружающей воде и частицам грунта. Таким путем теряется значительная часть энергии взрывной волны. Взрывная волна быстро ослабевает, напряжения становятся меньшими, чем это можно наблюдать в скальных грунтах.

Скорости смещения породы от взрывной волны изменяются по направлению и возрастают по величине, если учесть влияние волны разрежения. В различных породах точно так же, как и при взрыве в воде, вблизи свободной поверхности возникает волна разрежения. Она возникает при отражении взрывной волны от поверхности и распространяется по направлениям радиусов, расходящихся из центра, расположенного на такой высоте над поверхностью породы, которая равна глубине расположения заряда.

В более сухих, не насыщенных водой, мягких грунтах волна разрежения проявляется слабо. Это обусловлено поглощением энергии взрывной волны в мягких грунтах при сжатии среды избыточным давлением. В соответствии с этим скорости движения к центру волны разрежения оказываются меньше скоростей, возникающих под действием взрывной волны.

Одним из основных направлений использования взрыва является дробление породы. Детальное рассмотрение физических основ дробления имеет очень большое теоретическое и практическое значение. Рассмотрим отдельные элементы этого процесса. Около места взрыва возникает система трещин и, следовательно, происходит дробление породы. При этом возникают осколки, которые очень малы вблизи места взрыва, но быстро увеличиваются в размерах по мере удаления от него. Но и близко к месту взрыва происходит чрезвычайно неравномерное дробление. Как правило, порода чрезмерно измельчается и на это бесполезно уходит немалая часть энергии взрыва. Это обстоятельство приводит к различным попыткам снизить перегрузку в породе возле места взрыва. Выше были указаны приемы решения этой задачи, например, путем увеличения полости, где помещается заряд взрывчатого вещества.

Зона дробления имеет размеры, приблизительно в 4 раза превышающие размеры камуфлетной полости. Для прочных скальных пород можно считать, что радиус зоны дробления для взрывчатых веществ средней мощности равен:

$$R = 7(m / \sigma_1)^{1/3},$$

где R измерено в метрах, масса заряда m – в килограммах, временное сопротивление породы на разрыв σ_1 в килограммах на квадратный сантиметр.

Поэтому при рассмотрении взрыва на выброс в общем виде целесообразно придерживаться ряда упрощений, не искажающих сущности общего характера рассматриваемых явлений, но избавляющих от необходимости отвлекаться от главного, занимаясь громоздкими расчетами отдельных деталей.

Взрыв на выброс можно разделить на два этапа: сначала выбрасываемая порода приводится в движение взрывными газами; потом куски породы по отдельности или сплошной массой разлетаются в стороны, преодолевая сопротивление воздуха и падая вниз под действием силы тяжести.

Первый этап усложняется тем, что ускоряемая давлением взрывных газов масса породы движется и одновременно испытывает сложную деформацию и подвергается разрушению. Это приводит к потерям энергии и изменяет характер взаимодействия взрывных газов с окружающей породой.

Непосредственно после взрыва порода, расположенная вокруг заряда и между зарядом и свободной поверхностью, начинает перемещаться по кривым линиям, идущим от поверхности заряда к свободной поверхности породы. Вследствие этого полость, содержащая взрывные газы, постепенно увеличивается. Взрывные газы отдают свою энергию породе, охлаждаются и их давление быстро падает. Падение давления взрывных газов приводит к тому, что дальнейшее нарастание скорости породы прекращается. Обычно при этом выброса нет, а на поверхности породы появляется только небольшое вспучивание. Это хорошо видно на кадрах киносъемки взрыва на выброс.

Дальнейшее движение породы осуществляется по инерции. Это движение и составляет второй этап выброса взрывом.

При взрыве в породе возникает взрывная волна, которая движется быстро – практически со скоростью звука. Эта волна достигает поверхности породы. При отражении от этой поверхности взрывная волна превращается из волны, сжимающей породу, в волну разрежения, вызывающую растяжение, растрескивание и разрушение породы. При этом появляются небольшие куски породы, которые отрываются от поверхности и подсакаивают вверх со значительной скоростью. Однако это нельзя считать началом выброса. Это только появление откола, вызываемого отражением взрывной волны.

При рассмотрении различных явлений взрыва в породе нередко решить задачу о том, в чем же проявляется действие первоначального

удара взрывных газов и в чем заключается действие последующего расширения их.

Разрыва между действием первоначального удара газов, т.е. взрывной волны, и последующего расширения газов по существу нет. При рассматриваемых процессах можно отметить первоначальное образование трещин в породе и подскок осколков при отколе. Эти явления можно отнести к первоначальному действию взрывной волны. Далее начинается постепенно нарастающее смещение больших масс породы – проявляется механическая работа расширяющихся взрывных газов.

В процессе взрыва направления перемещения породы искривляются тем сильнее, чем более мощной является волна разрежения. Искривление направлений движения породы имеет следующий характер. Движение породы происходит по направлениям радиусов, расходящихся из центра взрыва. Линии движения все более и более отклоняются вверх, в сторону свободной поверхности породы, стремясь найти себе выход наружу.

Чем сильнее действие взрыва, тем сильнее дробится порода и тем значительнее изменяется структура ее под действием взрыва. При таких условиях большая часть энергии рассеивается в грунте и тем меньше ее остается для образования волны разрежения. Относительное значение волны разрежения уменьшается по сравнению с условиями взрыва на дробление породы. При взрыве на выброс линии движения породы будут меньше зависеть от влияния волны разрежения – линии будут более прямолинейными.

Можно предположить, что для выяснения общих принципиальных особенностей взрыва на выброс можно принять, что порода движется первоначально прямолинейно, по радиусам, расходящимся из центра взрыва. Если при этом выделить в грунте отдельные элементы, имеющие форму вытянутых усеченных пирамид, движущихся по различным направлениям, то можно установить, что скорость движения этих пирамид будет различной. Наиболее быстро должна двигаться та пирамида, которая перемещается по линии, представляющей кратчайшее расстояние от центра заряда до свободной поверхности породы. Указанная линия называется линией наименьшего сопротивления. По этой линии перемещается минимальная масса породы, оказывающая наименьшее сопротивление расширяющимся взрывным газам, а скорость перемещения породы зависит от направления ее движения.

Схема образования воронки при взрыве позволяет провести расчет ее размеров от массы заряда m , глубины его заложения h , плотности породы d .

В зависимости от скорости порода может подняться на ту или иную высоту. Скорость, полученная породой, движущейся вдоль откоса будущей воронки, достаточна, чтобы выбросить ее за край воронки, т.е. чтобы поднять центр тяжести этой породы до уровня центра тяжести навала, окружающего воронку. Как правило, воронка имеет форму конуса, вершина которого совпадает с центром взрыва, а высота равна h . Центр тяжести такого конуса находится на глубине $1/4h$ под свободной поверхностью породы. Учитывая необходимость дополнительно поднять породу для образования навала вокруг воронки, высоту подъема породы у края воронки можно принять равной $1/3h$, Согласно законам динамики для подъема на такую высоту необходимо сообщить породе скорость, равную (g – ускорение свободного падения тела):

$$v = (2 / 3gh)^{1/2},$$

Скорость v должна быть направлена вертикально вверх. Действие взрыва сообщает раздробленной породе движение на краю воронки под некоторым углом. Массу $ВВ$ для получения заданной воронки рассчитывают по формуле:

$$m = ((d \cdot h^{7/2}) / A)(0,5 + 0,5n^2)^2.$$

Здесь величина n равна отношению радиуса воронки к глубине заложения заряда; A – коэффициент, зависящий от свойств грунта.

Масса взрывчатого вещества, необходимая для получения заданной воронки, прямо пропорциональна плотности породы, в которой производится взрыв, и глубине заложения заряда в степени $7/2$. Объем выбрасываемой породы также прямо пропорционален h^3 . Масса заряда возрастает быстрее, чем объем выбрасываемой породы. Чем глубже должна быть воронка, тем больше энергии надо затратить, чтобы преодолеть силу тяжести.

В теории и практике взрывного дела для расчета заряда имеется ряд формул, основанных на различных предположениях и теориях. Поэтому расчеты не всегда совпадают. Сопоставим наиболее известную в практике взрывного дела формулу М.М. Борескова и ее анализ (книга Г.И. Покровского «Взрыв»). Формула М.М. Борескова для расчета радиуса воронки при взрыве выведена во второй половине прошлого века на основе обработки многочисленных экспериментальных исследований. Формула и основывалась на большом числе опытов, но опыты были проведены со сравнительно близкими по массе зарядами, воронки также получались близкие по размерам. Г.И. Покровский

отметил, что М.М. Боресков не установил, что масса заряда должна возрастать быстрее, чем объем выброшенной породы, и принял, что он прямо пропорционален объему воронки. Он подобрал выражение для учета показателя выброса путем сопоставления формул с данными опытов и получил формулу:

$$m = Kh^3(0,4 + 0,6n^3).$$

Величина, стоящая в скобках, называется функцией показателя выброса. Функция сравнительно незначительно отличается от соответствующего выражения, входящего в формулу, выведенную выше, и имеющего вид: $(0,5 + 0,5n^2)^2$. Таким образом, при той степени точности, которая требуется от обычных расчетов во взрывном деле, можно считать, что приведенные формулы дают близкие результаты.

Проведем расчет радиуса воронки по формуле Борескова:

$$R = h[m / (0,6Kh^3) - 2 / 3]^{1/3}.$$

Второй расчет выполним, применяя формулу, указанную в книге Г.И. Покровского «Взрыв» (см. библиографическую ссылку 26):

$$R = h[2(m / (Kh^{7/2}) - 1)^{1/2}].$$

Так, при массе тротила 1 кг (величина К равна 1), глубине закладки заряда ВВ 1 м расчет радиуса воронки по первой и второй формулам приводит к одинаковым результатам – 1 м. При массе заряда ВВ 10 кг и глубине закладки 2 м радиусы равны 1,78; 2,24 м.

При увеличении массы заряда и глубины закладки формула Борескова дает заниженные результаты. Так, проведем расчет массы заряда, заложенного на глубину 50 м, при величине n , равной 2. По формуле Борескова необходимо заложить заряд массой 525 тонн, а по второй формуле масса заряда равна 5520 тонн. Эксперимент показывает, что расчеты более точны, когда применяют формулу в соответствии с рекомендациями Г.И. Покровского.

Во взрывном деле особое значение имеет случай, когда $n = 1$, $h = 1$ м. Объем конической воронки равен 1 м^3 . Следовательно, заряд, необходимый для образования такой воронки, можно рассматривать как удельный расход взрывчатого вещества на выброс при $n = 1$. Воронка, у которой $R = h$ и $n = 1$, называется воронкой нормального выброса или нормальным горном.

Сопоставляя формулу с опытными данными, можно видеть, что удельный расход ВВ на выброс при нормальном горне прямо

пропорционален плотности породы. Эта зависимость распространяется как на скальные породы, так и на мягкие грунты. Механическая прочность породы здесь практически заметного влияния не оказывает. Формулы, выведенные в этом разделе, применимы для расчета очень крупных зарядов.

Глава 5. Моделирование критических процессов

§ 5.1. Модель цепного ядерного процесса

Созданию моделей ядерных взрывов уделяют большое внимание. Исследования в этой области носят как научный, так и прикладной характер.

Для построения модели ядерного или термоядерного взрыва необходимо составить кинетическое уравнение – дифференциальное уравнение, связывающее скорость распада или синтеза ядер с параметрами процесса, такими как форма и размеры взрывного устройства, концентрацией реагирующих частиц, наличием оболочки, количеством выделяющейся энергии, теплопроводностью системы, скоростью разлета осколков и многих других факторов.

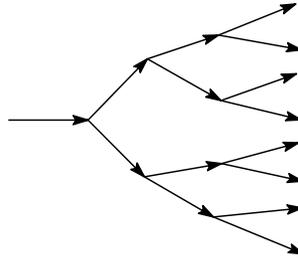


Рис.12. Схема развития цепного критического процесса

В качестве примера можно рассмотреть модель взрыва, основанную на формальных законах кинетики. Для построения модели ядерного взрыва составим формальную схему процесса и применим к ней основной постулат формальной кинетики.

Предполагаем, что реакция протекает необратимо, нейтроны не покидают зону реакции (ядерное устройство окружено отражателями с коэффициентом полезного действия 100 %), продукты реакции не покидают зону реакции, в ядерном процессе образуются 2 нейтрона. Энергия быстрого нейтрона 1 МэВ.



Схема цепного ядерного процесса представлена на рис. 12. Число частиц быстро увеличивается и по истечении трех циклов деления вместо 1 нейтрона в реакции участвуют 8 нейтронов и т.д.

В соответствии с формальной схемой кинетическое уравнение для скорости ядерной реакции ν имеет вид:

$$\nu = -dN/dt = k a_U \cdot a_n.$$

Здесь a_U , a_n – активности ядер урана-235 и нейтронов соответственно; N – количество распавшихся ядер урана 235. Заменим активности концентрациями, учитывая цепной характер процесса, кинетическое уравнение ядерного взрыва принимает следующий вид:

$$-dN/dt \sim k(N_0 - (\nu_0/2)2^{t/t_0}) \nu_0 2^{t/t_0}.$$

Здесь N_0 – начальная концентрация ядер урана, атом/м³; k – константа скорости взрыва, 1 / (атом·с); ν_0 – начальное количество нейтронов в объеме заряда, нейтрон/м³; t – время от начала взрыва, с; t_0 – время жизни нейтрона, равное $5 \cdot 10^{-9}$ с; 2 – число нейтронов в формальной схеме цепного процесса.

Начальная концентрация ядер урана-235 равна:

$$N_0 = (19,04 \cdot 10^6 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}) / 235 = 4,88 \cdot 10^{28} \text{ атомов/м}^3,$$

где 19,04 – плотность урана, г/см³; $6,022 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро; 10^6 – пересчетный коэффициент; 235 – атомная масса урана.

Начальное количество нейтронов ν_0 определим из уравнения для расчета активности распада ядер урана. Для этого проведем расчет количества распадов ядер урана за 1 секунду в 1 м³ (A), учитывая, что радиоактивный распад – необратимая реакция первого порядка:

$$A = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot m \cdot \ln 2 / (235 \cdot t_{0,5});$$

$$A = (19,04 \cdot 10^6 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}) \cdot \ln 2 / (235 \cdot 2,22 \cdot 10^{16}) = 1,524 \cdot 10^{12} \text{ распадов/с};$$

где m – масса урана, $t_{0,5}$ – период полураспада, равный $7,04 \cdot 10^8$ лет ($2,22 \cdot 10^{16}$ с).

Учитывая время жизни и количество образующихся нейтронов при распаде одного ядра (2 нейтрона), определим концентрацию нейтронов ν_0 в объеме заряда до взрывного процесса:

$$\nu_0 = 2 \cdot 1,524 \cdot 10^{12} \cdot 5 \cdot 10^{-9} = 1,524 \cdot 10^4 \text{ нейтронов/м}^3.$$

Расчетная мощность взрыва при распаде 1 кг урана равна $2 \cdot 10^{14}$ МВт или $2 \cdot 10^{20}$ Вт.

В реальных условиях время взрывного процесса будет несколько больше, так как в модели не учитывается наличие примесей, поглощающих нейтроны, разлет продуктов деления и потери нейтронов. Реальное время взрыва ядерного устройства может достигать микросекунды или нескольких микросекунд и зависит от его конструкции.

Оценку критической массы урана-235 проведем по времени жизни нейтрона. Скорость нейтронов (энергия 1 МэВ) равна $\sim 10^7$ м/с. Время жизни нейтрона $5 \cdot 10^{-9}$ с. Критический линейный размер ядерного устройства в виде сферы ($2R = 1 \cdot 10^7 \cdot 5 \cdot 10^{-9}$) равен 0,05 м. Радиус взрывного устройства должен составлять не менее 2,5 см, что соответствует массе урана 1246 г.

Более точные расчеты, учитывающие пробег частиц в зависимости геометрических размеров заряда, скорости частицы, вероятности захвата нейтрона ядром урана позволяют получить величину критической массы урана-235 0,9 – 1 кг. В промышленных и военных ядерных устройствах критическая масса зависит от чистоты урана-235 и может достигать нескольких десятков килограммов.

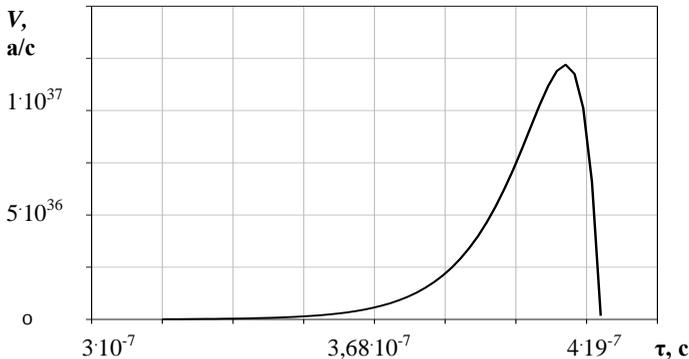


Рис. 13. Зависимость скорости «идеального» ядерного взрыва от времени

Константу скорости взрывного процесса определим из начальных условий. Так, в момент времени $t = 0$ $N_0 \gg v_0$, а скорость процесса равна величине, обратной времени жизни нейтрона, умноженной на их количество. Решая уравнение для скорости цепного процесса, получим константу скорости ядерного взрыва:

$$2 \cdot 10^8 \cdot 1,524 \cdot 10^4 = k \cdot 1,524 \cdot 10^4 \cdot 4,88 \cdot 10^{28}, k = 4,098 \cdot 10^{-21} \text{ 1/(с атом)}.$$

Кинетическое уравнение ядерного взрыва по предложенной модели имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} -dN/dt &\sim 4,098 \cdot 10^{-21} \cdot (4,88 \cdot 10^{28} - 7621 \cdot 10^4 \cdot 2^{t/t_0}) \cdot 1,524 \cdot 10^4 \cdot 2^{t/t_0}, \\ -dN/dt &\sim 6,245 \cdot 10^{-17} \cdot (4,88 \cdot 10^{28} - 7621 \cdot 10^4 \cdot 2^{t/t_0}) \cdot 2^{t/t_0}, \\ t/t_0 &= 200000000 \cdot t. \end{aligned}$$

На основе кинетического уравнения можно приближенно выполнить оценки взрывного процесса.

Время течения взрыва до полного израсходования урана-235 определим из условия $-dN/dt = 0$. Согласно кинетическому уравнению, время взрывного процесса зависит от концентрации атомов урана, начальной концентрации нейтронов в объеме, времени жизни нейтрона и составляет $4,12 \cdot 10^{-7}$ с. Следует обратить внимание, что в данной модели время взрывного процесса зависит от количества взятого урана, так как начальное количество частиц N_0 различно.

Интегрируя кинетическое уравнение, получим приближенную формулу для определения количества атомов урана (x), распавшихся к моменту времени t :

$$\begin{aligned} dx/dt &= k \cdot (N_0 - 0,5 \cdot x) \cdot x; k = (1/N_0 \cdot t) \ln [x \cdot (2N_0 - v_0) / v_0(2N_0 - x)]; \\ x &\sim v_0 \cdot e^{200\,000\,000t}. \end{aligned}$$

На начальной стадии после периода индукции количество урана, вступившего в реакцию, скорость процесса нарастают по экспоненциальному закону, рис. 13.

На рис. 13 по оси Y представлена зависимость скорости ядерного взрыва от времени (атом/с). В течение 360 – 370 наносекунд наблюдается период индукции, во время которого происходит накопление нейтронов. Быстрый рост скорости ядерного процесса происходит в течение 30 – 40 наносекунд и достигает величины, равной $4,8 \cdot 10^{36}$ атомов в секунду. За время 400 – 415 наносекунд взрывной процесс полностью завершается, а его скорость его становится равной нулю.

Как указывалось ранее, в модели рассмотрено идеализированное взрывное устройство, которым использовали ядерное ВВ с содержанием основного вещества 100 %. Предполагали, что система замкнута, потеря частиц в процессе отсутствует. В реальных условиях нейтроны покидают зону реакции, происходит расширение вещества, его нагрев, испарение, ионизация. Эти процессы приводят к тому, что

активности взаимодействующих компонентов меняются, а время реакции реального взрыва увеличивается, поэтому в реальных ядерных взрывных устройствах коэффициент использования ВВ всегда меньше 100 %. Указанные процессы можно учесть в кинетической модели, но кинетическое уравнение будет более сложным.

В качестве следующего приближения построим модель ядерного взрыва, учитывая расширение взрывного устройства в процессе деления ядер. Для этого необходимо оценить температуру процесса. Предположим, температура внутри заряда (развитие взрыва на 10 – 15 %) равна 10^8 К. Скорость расширения заряда – 10 км/с. Начальный радиус ядерного взрывного устройства объемом 1 м^3 – 62 см. Учитывая, что концентрация нейтронов и атомов урана зависит от радиуса в третьей степени, кинетическое уравнение взрывного процесса представим в следующем виде:

$$-dN/dt \sim 1,488 \cdot 10^{-11} \cdot (4,88 \cdot 10^{28} - 7621 \cdot 2^{t/t_0}) \cdot 2^{t/t_0} / (62 + 10 \cdot 10^5 \cdot t)^6.$$

Здесь $62 + 10 \cdot 10^5 \cdot t$ – радиус заряда в момент времени t , см.

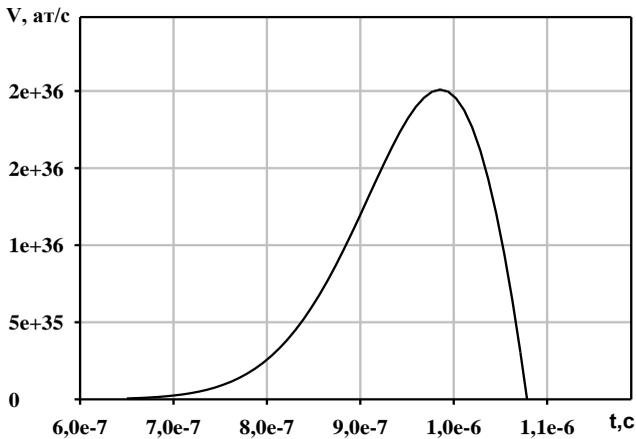


Рис. 14. Развитие ядерного взрыва при расширении заряда со скоростью 10 км/с

Важно, что расширение заряда увеличивает время жизни нейтрона t_0 внутри заряда. Так, частота столкновений реагирующих

частиц Z зависит от их концентрации $Z \sim a_U \cdot a_n$, время жизни нейтрона увеличивается пропорционально $(62 + 10 \cdot 10^5 \cdot t)^6$:

$$t_0 = 5 \cdot 10^{-9} \cdot [(62 + 10 \cdot 10^5 \cdot t) / 62]^6; \quad t/t_0 = 4,7666 t \cdot 10^{13} / (62 + 10 \cdot 10^5 \cdot t)^6.$$

Подставляя время жизни нейтрона в кинетическое уравнение, получим значение скорости ядерной реакции при расширении заряда со скоростью 10 км/с, рис. 14. При расширении ядерного заряда снижается скорость процесса деления ядер, мощность взрыва. Время взрывного процесса увеличивается до 1 – 1,1 микросекунды.

Предложенная модель позволяет указать два принципиальных подхода к созданию сверхкритической массы ядерного заряда. Первый метод заключается в быстром, взрывном сближении зарядов ядерного устройства. Мощность взрыва увеличивается, если применяют химические ВВ, дающие высокую скорость сближения заряда 8 – 10 км/с.

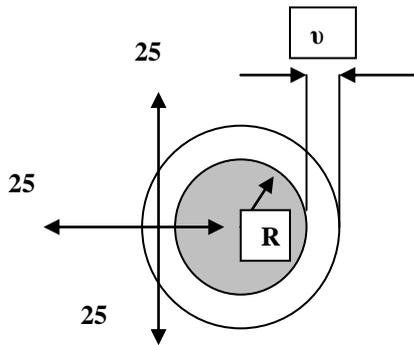


Рис. 15. Схема потерь нейтронов при сферической форме ядерного заряда

Расширение продуктов взрыва играет большую роль при величинах заряда, близких к критической массе. Предположим, радиус ядерного устройства равен 3 – 4 см в начальный момент взрыва. Достаточно скорости расширения продуктов взрыва на уровне 5 – 8 км/с, чтобы мощность взрыва снизилась в 10 раз. При скорости разброса ядерного заряда 10 км/с мощность взрыва снижается в сотни раз.

Модель позволяет определить условия, при которых происходит максимальное выделение энергии при взрыве. Так, максимальная скорость «идеального» взрыва равна $4,8 \cdot 10^{36}$ атомов/с. При расширении заряда в процессе взрыва со скоростью 10 км/с скорость

снижается до $2 \cdot 10^{36}$ атомов/с. При расширении заряда со скоростью 20 км/с мощность взрывного процесса снижается настолько, что взрыва как такового нет – происходит разброс ядерного заряда. Следовательно, существенную роль играет конструкция заряда, скорость сближения зарядов для создания сверхкритической массы. Для получения мощного взрыва необходимо как можно дольше удерживать взрывное устройство в сверхкритическом состоянии путем заключения его в плотную стальную оболочку.

Второй метод возможен при создании таких условий, когда ядерное горючее сжимается под действием мощной ударной волны. Этот способ реализуется в современных ядерных взрывных устройствах и называется методом имплозии – сжатия. Так, применяя мощные взрывы химического ВВ, можно сжать уран-235 или плутоний-239 в пять раз. При таком сжатии время жизни нейтронов снизится примерно в 25 раз, горючее перейдет в сверхкритическое состояние, произойдет ядерный взрыв. Метод имплозии позволяет с более высоким коэффициентом полезного действия использовать ядерное горючее и получать мощные взрывные ядерные устройства, основанные на делении урана-235 или плутония-239.

Потери нейтронов, происходящие во время взрыва, можно учесть, рассматривая форму ядерного заряда и время жизни нейтрона. При сферической форме ядерного взрывного устройства в верхней части сферы, имеющей радиус $v_n t_0$, около 75 % нейтронов не участвуют в делении ядер урана, рис. 15. Потери нейтронов обусловлены тем, что длина пробега 75 % частиц превышает размер, равный $v_n t_0$.

С учетом потерь нейтронов при ядерном взрыве общее количество нейтронов n_1 в произвольный момент времени внутри заряда можно рассчитать по формуле:

$$n_1 = 4\pi/3 v_0 [(0,75R^3 + 0,25(R + 2,5)^3 - 2,5^3] 2^{vt_0}.$$

Здесь R – радиус сферы, в которой все нейтроны участвуют в цепной реакции деления ядер урана-235, см (на рис. 10 эта часть заряда выделена темным цветом); $(R + 2,5)$ – радиус атомного заряда, см; 2,5 – длина пробега нейтрона в уране-235, см. v_n – скорость нейтрона, м/с; t_0 – время жизни нейтрона, с.

Представленная модель ядерного взрыва называется феноменологической. В моделях подобного типа применяют экспериментальные закономерности, полученные из исследований. Для ее анализа, расчета скорости взрыва нет необходимости создавать мощные вычислительные устройства. Из приведенного примера можно сделать заключение, что проблема моделирования ядерных

взрывов является чисто математической задачей, а ее решение зависит от способа расчета.

Для возможности анализа полученных формул, запишем математическую модель ядерного взрыва в виде системы уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} v = (k \cdot v_0 \cdot (N_0 - 0,5 \cdot n) \cdot n_l) / ((R + 2,5) + 10 \cdot 10^5 \cdot t)^6; \\ n_l = 4 v_0 \pi / 3 [(0,75R^3 + (R + 2,5)^3 - 2,5^3) 2^{t/t_0}]; \\ t_0 = 5 \cdot 10^{-9} \cdot [((R + 3,5) + 10 \cdot 10^5 \cdot t) / 3,5]^6. \end{array} \right.$$

Применяя представленную систему уравнений, можно не только адекватно оценить параметры ядерного взрыва, но и вычислить критическую массу урана-235. Так, при массе ядерного горючего менее 1,2 кг цепная ядерная реакция не развивается, так как $n_l = 0$, что следует из решения системы уравнений.

Следует предположить, что модели ядерных взрывов, рассчитанные на компьютерах с производительностью 10 триллионов операций в секунду, также являются феноменологическими. Причина заключается в том, что в ядерных взрывах развиваются очень высокие давления и температуры, при которых проявляются квантовые релятивистские эффекты. Расчетные методы с учетом квантовых релятивистских эффектов (энергии ионизации, давления, работы сжатия, температуры) выполнены, в основном, для простейших систем. Для сложных систем по-прежнему применяют полуэмпирические расчеты.

§ 5.2. Квантовые и релятивистские эффекты во взрывных процессах

Квантовые и релятивистские эффекты во взрывных процессах проявляются вследствие развития высоких давлений на фронте ударной волны, но математический аппарат квантовой механики для представления подобных процессов сложен в расчетной части. Так, одна из объективных причин, не позволяющая провести анализ устойчивости электронных оболочек атомов, обусловлена сложностью математического аппарата квантовой механики, несмотря на простоту ее концептуальных основ. Основы квантовой механики, математический аппарат сформулированы в 20 – 30-х годах двадцатого века. Точные расчеты двухэлектронных систем выполнены только в конце 50-х годов Киношitou, Пекерисом, Хартом и Герцбергом. Строгий математический расчет атомных и молекулярных систем, состоящих из трех и большего числа электронов, связан с применением

сложных математических выкладок, не приводящих к точности, превосходящей экспериментальные измерения.

Выполненные расчеты показали, что использование волнового уравнения необходимо сочетать с применением параметров, введенных в волновую функцию, а ее нахождение зависит от искусства выбора корреляционных параметров и вида функции. Достаточно высокая точность расчета достигнута только на основе применения релятивистского гамильтониана, позволяющего учесть радиационные поправки к уровням энергии электронов. В качестве примера можно привести уравнение для энергии основного состояния $1S_{1/2}$ водородоподобного атома, иона, полученное по теории Дирака:

$$E/\mu = -Z^2/2 - Z^4/8c^2,$$

где E – энергия атома водорода или водородоподобного атома, а.е.э.; μ – эффективная или приведенная масса электрона; Z – заряд ядра; c – скорость света в атомной системе координат, равная 137, 03604 атомных единиц скорости.

Сопоставляя уравнения для основного уровня энергий по Дираку и Шредингеру ($E/\mu = -Z^2/2$) отметим, что первая поправка по теории возмущений пропорциональна $-Z^4/8c^2$, что сказывается на расчетах уровней энергии атома водорода 1H в 4 или 5 значащей цифре.

В работе Дирака дано несколько форм релятивистской квантовой механики – мгновенная форма, точечная, фронтальная. К сожалению, все расчетные методы основных состояний многоэлектронных систем применяют в качестве основы волновое уравнение Шредингера. В соответствии с классификацией Дирака волновое уравнение Шредингера можно отнести к фронтальной форме, в которой поверхность фронта волны представлена волновым уравнением. Развитие фронтальной формы квантовой механики дает несомненный прогресс в развитии общих, концептуальных представлений о строении вещества. Предполагали, что, исследуя свойства матрицы плотности состояний, можно вычислить энергию основных состояний атома, молекулы с достаточно высокой точностью, не применяя эмпирические или полуэмпирические методы расчетов. Следует отметить, что эти надежды не всегда оправданы. По мнению автора этой книги, расчеты многоэлектронных систем с помощью волнового уравнения Шредингера, не имеют широкого, массового практического значения в силу их сложности. К тому же, применение волновых функций одноэлектронных систем часто приводит к неправильной сходимости интегралов движения.

Попытка представления основного состояния атома в виде комбинации мгновенной и точечной форм сделана в работе Лопанова А.Н.. Расчетный метод, основанный на комбинации мгновенной и точечной форм квантовой механики, позволяет упростить расчеты и не прибегать к сложным методам нахождения волновой функции для многоэлектронной системы. Оператор кинетической и потенциальной энергии равен произведению соответствующего одноэлектронного оператора на корреляционную функцию. Для двухэлектронной системы оператор H имеет вид:

$$H = (1 + x_1^2) T + x_1 x_2 / (1 + x_1^2 - 2 x_1 x_2 \cos \theta)^{0.5} U.$$

Здесь T, U – операторы одноэлектронной системы; x_1, x_2, θ – параметры корреляции.

Для расчета плотности вероятности микросостояний в отдельных точках фазового пространства проводят расчет фазового объема системы.

Формализм квантовой механики позволяет распространить предложенный подход на одноэлектронную систему и получить выражение для энергии основного состояния водородоподобного атома в релятивистском приближении:

$$E/\mu = c(c^2 - Z^2)^{0.5} - c^2.$$

Первые три поправки при разложении функции в ряд приводят к следующему значению энергии:

$$E/\mu = -Z^2/2 - Z^4/8c^2 - Z^6/16c^4 - 5Z^8/128c^6 + \dots$$

В данной работе рассмотрен пример построения модели атома углерода при корреляции фазовых траекторий электронов. Такой подход исключает применение эмпирических волновых функций, а фазовые состояния системы описывали методами квантовой статистики. Корреляционные параметры $x_i, x_k, \theta_i, \theta_k$ использовали как переменные варьирования при условии минимума энергии E атома или иона:

$$H_1 \psi = E \psi, H_1 = T_1 + U_1, T_1 = (1 + \sum n_i \cdot N_i^2 \cdot x_i^2) \cdot T,$$

$$U_1 = -\frac{1}{r} \cdot [(Z \cdot (1 + \sum x_i) - \sum (\frac{x_i}{(1 + x_i^2 - 2 \cdot x_i \cdot \cos \theta_i)})^{0.5} - \frac{1}{2} \cdot \sum x_i \cdot (\frac{x_k}{(x_i^2 + x_k^2 - 2 \cdot x_i \cdot x_k \cdot \cos \theta_k)})^{0.5}]$$

Здесь H_I – гамильтониан системы, ψ – одноэлектронная волновая функция, T_I , U_I – операторы потенциальной и кинетической энергии системы, T – оператор кинетической энергии одноэлектронной системы, i, k – индексы суммирования ($i = k$), r – расстояние от общего центра масс до произвольно выбранного электрона относительно которого проводят корреляцию фазовых траекторий частиц, $x_i = r / r_i$, $x_k = r / r_k$; θ_i, θ_{ik} – углы между векторами r, r_i, r_k, z – заряд ядра, n_i – количество электронов, находящихся на уровне с главным квантовым числом $N_i, N_i > 1$.

Рассмотрим подробно основные состояния углерода на примере двухэлектронного иона с зарядом +4. Уравнения зависят от корреляционных параметров x, θ :

$$T_I = (1 + x^2) \cdot T,$$

$$U_I = -\frac{6 \cdot (1 + x)}{r} + \frac{x}{r(1 + x^2 - 2 \cdot x \cdot \cos \theta)^{0.5}}.$$

Варьируя параметры корреляции $\delta E = 0$, определим точки фазовой траектории с максимальной электронной плотностью: $x = 1, \theta = \pi$.

Графически максимальную электронную плотность можно представить в виде вектора, проведённого от ядра атома углерода, в данную точку, рис. 16,17.

Собственные значения энергии E зависят от правильного выбора функции плотности состояния W :

$$dE = E_w W dx_1 \dots dx_k d\theta_1 \dots d\theta_k.$$

где E_w – корреляционная функция, определенная уравнениями корреляции.

В частном случае иона углерода C^{+4} собственные значения энергии равны:

$$E = -\int \int \frac{(6 \cdot (1 + x) - \frac{x}{(1 + x^2 - 2x \cos \theta)^{0.5}})^2}{2 \cdot (1 + x)^2} \cdot W(x, \theta) dx d\theta.$$

Рассматривали три модели функции плотности состояний. В первой модели полагали, что электронная плотность сосредоточена в

точке фазового пространства $x=1$, $\theta=\pi$, соответствующей нижней энергии углерода C^{4+} :

$$E = -(Z - 0,25)^2.$$

Во второй модели полагали, что электронная плотность сосредоточена по фазовым траекториям минимальной энергии системы. Так, в телесном угле объёмом $V = 1 - \cos(\theta/2)$ находили корреляционный параметр x и при условии для каждого элемента объёма $\delta E = 0$ рассчитывали энергию основного состояния углерода C^{4+} :

$$E = \frac{\int E(\theta) \cdot (1 - \cos \frac{\theta}{2}) d\theta}{\int (1 - \cos \frac{\theta}{2}) d\theta}.$$

Здесь нижний и верхний пределы интегрирования равны соответственно 0, 2π рад.

В третьем методе фазовый объём атома или иона разбивали на части и в каждом элементе определяли неопределённость импульса и объёма, предполагая, что функция плотности вероятности пропорциональна элементу фазового объёма:

$$W = A \cdot \Pi \cdot \Delta V_i; W(x, \theta) = A \cdot \Delta p_1^3 \cdot \Delta p_2^3 \cdot \Delta V_1 \cdot \Delta V_2,$$

здесь Π – знак произведения величин, Δp_i , ΔV_i – неопределённость импульса и неопределённость объёма во всех точках фазового пространства для каждого электрона, A – нормирующий множитель.

Заряд иона углерода +5, электронная конфигурация $1s^1$, основное состояние. Длина вектора a_1 равна 0,16662667 а.е.д. (атомных единиц длины).

Заряд иона углерода +3, электронная конфигурация $1s^2 2s^1$, основное состояние. Векторы a_1 , a_2 и a_3 , a_4 лежат во взаимно перпендикулярных плоскостях. Длины векторов a_1 , a_2 равны 0,17491343 а.е.д., длины векторов a_3 , a_4 равны 0,97174127 а.е.д.. Углы между векторами a_1, a_2 и a_3, a_4 составляют π рад.

Заряд иона углерода +1, электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^1$, основное состояние. Векторы a_1 , a_2 и a_3 , a_4 , a_5 лежат во взаимно перпендикулярных плоскостях. Длины векторов a_1 , a_2 равны 0,17422027 а.е.д., угол между ними составляет π рад. Длины векторов

a_3, a_4, a_5 равны 1,1461859 а.е.д., углы между векторами a_3 и a_4 , a_4 и a_5 , a_3 и a_5 составляют $2\pi/3$ рад.

Атом углерода, электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^2$, основное состояние. Векторы a_1, a_2 и a_3, a_4, a_5, a_6 лежат во взаимно перпендикулярных плоскостях. Длины векторов a_1, a_2 равны 0,17245802 а.е.д., угол между ними равен π рад. Длины векторов a_3, a_4, a_5, a_6 равны 1,2774668 а.е.д., углы между векторами a_3 и a_6, a_4 и a_5 составляют π рад.

Ион углерода C^{-1} , электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^3$, основное состояние. Длины векторов a_1 и a_2 равны 0,1722143 а.е.д., угол между ними равен 3,120778 рад. Длины векторов a_3, a_4, a_5, a_6 составляют 1,2874891 а.е.д., длина вектора a_7 равна 1,3120277 а.е.д..

В табл. 17 сопоставлены экспериментальные и расчётные потенциалы ионизации углерода. Экспериментальные и расчётные потенциалы ионизации брали из различных литературных источников. Хорошее совпадение эксперимента и расчёта наблюдали при использовании модели 3, в которой функцию плотности состояний находили из принципа неопределённости.

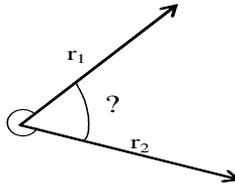


Рис. 16. Диаграмма основного состояния атома углерода с конфигурацией $1s^2$

r_1, r_2 – векторы электронной плотности; θ – угол между векторами, $x = r_1/r_2$

Расчёты, выполненные в нерелятивистском приближении, не учитывают некоторые взаимодействия в атомных системах, в частности зависимости массы частиц от импульса. С учётом релятивистских поправок, включая сдвиг Лэмба и масс-поляризационное взаимодействие, для электронной конфигурации $1s^1$ иона C^{+5} получено значение энергии, равное $-18,0086348244$ а.е.э.

Следует предположить, что это значение точнее экспериментальных измерений, проведённых к настоящему времени. Различие между нерелятивистским расчётом, выполненным с помощью волнового уравнения, равно 0,23 эВ.

Скептическое отношение к методам расчета, не применяющим экспериментальные или подгоночные параметры волновых функций, можно наглядно иллюстрировать на примере результатов расчетов распределения электронной плотности и энергии связей актиноидов и лантаноидов (All-Electron ab *Initio* Methods). Достаточно полный обзор по расчетам структур актиноидов представлен в работе Валерии Першиной. Так, применяя метод расчета основных состояний многоэлектронных систем на основе корреляции фазовых траекторий электронов, можно оценить, что различие в расчетах энергии основных состояний электронов для актиноидов, выполненных в релятивистском и нерелятивистском приближениях, составит сотни и даже тысячи эВ.

Таблица 16

Расчёт энергии основных состояний углерода

Заряд углерода	Модель расчёта, энергии, (-E), а.е.э.		
	1	2	3
-1	37,911264	37,900472	37,899514
0	37,886117	37,871532	37,851914
+1	37,513099	37,489114	37,437534
+2	36,921412	36,648953	36,539663
+3	35,113324	34,619462	34,780146
+4	33,062500	32,457565	32,409978
+5	18,008635	18,008635	18,008635

В работе Першиной различные авторы дают неверные оценки между релятивистскими и нерелятивистскими расчетами основных состояний электронов на уровне нескольких эВ (в действительности, разница должна достигать сотен эВ), что свидетельствует о применении феноменологических моделей расчетов. Фактически расчет полной энергии атома не проведен, а раз не проведен полный квантовый расчет, подобно тому, как это выполнено для атома водорода, то о точных отклонениях между релятивистскими и нерелятивистскими расчетами упоминать некорректно.

Для полного и строгого расчета энергии основного состояния атома (*Initio* Methods) необходимо провести последовательный расчет энергии в релятивистском и нерелятивистском приближениях всех электронов на каждом энергетическом уровне.

Расчётные и экспериментальные потенциалы ионизации углерода

Ионизация иона или атома	Потенциал ионизации, эВ. Модель расчёта 3	Потенциалы ионизации, эксперимент, эВ
$C^{-1} - e = C^0$	1,295174	1,27 – 1,37
$C^0 - e = C^{+1}$	11,275031	11,24 – 11,264
$C^{+1} - e = C^{+2}$	24,430531	24,28 – 24,80
$C^{+2} - e = C^{+3}$	47,875401	47,55 – 47,9
$C^{+3} - e = C^{+4}$	64,490849	64,1 – 64,5
$C^{-1} - e = C^0$	1,295174	1,27 – 1,37
$C^0 - e = C^{+1}$	11,275031	11,24 – 11,264

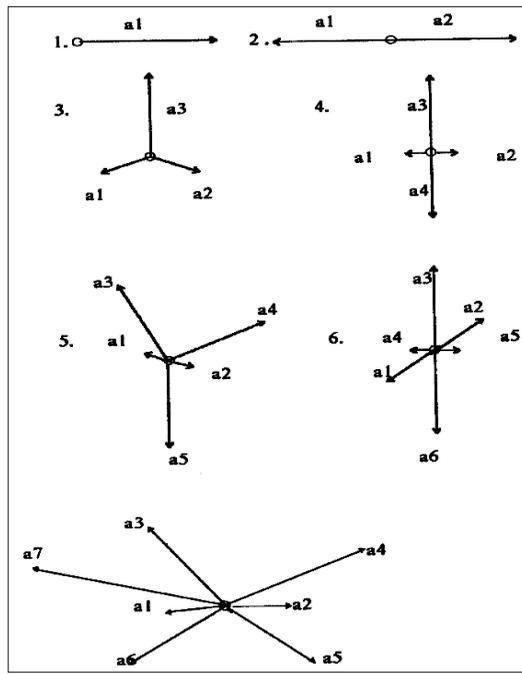


Рис. 17. Векторы максимальной электронной плотности углерода.
Соответственно (1–7): C^{+5} , C^{+4} , C^{+3} , C^{+2} , C^{+1} , C^0 , C^{-1}

Суммируя энергии всех электронов, получим полную энергию атома (точнее, полная энергия атома определяется в каждой точке фазового пространства и зависит от количества частиц и их «весового» вклада).

В качестве примера оценим различие между релятивистскими и нерелятивистскими расчетами энергии основного состояния водородоподобного иона гафния ($Hf, Z = 72$).

В соответствии с нерелятивистским расчетом энергия водородоподобного иона равна:

$$E = -Z^2 / 2 = -72^2 / 2 = -2592 \text{ а.е.э.}$$

Релятивистский расчет (без учета масс-поляризационного взаимодействия и других тонких эффектов) позволяет получить более точное значение энергии основного состояния:

$$E = 137(137^2 - 72^2)^{0,5} - 137^2 = -2801 \text{ а.е.э.}$$

Здесь 137 – скорость света в атомной системе координат.

Различие между релятивистским и нерелятивистским расчетом равно 209 а.е.э. или 5684,94 эВ. Учет энергии электронов, находящихся на более высоких энергетических уровнях, приводит к еще более сильному различию между релятивистским и нерелятивистским расчетом.

В работах, применяющих так называемые «чистые расчеты», представлен расчет энергии диссоциации гидрида гафния HfH_4 , выполненный в релятивистском и нерелятивистском приближениях. Различие между расчетами авторы дают на уровне 0,022 а.е.э. или 0,6 эВ. Анализ этих данных позволяет сделать вывод, что авторы применяют полуэмпирические расчеты (в рамках теории Дирака–Фока). Так называемые «чистые расчеты» для трансурановых элементов не выполнены и в начале 21 века.

Рассмотрим предложенный метод для расчета энергии сжатия атома и молекулы водорода до расстояний, при которых начинают действовать ядерные силы. Решение этой задачи важно для оценки энергии, затраченной на сжатие вещества в ядерных и термоядерных взрывных устройствах. Многие исследователи оценивают энергию сжатия на основе задачи по сближению ядер атомов водорода, не учитывая наличие электронов. Подобное приближение является грубым и не отражает реальные процессы, происходящие при сжатии вещества. Действительно, невозможно выделить только электроны или протоны и проводить сжатие этих частиц. Некорректными являются и расчеты,

выполненные на основе кулоновских взаимодействий для двух частиц или с помощью с помощью зависимости энергии сжатия от скорости распространения упругих волн по веществу (скорости звука).

В расчетах использовали атомную систему координат. В атомной системе координат постоянная Планка ($6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж/с), деленная на 2π , равна единице; масса электрона равна единице; скорость света ($2,99792458 \cdot 10^8$ м/с) равна $137,0360387$ атомных единиц скорости, заряд электрона ($1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл) равен единице; атомная единица энергии равна $4,3594302 \cdot 10^{-18}$ Дж; атомная единица длины – $5,2917706 \cdot 10^{-11}$ м.

Процедура расчета включает составление квантового корреляционного уравнения и выбор функции плотности состояний. Наиболее простой метод расчета заключается в определении электронной плотности, которая сосредоточена по фазовым траекториям минимальной энергии системы. В телесном угле объёмом $V = 1 - \cos(\theta / 2)$ находим корреляционный параметр x и при условии для каждого элемента объёма $\delta E = 0$ рассчитываем энергию основного состояния. Например, общая энергия атома водорода в нерелятивистском приближении равна сумме кинетической и потенциальной энергии:

$$E = T + U; E = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{r}.$$

Учитывая квантовые свойства системы (соотношение между импульсом и радиусом до точки фазовой траектории $p = 1 / r$), получим корреляционное уравнение с одним неизвестным:

$$E = \frac{1}{2r^2} - \frac{1}{r}.$$

По условию движения частицы по фазовым траекториям ($\delta E = 0$) для каждого элемента объёма $V = 1 - \cos(\theta/2)$ энергия равна $-0,5$ а.е.э., поэтому полный интеграл движения (энергия основного состояния атома водорода) равен $-0,5$ а.е.э.

В релятивистском приближении корреляционное уравнение атома водорода имеет вид:

$$E = \frac{137}{r} \sqrt{1 + 137^2 r^2} - \frac{1}{r} - 137^2.$$

Здесь 137 – скорость света в атомной системе координат.

Энергетические диаграммы состояния атома водорода в координатах энергия системы – расстояние между элементами фазового объема представлены на рис. 18.

Анализируя энергетическую диаграмму можно отметить, что для сжатия водорода до расстояний между элементами фазового объема $0,01 - 0,001$ а.е.д. ($5,29 \cdot 10^{-13} - 5,29 \cdot 10^{-14}$ м) необходимо затратить энергию, равную 4368,15; 118510,70 атомных единиц энергии соответственно, или 0,118814 – 3,223491 МэВ. Оценка энергии сжатия водорода в нерелятивистском приближении соответственно: 0,133 – 13,57 МэВ – в соответствие с нерелятивистским расчетом получено завышенное значение энергии сжатия водорода.

Представленные результаты позволяют высказать утверждение, что для расчета энергии сжатия с целью определения условий проведения термоядерного взрыва, во-первых, необходимо использовать только релятивистское приближение расчета. Во-вторых, оценка энергии сжатия на основе кулоновских сил без учета квантовых свойств системы не адекватна. Так, основываясь на расчетах сил только кулоновского взаимодействия, приведена энергия сжатия до расстояний, на которых начинают действовать ядерные силы, равная 0,15 МэВ.

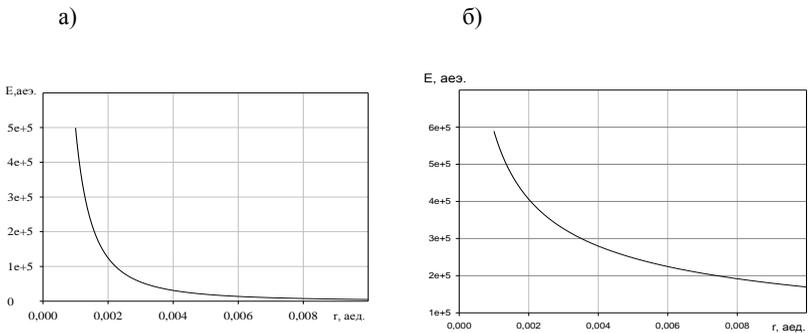


Рис. 18. Энергетические диаграммы:

а) атома водорода в нерелятивистском и релятивистском приближениях; б) при сжатии двух ядер и атомов водорода

Выполним расчеты энергии сжатия для молекулы водорода. Отличие от других расчетов заключается в том, что в молекуле водорода необходимо выбрать точки фазового объема, соответствующие минимальной энергии молекулы, рис. 18, б. Эти

точки выбраны после анализа корреляционного уравнения для молекулы водорода в общей форме при условии $\delta E = 0$.

Корреляционное уравнение для представленной диаграммы в релятивистском приближении имеет следующий вид (рис. 19):

$$E = \frac{2 \cdot 137}{r} \sqrt{1 + 137^2 r^2} - \frac{2 - \frac{1}{\sqrt{2}}}{r} - 137^2.$$

Решая уравнение из условия минимума энергии определим, что энергия сжатия молекулы водорода до расстояния 0,01 а.е.д. равна 4870,71 а.е.э. Сопоставляя выполненные расчеты, отметим, что полученные величины достаточно близки между собой (4368,15; 4870,71).

Полученные результаты предсказуемы. Действительно, рассматривая сложную систему, можно отметить, что основным параметр в расчетах – расстояние между элементами фазового объема системы. Энергия сжатия водорода с учетом релятивистских и квантовых эффектов одинакова для веществ в атомарной и молекулярной формах. Основным параметр энергии сжатия – расстояние между точками фазового объема водорода равны в атомарной и молекулярной системе. Различие в расчетах вызвано числом частиц и их взаимным расположением.

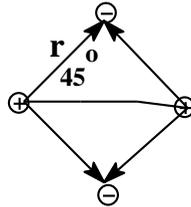


Рис. 19. Фазовая точки для молекулы водорода, соответствующая минимальной энергии фазового объема системы

Таким образом, корреляционное волновое уравнение существенно упрощает расчёты многоэлектронных систем во взрывных процессах и позволит исследовать структуру веществ путём нахождения корреляционных параметров системы, которые характеризуют взаимное расположение атомов, атомных групп и направленность валентных связей.

Большого взрыва

§ 6.1. Теория «Большого взрыва» образования Вселенной

Существуют предпосылки считать, что Вселенная и окружающая нас Природа образовалась в результате взрыва. Создана специальная теория происхождения вещества Вселенной, которая называется «Теория Большого взрыва». Если теория верна, то Большой взрыв – критический процесс.

По современным оценкам Взрыв произошел 13 – 15 миллиардов лет назад. После взрыва Вселенная расширяется, развивается – в Природе происходит синтез новых элементов, происходит усложнение строения Вселенной.

Одними из основных параметров, которые необходимо найти для построения модели Большого взрыва – это плотность вещества и температура до взрыва и в различные этапы его протекания.

Некоторые ученые предполагают, что плотность вещества до взрыва, равна 10^{97} кг/м³.

Температура – второй важный параметр, характеризующий свойства вещества до и после Взрыва. Возникли две теории – «горячей» и «холодной» Вселенной. Доказательства, что Вселенная была «горячей», получены в 1960-1965 г. Большинство космологов считает, что вещество в начале Взрыва Вселенной было сверхплотным и горячим с температурой более 10^{15} К (теория «горячей Вселенной»).

В 1948 г. советский физик Г. Гамов выдвинул гипотезу образования вещества в результате Большого взрыва. Согласно гипотезе Гамова синтез элементов осуществлялся во время Большого взрыва. В процессе Взрыва происходил захват атомными ядрами нейтронов с испусканием γ -квантов. Дальнейшие ядерные реакции связаны с распадом тяжелых ядер и образованием различных элементов.

Детальные расчеты показали, что в теории Г. Гамова невозможно объяснить образование элементов, следующих за литием.

Так, на раннем этапе эволюции вещества через 100 секунд после начала взрыва, при температуре $\sim 10^9$ К в термоядерных реакциях образуются изотопы водорода и гелия. Образование тяжелых элементов не происходит. Элементы, следующие за литием, образовались через миллиарды лет в процессе звездной эволюции.

В 1939 г. Г. Бете впервые рассмотрел комбинированный углеродный, азотный и кислородный цикл (CNO-цикл). В цикле рассмотрен механизм термоядерной реакции образования гелия из водорода. Термоядерные реакции синтеза гелия происходят в звездах.

Основная особенность CNO-цикла состоит в том, что ядра углерода играют роль катализатора, а синтез сводится к добавлению четырех протонов с образованием ядра ${}^4\text{He}$.

В 1957 г. ученые предположили процессы звездной эволюции, в которых происходит образование атомных ядер и элементов.

1. Термоядерная реакция с участием ядер водорода. В результате этого процесса образуются ядра ${}^4\text{He}$.

2. Термоядерная реакция с участием ядер гелия. В результате реакции ${}^4\text{He} + {}^4\text{He} + {}^4\text{He} \rightarrow {}^{12}\text{C} + \gamma$ образуются ядра атома углерода.

3. В ядерных реакциях захвата протонов, нейтронов, ядер гелия образуются элементы кислорода ${}^{16}\text{O}$, неона ${}^{20}\text{Ne}$, магния ${}^{24}\text{Mg}$, кремния ${}^{28}\text{Si}$ и других элементов.

При температуре $5 \cdot 10^9$ К в звездах протекает разнообразное количество ядерных реакций. Образуются химические элементы от лития до железа Fe и никеля Ni. Ядра с атомной массой 60 – 70 обладают наибольшей энергией связи. На этих элементах останавливается цепь ядерных реакций синтеза, сопровождающихся выделением энергии.

Элементы тяжелее железа образуются в результате захвата нейтронов и последующего α -распада, который повышает порядковый номер элементов. Если скорость последовательного захвата нейтронов больше скорости α -распада атомного ядра, то в результате нескольких последовательных захватов нейтронов образуется стабильное ядро. Подобные процессы происходят в результате взрывов Сверхновых звезд. Ядра с недостатком нейтронов образуются в термоядерных реакциях захвата протона и образованием последующей стабильной системы.

Схема образования элементов лития Li, бериллия Be, бора B детально разработана только в 1960 – 2000 г. Образовавшись в звездах, эти ядра должны разрушаться в реакциях под воздействием протонов.

Элементы лития, бериллия, бора синтезируются в результате взаимодействия гамма-излучения с межзвездной пылью.

Как следствие проявления Большого Взрыва вещество во Вселенной распределено следующим образом. Основная масса вещества состоит из водорода – 90 % всех атомов. На втором месте по распространенности стоит гелий. Далее следует минимум, соответствующий таким элементам как литий, бериллий и бор. За минимумом следует максимум, который обусловлен повышенной распространенностью углерода и кислорода. За кислородным максимумом наблюдают постепенное падение распространенности

элементов до скандия. Некоторое повышение распространенности происходит для элементов с зарядами ядер 25 – 35. Исследователи наблюдают различие между элементами с четным и нечетным зарядами ядер. Элементы с четным зарядом ядра более распространены в природе. Ядра таких элементов как селен ^{74}Se , криптон ^{78}Kr , молибден ^{92}Mo , рутений ^{96}Ru имеют распространенность в сто раз меньшую, чем соседние ядра.

Разлет галактик и их скоплений во Вселенной – это следствие Большого взрыва. В соответствие с современными представлениями астрономический взрыв не начался из определенного центра, распространяясь на все большие области, а произошел во всем существовавшем пространстве. Существовавшее в начале взрыва пространство могло быть конечным (теория замкнутого мира), так и бесконечным (теория открытого мира).

У Большого взрыва есть общие черты с взрывом химического или ядерного взрыва. Так, после взрыва вещество охлаждается при расширении, падает и его плотность.

В космологии эволюцию Вселенной разделяют на несколько периодов. Адронная эра – начальная фаза взрыва, характеризующаяся высокой температурой и плотностью вещества, состоящего из элементарных частиц – «адронов». За адронной эрой следует лептонная эра, характеризующаяся снижением энергии частиц и температуры вещества, которое состоит из элементарных частиц «лептонов». Адроны распадаются в мюоны и мюонное нейтрино – образуется «нейтринное море». Третий период – фотонная эра или эра излучения. Фотонный период характеризуется снижением температуры, аннигиляцией электронов и позитронов. Давление излучения таково, что происходит разделение вещества и антивещества. Заключительный период развития Вселенной – звездная эра. Звездная эра характеризуется преобладанием частиц, продолжается со времени завершения Большого взрыва до наших дней.

В теории происхождения Вселенной существуют трудности математического характера. Так, сторонники Большого взрыва сталкиваются с проблемой сингулярности, поскольку исходное состояние Вселенной в разработанной ими модели не поддается математическому описанию. Вселенная представляла собой точку пространства бесконечно малого объема, имевшую бесконечно большую плотность и температуру. Подобное состояние вещества не может быть описано математически и составляет основную проблему, не поддающуюся математическому представлению, т.е. «сингулярности». Вселенная возникла из сингулярности, то есть из

точки с нулевым объемом и бесконечно высокой плотностью и температурой.

Рассмотрим течение процесса Большого взрыва в различные периоды времени. К концу первой миллионной доли секунды существовала первичная материя, состоящая из частиц и излучения (фотонов). Материя Вселенной представляла собой электронно-позитронные пары, насыщенные электромагнитным излучением. Вещество находилось в состоянии теплового равновесия.

В первые мгновения все имевшиеся частицы должны были непрерывно возникать (парами – частица и античастица) и аннигилировать. Взаимное превращение частиц в излучение и обратно продолжалось до тех пор, пока плотность энергии фотонов превышала значение пороговой энергии образования частиц. Когда возраст Вселенной достиг одной сотой доли секунды, ее температура упала примерно до 10^{11} К, став ниже порогового значения, при котором могут рождаться протоны и нейтроны.

Через секунду в процессе Большого взрыва предполагают, что температура равна 10^{10} К. Расчет температуры в зависимости от времени представлен ниже, но отметим, что при температуре менее 10^{10} К нейтрино перестали взаимодействовать с веществом. Вселенная стала «прозрачной» для нейтрино. Электроны и позитроны еще продолжали аннигилировать и возникать снова, но через 10 секунд уровень плотности энергии излучения упал ниже порога рождения новых частиц, и огромное число электронов и позитронов превратилось в излучение (катастрофический процесс) аннигиляции. По окончании этого процесса осталось определенное количество электронов, достаточное, чтобы, объединившись с протонами и нейтронами, дать начало тому количеству вещества, которое мы наблюдаем сегодня во Вселенной.

§ 6.2. Особенности построения модели Большого взрыва

Теория Большого взрыва до конца не разработана, нуждается в дополнениях и уточнениях. Как отмечено, одной из основных проблем теории Большого взрыва является «сингулярность». К 2006 г. это препятствие не смогли преодолеть ученые, разрабатывающие теорию Большого взрыва. Данная теория сталкивается с непреодолимыми проблемами математического характера. В большинстве научных или популярных изложений теории Большого взрыва математические сложности, связанные с сингулярностью, замалчиваются или носят характер постулата. Если какая-либо модель Вселенной постулирует сингулярность, это создает большие теоретические трудности.

Существуют работы, которых предложили теорию «Бесконечно пульсирующей Вселенной». В соответствии с этой теорией, Вселенная расширяется, а затем сжимается до сингулярности, затем вновь расширяется и снова сжимается. Построены многочисленные модели взрыва Вселенной, которые показали, что вещество расширяется. На ранней стадии наблюдают анизотропию вещества, а затем расширение происходит в соответствие с законом Хаббла.

В 1929 г. астроном Э. Хаббл установил, что существует зависимость между скоростью расширения галактики V и расстоянием до нее R :

$$V = HR.$$

Здесь H – постоянная Хаббла, км/с Мпк.

По различным оценкам значение постоянной Хаббла находится в интервале 50 – 100 км/с Мпк. (1 парсек – расстояние, соответствующее параллаксу в одну секунду дуги, равно $3,08568 \cdot 10^{13}$ км). Как правило, в расчетах принимают постоянную Хаббла, равную 75 км/с Мпк (1 парсек – 3,26 светового года – расстояния, проходимого светом за тропический год).

Наблюдения космологического расширения и средней плотности вещества во Вселенной являются не единственными способами проверки космологической теории. В разных моделях Вселенной физические процессы различны, ведут к различным следствиям. Например, разный темп расширения Вселенной вблизи сингулярности меняет процессы и ведет к разному химическому составу вещества, из которого образуются галактики и звезды.

Процессы вблизи сингулярности обусловили последующую эволюцию окружающего нас мира и создали картину мира с галактиками, звездами, планетами, жизнью, которую мы наблюдаем сегодня. Наблюдения сегодняшней картины расширения вещества не могут решить проблемы установления свойств и законов в прошлом Вселенной. Оказывается, что разные предположения о характере расширения вблизи сингулярности могут привести к модели однородного и изотропного разбегания галактик и их скоплений.

Для определения того, как происходило расширение вблизи сингулярности, какие протекали процессы, нужно провести расчеты при разных предположениях о расширении, о состоянии и составе вещества Вселенной и сравнить результаты расчетов с наблюдениями. Это позволит определить, какие из предположений истинны, также создать модель достаточно точной картины прошлого Вселенной.

Реконструкция истории Вселенной 10-20 миллиардов лет назад – трудная задача построения модели Большого взрыва.

Современная квантовая теория предсказывает возникновение квантовых эффектов тяготения вблизи сингулярности. Современная теория тяготения не является квантовой теорией, поэтому она не может предсказать эффекты, связанные с квантованием в масштабах всей Вселенной. Можно оценить пределы применения теории тяготения, пользуясь методом размерностей. Теория размерностей позволяет приближенно оценить параметры, где существен тот или иной процесс, когда неизвестна детальная теория процесса, а известны общие его параметры.

Так, необходимо установить предел радиуса кривизны пространства и времени, выше которого существенны параметры тяготения, квантовые эффекты и релятивистские эффекты. Установим радиус кривизны, т. е. величины, имеющая размерность длины, при которой существенны квантовые явления. Для оценки радиуса кривизны существует следующий алгоритм. В соответствии с теорией размерности составим произведение из трех констант (скорость света, постоянная Планка, гравитационная постоянная), возведенных в такие степени, чтобы произведение имело размерность длины:

$$R = [Gh / (c^3 2\pi)]^{0.5} = 10^{-35} \text{ м.}$$

Расстояние R называют длиной Планка, равной 10^{-35} м.

Квантовые эффекты в гравитации становятся определяющими, если радиус кривизны пространства и времени становится равным величине $R = 10^{-35}$ м. В таких условиях современная теория тяготения не применима.

Можно вычислить момент времени после начала взрыва Вселенной, плотность физической материи, когда квантовыми эффектами гравитации можно пренебречь. Первая величина, равная 10^{43} с, получается делением R на скорость света. Вторая величина оказывается равной 10^{93} г/см³. Эта плотность более чем на сто двадцать порядков больше сегодняшней средней плотности во Вселенной и почти на восемьдесят порядков больше плотности атомного ядра.

Как правило, модели Большого взрыва адекватно отражают физические законы до плотностей вещества порядка 10^{14} г/см³.

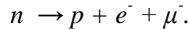
При сверхвысокой плотности все процессы превращения частиц идут быстро, гораздо быстрее, чем меняется плотность вещества в ходе расширения, т. е. быстрее, чем меняются условия, при которых протекают реакции. Это означает, что состав вещества определяется в каждый момент такими величинами, как плотность, температура и не

зависит от предшествующей истории. Вероятно, расширяющееся вещество было однородным. Состояние равновесия при плотности 10^{14} г/см³ может быть вычислено по современной теории. Незнание свойств вещества при плотности, например, 10^{30} г/см³, где могут играть роль и неизвестные частицы и проявляться неизвестные законы, не позволяют предсказать параметры существования системы. Для того чтобы рассчитать, что происходит в этом веществе, из чего оно будет состоять в результате быстро протекающих ядерных реакций, знания одной плотности материи недостаточно. Необходимо знать температуру, давление, взаимодействие между частицами и другие параметры. В общем случае таких параметров несколько, но можно выделить наиболее важные термодинамические функции, играющие роль потенциалов. Важное свойство материи – это энтропия. Чем больше нагрето вещество, тем больше в нем световых квантов – фотонов (и больше энергия каждого кванта). Число квантов, приходящееся на одну тяжелую частицу барион, характеризует степень энтропии (точнее, удельную энтропию). Вторым параметром – лептонный заряд. Во Вселенной лептонный заряд характеризуется разностью числа нейтрино и антинейтрино во Вселенной, приходящихся на один барион, плюс разность числа электронов и позитронов, приходящихся на один барион.

Оба числа остаются постоянными и не меняются с расширением Вселенной. В этом их преимущество перед другими параметрами системы (температура), которые также могли бы характеризовать состояние вещества. Другие параметры меняются с расширением. Развитие теории элементарных частиц привело к заключению, что в начале расширения Вселенной существенны так называемые фазовые переходы, поэтому предыстория расширения важна.

Чтобы рассчитать ядерные реакции в начале расширения по модели Фридмана надо задать два числа: энтропию S и лептонный заряд L . Расчет ядерных реакций позволяет предсказать химический состав вещества, из которого формируются галактики, звезды, межзвездный газ. Сравнение предсказания с наблюдениями выявит истинные условия в прошлом.

Первое возможное предположение: энтропия равна нулю, лептонный заряд равен нулю ($S = 0$; $L = 0$). Это предположение соответствует тому, что при отсутствии конкретной теории сверхплотного состояния все вещество Вселенной существовало в виде холодных нейтронов. Предлагаемый вариант начального состава вещества приводит к противоречию с наблюдениями. В ходе расширения нейтроны n будут распадаться на протоны p , электроны e^- и антинейтрино $\bar{\mu}$:



Образующийся протон будет соединяться с нейтроном, давая дейтрон D . Реакции синтеза атомных ядер будут продолжаться до тех пор, пока не образуется α -частица – ядро атома гелия. Таким образом, все вещество превратится в гелий. Этот вывод противоречит наблюдениям. Известно, что молодые звезды и межзвездный газ состоят в основном из водорода, а не из гелия. Таким образом, наблюдения отвергают холодную (энтропия Вселенной $S = 0$) нейтронную гипотезу первичного вещества.

Другой вариант начальных условий разработан в работах физика Гамова и его соавторов в сороковых-пятидесятых годах. Это так называемый «горячий» вариант начальной стадии расширения Вселенной. Предполагалось, что на начальной стадии температура была весьма высока и энтропия Вселенной велика: $S \gg 1$. При большой энтропии S величина лептонного заряда не играет роли, если только она не слишком велика, поэтому можно предположить, что $L = 0$. Основная цель авторов гипотезы горячей Вселенной заключалась в том, чтобы, рассматривая ядерные реакции в начале космологического расширения, получить наблюдаемое в настоящее время соотношение между количеством различных химических элементов и изотопов.

В 1940 – 1950 годы ошибочно полагали, что время, протекшее с начала расширения, составляет 2– 5 миллиардов лет. Неправильные расчеты возраста Вселенной были связаны с заниженными оценками расстояний до галактик и с завышением постоянной Хаббла. Сравнивая это время с возрастом Земли – порядка, $(4 - 6) \cdot 10^9$ лет, авторы полагали, что Земля и планеты сконденсировались из первичного вещества, и все химические элементы образовались на ранней стадии расширения Вселенной, так как больше они нигде не успевали образоваться.

Согласно современным исследованиям, выполненным к началу 21 века, время расширения Вселенной равно примерно 15 миллиардов лет – $15 \cdot 10^9$. Земля образовалась не из первичного вещества, а из вещества, прошедшего стадию нуклеосинтеза в звездах. Теория нуклеосинтеза в звездах успешно объясняет основные законы распространенности элементов в предположении, что первые звезды образовались из вещества, состоящего главным образом из смеси водорода и гелия. Таким образом, необходимость объяснения происхождения всех элементов (в том числе и тяжелых – железа, свинца и т. д.) на ранней стадии расширения Вселенной отпала.

Исследователи отмечали, что содержание гелия в звездах и газе нашей Галактики гораздо больше, чем это можно объяснить

нуклеосинтезом в звездах. Следовательно, синтез гелия должен происходить на раннем этапе расширения Вселенной. Основным веществом Вселенной и сейчас является водород. В теории горячей Вселенной все вещество не превращается в гелий, как это было в варианте холодной нейтронной жидкости. В горячем веществе при $S \gg 1$ имеется много фотонов, которые взаимодействуют с дейтерием, обрывая цепочку реакций, ведущую к синтезу гелия. Когда Вселенная, расширяясь, достаточно охлаждается (до температуры меньше миллиарда градусов), то некоторое количество дейтерия уже сохраняется и приводит к синтезу гелия. Теория «горячей Вселенной» дает определенные предсказания о содержании гелия в дозвездном веществе – распространенность гелия должна быть около 30 % по массе.

В 1960 – 1970 г. высказано предположение, что «теория горячей Вселенной» не обязательна для того, чтобы объяснить превращение всего вещества в гелий (Я. Б. Зельдович). Можно оставаться в рамках холодной модели, но считать, что лептонный заряд не равен нулю. В этой модели предполагалось, что вещество в начале космологического расширения состоит из протонов, электронов и нейтрино, в равных количествах. Лептонный заряд L равен двум; энтропия S равна нулю. Равное число электронов и протонов необходимо из условия электрической нейтральности вещества.

Необходимость введения гипотезы нейтрино в «холодной» модели заключается в том, что при высокой плотности в холодном веществе превращение протонов в нейтроны не происходит, если есть нейтрино. Нейтрино не позволяют возникать новым частицам – процесс оказывается запрещенным.

Таким образом, холодное вещество при наличии нейтрино в ходе расширения превращается в водород. Остальные элементы, согласно гипотезе, образовывались в звездах.

Первоначально теории горячей и холодной Вселенной связывали с попытками дать объяснение распространенности химических элементов в дозвездном веществе. Такие наблюдения сложны и зависят от многих предположений. Но теория «горячей Вселенной» дает одно важнейшее предсказание, которое является прямым следствием большой энтропии вещества. Это предсказание существования в нашу эпоху реликтового электромагнитного излучения во Вселенной, оставшегося от той эпохи, когда вещество в прошлом было плотным и горячим.

В процессе космологического расширения вещества температура падает. К настоящему моменту должно остаться электромагнитное излучение с температурой в разных вариантах теории от долей градусов до 20 – 30 К. Такое излучение, которое должно остаться с древних эпох

эволюции Вселенной, если она действительно была горячей, получило название реликтового. Электромагнитное излучение с малой температурой представляет собой радиоволны с длиной волны в сантиметровом и миллиметровом диапазонах. Решающим экспериментом по проверке того, была ли Вселенная горячей или холодной, являются, следовательно, поиски такого излучения. Если оно есть, Вселенная была горячей, если его нет – холодной.

Первые теоретические оценки ожидаемой температуры реликтового излучения содержатся еще в работах Гамова и Алфера, выполненных в 1950 – 1955 г. Они указывали цифру около 5 градусов по Кельвину. В работе советских астрофизиков А. Г. Дорощкевича, И.Д. Новикова в 1964 г. рассчитана интенсивность реликтового излучения, которая должна лежать в сантиметровой области спектра, интенсивность излучения радиогалактик и других источников.

Реликтовое излучение было открыто в 1965 г. сотрудниками американской компании «Bell» Пензиасом и Вилсоном. Американские ученые работали по установке рупорной радиоантенны, созданной для наблюдения спутника «Эхо». Они обнаружили фоновый радиошум, приходящий из космоса. Радиошум не зависел от направления антенны. Ученые Дикке, Пиблс, Ролл и Вилкинсон дали космологическое объяснение измерениям Пензиаса и Вилсона, как доказательства горячей модели Вселенной. Расчеты и наблюдения Пензиаса и Вилсона показали, что температура излучения равна 3 К.

В последующие годы измерения были проведены на различных длинах волн от десятков сантиметров до долей миллиметра. Наблюдения показали, что спектр излучения равновесный, как это и предсказывалось теорией горячей Вселенной. Он соответствует формуле Планка для равновесного излучения с температурой 3 К. Если измерять на одной и той же длине волны интенсивность реликтового излучения, приходящего к нам с разных направлений, то в пределах точности измерений она оказывается одинаковой. Точность измерения составляет десятые доли процента. Это обстоятельство является важным доказательством того, что расширение Вселенной происходит изотропно не только сейчас, но и в далеком прошлом, когда плотность вещества была в тысячи раз больше, чем современная. Вселенная прозрачна для реликтового излучения, и оно приходит к нам с огромных расстояний. Реликтовое излучение не возникло в каких-либо источниках подобно свету звезд или радиоволнам в радиогалактиках. Реликтовое излучение существовало с самого начала расширения Вселенной. Оно было в горячем веществе Вселенной, которое расширялось от сингулярности.

Если подсчитать плотность энергии, которая содержится в реликтовом излучении, то она окажется в 30 раз больше, чем плотность энергии в излучении от звезд, радиогалактик и других источников вместе взятых. Можно подсчитать число фотонов реликтового излучения, находящихся в каждом кубическом сантиметре Вселенной. Оказывается, что концентрация фотонов равна 500 штук в см^3 .

Плотность обычного вещества во Вселенной около 10^{-30} ($\text{г}/\text{см}^3$). Таким образом, кванты электромагнитных волн распространены в природе больше, чем обычное вещество.

Открытие реликтового излучения является большим достижением современной науки. Оно позволяет сказать, что на ранних стадиях расширения Вселенная была горячей. Предсказание реликтового излучения сделано в рамках теории расширяющейся Вселенной, поэтому его открытие подтверждает правильность гипотезы Большого взрыва.

При изучении процессов вблизи сингулярного состояния удобно принять за начало отсчета времени момент, когда плотность вещества была формально бесконечно большой. Этот момент условно принимается за нуль времени. Зависимость между критической плотностью и постоянной Хаббла H равна :

$$H^2 = 8\pi G\rho / 3.$$

Здесь G, ρ – соответственно гравитационная постоянная и критическая плотность материи

Величина $1/H$ равна общему времени расширения Вселенной с момента начала Большого взрыва.

Можно оценить время, после которого достигается плотность вещества, равная 10^{14} $\text{г}/\text{см}^3$:

$$t \sim 1 / (GH)^{0.5}.$$

Из формулы проведем расчет: плотность, равная 10^{14} $\text{г}/\text{см}^3$, достигается в момент 10^{-4} с.

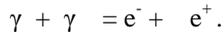
Отметим, что полученное значение плотности Вселенной в 20 – 21 веках не отличается от критического значения плотности вещества 10^{-30} $\text{г}/\text{см}^3$.

На ранних стадиях расширения основную долю массы физической материи во Вселенной составляют кванты электромагнитного излучения. Определим время Большого взрыва и температуру. Запишем соотношение, связывающее температуру материи во Вселенной на ранней стадии расширения и время t , протекшее с начала расширения.

Для этого выразим плотность энергии реликтового излучения через температуру по формуле Больцмана $E = \alpha T^4$, $\alpha = 7,6 \cdot 10^{-15}$ эрг/см³•град⁴. По формуле Эйнштейна $\rho = E/c^2$ найдем связь плотности реликтового излучения и температуры. Окончательно получим формулу, связывающую температуру T и время Большого взрыва t :

$$T = 10^{10}/t^{0.5}.$$

В этом соотношении время t выражается в секундах, а температура T – в градусах Кельвина. Например, через 1 с после начала расширения температура была 10^{10} К. При меньшем времени t температура еще больше. Температура излучения вблизи сингулярности огромна. При такой температуре происходят процессы рождения и аннигиляции элементарных частиц. Например, процессы рождения пар электронов и позитронов при столкновении γ -квантов, и аннигиляции e^- , e^+ пар с превращением в кванты света:



Для рождения пары электронов и позитронов надо затратить энергию, равную как минимум сумме масс этих частиц, умноженную на квадрат скорости света, т. е. около 1,01 МэВ. Следовательно, подобные процессы могут идти лишь при температуре выше десяти миллиардов градусов, когда много квантов света обладает подобными энергиями. Столкновения электронов и позитронов могут вести к рождению нейтрино и антинейтрино

Когда температуры очень высоки, то примерно в равных количествах существовало множество сортов частиц (и в равных количествах их античастиц), в том числе, с большой массой. По мере расширения температура падала, энергии частиц не хватало для рождения пар тяжелых частиц и античастиц, например, таких, как протон и антипротон, поэтому этих частиц становилось меньше.

Важное событие происходит при времени около 0,3 с после начала расширения, когда в продуктах взрыва присутствуют кванты света, электроны, позитроны, нейтрино и антинейтрино. При высокой температуре нейтрино и антинейтрино превращаются в электроны, позитроны. Нейтрино – слабо взаимодействующие частицы, для них вещество прозрачно. В момент времени 0,3 с все вещество Вселенной, включая и электроны и позитроны, становится прозрачным для нейтрино, они перестают взаимодействовать с остальным веществом. В дальнейшем их число не меняется, и они сохраняются вплоть до наших дней, только их энергия должна упасть из-за красного смещения при

расширении точно так же, как температура квантов электромагнитного излучения.

В нашу эпоху во Вселенной помимо реликтового электромагнитного излучения должны существовать реликтовые нейтрино и антинейтрино. Энергия этих частиц должна равняться примерно энергии квантов сегодняшнего реликтового электромагнитного излучения, а их концентрация должна совпадать с концентрацией реликтовых квантов. Обнаружение нейтрино низких энергий, какими должны быть нейтрино реликтовые, пока практически невыполнимая задача.

Во Вселенной присутствуют мюонные нейтрино и антинейтрино. Для этих частиц Вселенная стала прозрачна через 0,01 с после начала расширения, т. е. еще раньше. Обнаружение этих частиц в принципе позволило бы продвинуться еще ближе к сингулярности. Однако задача обнаружения космологических мюонных нейтрино – задача еще более сложная, чем обнаружений электронных нейтрино.

В современной модели Вселенной должны существовать гравитоны. Но взаимодействие этих (пока еще гипотетических) частиц с веществом Вселенной столь слабое, что прекращается через 10^{-43} секунд – границе применимости не квантовой космологии.

В последующие пять минут Большого взрыва, которые последовали за первыми мгновениями расширения, определили очень многое в последующей истории Вселенной. В частности, они обусловили то, что звезды светят, что для их свечения есть запасы ядерной энергии. Звезды и другие небесные тела возникли из обычного вещества. Процессы, в которых участвует обычное вещество, чрезвычайно чувствительны к условиям, которые господствовали в первые секунды расширения. Эти процессы обусловили химический состав вещества, из которого формировались галактики и звезды. Химический состав звездного вещества служит чувствительнейшим индикатором физических условий в начале космологического расширения.

При температуре свыше 10 миллиардов градусов не может быть нейтральных атомов – все вещество полностью ионизовано и является высокотемпературной плазмой. Более того, при температуре в миллиарды градусов не могут существовать сложные атомные ядра. Сложное ядро было бы разбито окружающими частицами высоких энергий. Поэтому тяжелые частицы вещества представляют собой нейтроны и протоны. Частицы подвергаются воздействию электронов, позитронов, нейтрино и антинейтрино. Взаимодействие с этими частицами заставляет нейтроны и протоны превращаться друг в друга.

Реакции устанавливают равновесие между нейтронами и протонами. Когда температура достаточно велика и достигает 10^{11} К, концентрации нейтронов и протонов будут примерно равны. В ходе расширения Вселенной с понижением температуры становится все больше протонов и меньше нейтронов. Равенство концентраций нарушается потому, что масса нейтрона больше массы протона и образование протона в реакциях энергетически более выгодно, а значит, вероятность образования протона больше, чем нейтрона.

Когда температура падает до миллиарда градусов, становится возможным образование простейших сложных ядер. Энергии квантов и других частиц не хватает для того, чтобы разбивать сложное ядро. Нейтроны взаимодействуют с протонами, происходит синтез атомов гелия. Образуется небольшое количество гелия-3, дейтерия и лития. Более сложных ядер в этих условиях практически не образуется. Образование таких элементов в сколько-нибудь значительных количествах может происходить в результате парных столкновений ядер и частиц. Образование более сложных ядер может начинаться при столкновении ядер He^4 с нейтронами, протонами или с теми же с ядрами гелия-4. Указанные причины ведут к тому, что синтез элементов в начале расширения ограничивается легкими элементами и заканчивается примерно через 300 секунд после начала расширения, когда температура падает ниже миллиарда градусов и энергия частиц уже недостаточна для ядерных реакций.

Образование элементов тяжелее гелия происходит в звездах в нашу эпоху. Так как в звездах вещество находится достаточно долго, то быстрые ядерные реакции успевают пройти полностью. Синтез элементов тяжелее железа происходит во взрывных процессах (во вспышках сверхновых звезд). Газ, прошедший стадию нуклеосинтеза в звездах, выбрасывается в окружающее пространство при медленном истечении из звезд, либо при взрывах и идет на формирование звезд последующих поколений и формирований других небесных тел.

По истечении трех минут вещество состоит на 30 % из ядер атомов гелия и на 70 % из протонов – ядер атома водорода. Химический состав вещества остается в дальнейшем неизменным на протяжении миллиарда лет вплоть до образования галактик и звезд.

Тот факт, что вещество, из которого формируются, звезды, состоит главным образом из водорода, а не превратилось в первые минуты расширения Вселенной в гелий, объясняется следующим образом. Гелия образовалось 30 % потому, что реакции прекратились за несколько секунд, когда количество нейтронов составляло 0,15 %. Если обрыв процесса синтеза гелия происходил за 0,1 с, то в этот момент концентрация нейтронов была бы около 0,4 % и поэтому большая часть

вещества (около 80 %) стояла бы из гелия. Теория Большого взрыва предсказывает, что количество гелия в веществе зависит от темпа падения температуры во время взрыва. В период времени 10–100 секунд происходит аннигиляция электронов и позитронов, которые при температуре свыше 5–10 К заполняли Вселенную в таком же количестве, как и фотоны. Зная химический состав космических объектов в настоящее время, еще нельзя сравнивать непосредственно данные с выводами космологической теории, так как химические элементы могут синтезироваться (и разрушаться тоже) во время эволюции небесных тел, например, в звездах или при взаимодействии космических лучей с межзвездным веществом.

§ 6.3. Проблема сингулярности и оценка параметров Вселенной

Для решения проблемы сингулярности можно использовать феноменологический подход, который заключается в расчете основных параметров Вселенной, использование которых не противоречит основным физическим законам на основании опыта.

1. Расчет радиуса Вселенной до Взрыва можно оценить делением гравитационной постоянной на квадрат скорости света. Эта величина имеет размерность длины и следует из равенства:

$$GM/r = Mc^2,$$

где r – радиус Вселенной до взрыва, м; G – гравитационная постоянная, равная $6,67259 \cdot 10^{-11}$ нм²/кг²; M – масса Вселенной, кг; c – скорость света, $2,99793 \cdot 10^8$ м/с.

Равенство получено из модели, по которой энергия, запасенная в веществе (Mc^2), переходит при сжатии в потенциальную энергию гравитации. Этот процесс реализуется для достаточно большой массы M :

$$r = 6,673 \cdot 10^{-11} / (2,99793 \cdot 10^8)^2 = 7,42 \cdot 10^{-28} \text{ м.}$$

2. Радиус Вселенной после Взрыва R равен произведению времени существования Вселенной (13 миллиардов лет) на скорость света:

$$R = (1,3 \cdot 10^{10} \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600) \cdot 2,99793 \cdot 10^8 = 1,23 \cdot 10^{26} \text{ м.}$$

3. Масса Вселенной M равна произведению объема Вселенной на среднюю плотность вещества ($3 \cdot 10^{-28}$ кг/м³):

$$M=4\cdot 3,14\cdot(1,23\cdot 10^{26})^3\cdot 3\cdot 10^{-28}/3=2,34\cdot 10^{51} \text{ кг}.$$

4. Плотность вещества до Взрыва (D , $\text{кг}/\text{м}^3$) равна частному от деления массы Вселенной на ее объем ($1,71\cdot 10^{-81} \text{ м}^3$):

$$D=2,34\cdot 10^{51}/1,71\cdot 10^{-81}=1,37\cdot 10^{132} \text{ кг}/\text{м}^3.$$

Результаты представлены в табл. 18.

Таблица 18

**Основные физические параметры Вселенной до и после
Большого Взрыва**

№	Наименование параметра	Размерность	Величина
1	Радиус Вселенной до Взрыва	м	$7,42\cdot 10^{-28}$
2	Плотность вещества до Взрыва	$\text{кг}/\text{м}^3$	$1,37\cdot 10^{132}$
3	Объем Вселенной до Взрыва	м^3	$1,71\cdot 10^{-81}$
4	Радиус Вселенной после Взрыва	м	$1,23\cdot 10^{26}$
5	Плотность вещества после Взрыва	$\text{кг}/\text{м}^3$	$3\cdot 10^{-28}$
6	Масса Вселенной	кг	$2,34\cdot 10^{51}$
7	Объем Вселенной после Взрыва	м^3	$1,46\cdot 10^{78}$

Моделируя цепные процессы в критическом режиме (глава 5, § 5.1.), полагали, что цепной процесс развивается во всем объеме вещества. В соответствии с формальной схемой кинетическое уравнение зависит от таких параметров цепного процесса как начальная концентрация ядер урана (n_0); константы скорости взрыва (k); начальной концентрации нейтронов в объеме заряда (ν_0); времени взрыва (t); времени жизни нейтрона (t_0); числа нейтронов в формальной схеме цепного процесса (m):

$$-dn/dt = k(n_0 - (\nu_0/m) m^{t/t_0}) \nu_0 m^{t/t_0}.$$

Рассмотрим такую модель критического процесса, в которой инициирование происходит из точки в центре сферы. Модель инициирования критического процесса из центра сферы используют для нахождения параметров взрывных процессов в твердых телах и жидкостях. Можно предположить, что условия течения Большого

взрыва можно найти в рамках указанно модели. Несмотря на то, что в реальных условиях инициирование может происходить в определенном объеме, независимо от геометрической формы инициатора – точка, сфера, вид кинетического уравнения не изменится.

Модель основана на последовательном вступлении в реакцию шаровых слоев из центра к периферии, рис.1. Так как энергия, выделяющаяся при распаде инициатора, достаточна для инициирования реакции последующих слоев, контактирующих с предыдущими центрами инициации, возникает ударная волна, распространяющаяся внутри вещества.

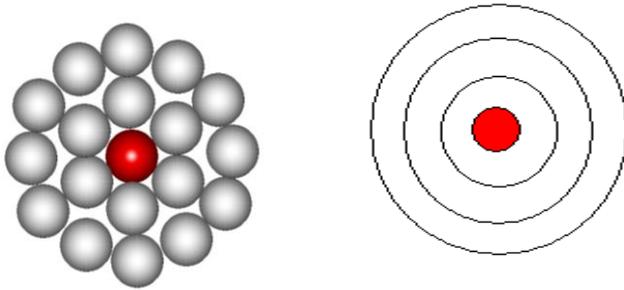


Рис.20. Течение ударной волны в веществе, условно разбитом на отдельные фрагменты – шаровые слои или сферы

Обозначая время течения процесса в шаровом слое t_0 , количество вступивших фрагментов вещества реакцию n , определим, что за время t_0 в реакцию вступит 1 фрагмент вещества – на рис.1 фрагмент выделен в центре. Соответственно за время от t_0 до $2t_0$; от $2t_0$ до $3t_0$; от $2t_0$ до $4t_0$ в реакцию вступит 26, 98, 218 фрагментов вещества. Так, если за секунду распадается 1 кг вещества, то за последующие 1-2, 2-3, 3-4 секунды распадается 26, 98, 218 кг вещества. Скорость процесса равна:

$$v = \frac{(2n+1)^3 - (2n-1)^3}{t_0}$$

$$v = \frac{(24n^2 + 2)}{t_0}$$

Интегрируя полученное кинетическое уравнение, определим количество вещества, вступившего в реакцию за время t :

Рассмотрим на расстоянии r от центра сферы шаровой слой плотностью ρ и определим элемент массы слоя dm :

$$dm = 4\pi r^2 \rho dr.$$

Если скорость распространения ударной волны равна v_0 , то можно определить скорость превращения вещества:

$$dm = 4\pi r^2 v_0 \rho dt, \quad \frac{dm}{dt} = 4\pi r^2 v_0 \rho.$$

Скорость превращения вещества увеличивается пропорционально квадрату расстояния от центра инициирования процесса.

Оценим время прохождения «ударной волны» в рамках модели Большого взрыва, предполагая, что скорость ее распространения внутри вещества плотностью $1,37 \cdot 10^{132}$ кг/м³ равна скорости света. Время взрыва равно $2,5 \cdot 10^{-36}$ с. Таким образом, в рамках модели Большого взрыва целесообразно выделить следующие стадии, которые характерны для взрыва – стадия существования вещества с плотность $1,37 \cdot 10^{132}$ кг/м³; стадия энергетического существования вещества после времени взрыва в длительностью 10^{-36} с; стадия расширения и эволюции Вселенной, которая длится до настоящего времени.

Глава 7. Безопасная технология критических процессов

§ 7.1. Основы расчета избыточных давлений и безопасных расстояний

Для расчетов избыточных давлений и безопасных расстояний от места взрыва необходимо знание физико-химических свойств веществ, таких как плотность, скорость детонации, теплота взрыва.

Расчет зоны поражения при взрыве производится в следующей последовательности.

1. Избыточное давление при взрыве заряда ВВ на поверхности земли определяют по формуле М. А. Садовского при условии, если расстояние от центра взрыва $R \ll r$:

$$\Delta P_{\phi} = 95 \frac{\sqrt[3]{G}}{R} + 390 \frac{\sqrt[3]{G^2}}{R^2} + 1300 \frac{G}{R^3},$$

где ΔP_{ϕ} – избыточное давление, кПа; G – масса тротилового заряда, кг; R – расстояние от центра взрыва до объекта, м; r – радиус взрывного устройства, м..

В пределах заряда ВВ избыточное давление определяют по формуле:

$$\Delta P = 4\rho U.$$

Здесь ρ – плотность ВВ, кг/м³; U – внутренняя энергия взрыва, Дж/кг; 4 – коэффициент пропорциональности.

Если взрыв происходит в воздухе на расстоянии от земли, равном H , ($H \gg R$) то формула М.А. Садовского имеет вид:

$$\Delta P_{\phi} = 47,5 \frac{\sqrt[3]{G}}{R} + 195 \frac{\sqrt[3]{G^2}}{R^2} + 650 \frac{G}{R^3}.$$

Тротильный эквивалент G определяют по формуле: $G = \alpha M_{\text{вв}}$, α – удельный тротильный эквивалент; $M_{\text{вв}}$ – масса взрывчатого вещества. Зона при взрывах ограничивается избыточным давлением $\Delta P_{\phi} < 10$ кПа.

Решая уравнение М.А. Садовского относительно R , представляя ее в виде $R = f(\Delta P_\phi, G)$, получим соотношение:

$$R \approx x \cdot \sqrt[3]{G},$$

где x – параметр уровня поражения (без учета влияния подстилающей поверхности): $x = 4,7$ ($\Delta P_\phi = 50$ кПа) – полные разрушения; $x = 6,4$ ($\Delta P_\phi = 30$ кПа) – сильные разрушения; $x = 8,2$ ($\Delta P_\phi = 20$ кПа) – средние разрушения; $x = 13,5$ ($\Delta P_\phi = 10$ кПа) – слабые разрушения.

2. Степень поражения объекта определяют по формуле:

$$D = \frac{S_{зчс}}{S_{оэ}} \cdot 100\%,$$

где $S_{зчс}$ – площадь зоны ЧС, км²; $S_{оэ}$ – площадь объекта экономики, км².

3. По табл. 19 определяют степень поражения ударной волной незащищенных людей.

Таблица 19

Степень поражения людей в зависимости от давления ΔP_ϕ

ΔP_ϕ , кПа	Степень поражения
>100	Смертельные (безвозвратные)
60-100	Тяжелые поражения (контузии)
40-60	Средние поражения (кровотечения, вывихи,
10-40	Легкие поражения (ушибы, потеря слуха)
<10	Безопасное расстояние

4. Число безвозвратных потерь при взрывах в населенных пунктах можно оценить по формуле:

$$N_{без} = P \cdot G^{0,666},$$

где $N_{без}$ – число безвозвратных потерь, чел.; P – плотность населения или промышленного объекта, тыс.чел/км²; G – тротиловый эквивалент, т.

Санитарные потери определяют по формуле:

$$N_{сан} = (3 \div 4) \cdot N_{без}.$$

5. По табл. 20 определяется степень разрушения элементов инженерно-технического комплекса.

Таблица 20

Степень разрушения объектов (зданий, сооружений, транспорта) в зависимости от избыточного давления (ΔP_{ϕ} , кПа)

Объекты разрушения	Степень разрушения, %		
	Сильная	Средняя	Слабая
Цех с легким каркасом	50 – 30	30 – 20	20 – 10
Кирпичные здания	30 – 20	20 – 12	2 – 8
Цистерны ж/д	90 – 60	60 – 40	40 – 20
Грузовая машина	> 50	50 – 40	40 – 20
Линии электрических передач	120 – 80	80 – 50	50 – 20
Трубопроводы наземные	> 130	13 – 50	50 – 20
Резервуары ГСМ:			
наземные	100 – 50	50 – 30	30 – 10
подземные	200 – 100	100 – 50	50 – 30
Тепловые электрические станции	25 – 20	20 – 15	15 – 10
Водонапорная башня	60 – 40	40 – 20	20 – 10
Деревянные дома	30 – 18	18 – 10	< 10

6. Для расчетов радиусов зон полных, сильных, средних, слабых разрушений с учетом влияния подстилающей поверхности можно использовать оценочные формулы:

- радиус зоны полных разрушений $R_{n,p}$, м:

$$R_{n,p} = 3,1 \cdot \sqrt[3]{G};$$

- радиус зоны сильных разрушений $R_{с,p}$, м:

$$R_{с.р} = 4,2 \cdot \sqrt[3]{G};$$

– радиус зоны средних разрушений $R_{ср.р}$, м:

$$R_{ср.р} = 5,5 \cdot \sqrt[3]{G};$$

– радиус зоны слабых разрушений $R_{сл.р}$, м:

$$R_{сл.р} = 8,3 \cdot \sqrt[3]{G}.$$

$$G = 2 \cdot k \cdot \alpha \cdot M_{вв},$$

где k – коэффициент, учитывающий свойства подстилающей поверхности в районе взрыва (ж/б плита – 0,95, бетон – 0,85, плотный грунт – 0,7; средний грунт – 0,65); α – удельный тротилловый эквивалент (табл. 1); $M_{вв}$ – масса взрывчатого вещества, кг.

7. Возможные потери людей в зоне поражения равны сумме потерь персонала объекта в зависимости от степени его защищенности:

$$MO = \sum_{i=1}^n N_i \cdot C_i,$$

где N_i – количество людей в здании, чел; C_i – процент потерь; n – число зданий на объекте.

8. Расчет зоны при взрывах малой мощности (тротилловый эквивалент $G < 10$ т) производят по формуле:

$$R = \frac{x \cdot \sqrt[3]{G}}{\left[1 + \left(\frac{7000}{G} \right)^2 \right]^{1/6}},$$

$$x = \begin{cases} 4,7 (\Delta P_\phi = 50 \text{ кПа}) & \text{– для полных разрушений,} \\ 6,4 (\Delta P_\phi = 30 \text{ кПа}) & \text{– для сильных разрушений} \\ 13,5 (\Delta P_\phi = 10 \text{ кПа}) & \text{– для слабых разрушений} \end{cases}$$

Безопасные расстояния при взрывах рассчитывают по формуле:

$$R_{n.p} = 15 \cdot \sqrt[3]{G}.$$

Следует отметить, что приведенная формула позволяет оценить безопасные расстояния по действию ударной волны.

§ 7.2. Расчет зоны поражения при взрыве пылевоздушной смеси в открытом пространстве, помещении

Взрыв пыли возможен при концентрации пыли выше нижнего концентрационного предела (НКП). Взрывы пыли происходят при разгрузке железнодорожных платформ с каменным углем, лигнином торфом, загрузке элеваторов мукой, накоплении пыли при деревообработке. Возможность взрыва определяется размером частиц ($d < 100$ мкм) и наличием нижнего концентрационного предела воспламенения:

$$НКП = \frac{800}{Q_m},$$

где Q_m - удельная теплота сгорания пыли, кДж/кг, табл. 21.

Таблица 21

Характеристики пылевоздушных смесей

Наименование пыли	P_{\max} , кПа	Q_m , кДж/кг $\times 10^{-3}$	НКП, кг/м ³
Антрацитовая	620	32 – 36	0,023
Торфяная	500	10,5	0,08
Печная сажа	480	15,7 – 28,4	0,04
Мучная	710	16,8	0,047
Древесная сосновая	620	15,4	0,053
Древесная еловая	620	20,4	0,038
Сера	540	111	0,007
Сахар	640	80	0,01

Взрыв пыли в открытом пространстве (в воздухе) оценивается в следующем порядке:

1. Определяют тротильный эквивалент взрыва пыли по формуле:

$$G = \frac{M \cdot Q_m}{Q_{ТНТ}},$$

где M – масса пыли, кг; z – коэффициент участия пыли во взрыве ($z = 0,02 - 0,1$); Q_m – удельная теплота сгорания пыли, кДж/кг; $Q_{ТНТ}$ – удельная теплота сгорания тротила, кДж/кг.

2. Вычисляют избыточное давление во фронте ударной волны при взрыве пыли (по формуле М.А.Садовского). Наиболее мощный взрыв наблюдают при значениях НКП 3-4 %.

Взрыв пыли в замкнутом пространстве (в помещении) оценивают в следующем порядке:

1. Определяют критическую массу пыли, при которой возможен взрыв:

$$M_{кр} = НКП \cdot V_{св},$$

где НКП – нижний концентрационный предел взрываемости, кг/м³; $V_{св}$ – свободный объем помещения, м³.

2. Вычисляют время накопления взрывоопасного, количества пыли:

$$t_{взо} = \frac{M_{кр}}{m_0},$$

где $t_{взо}$ – время накопления взрывоопасного количества пыли, сут; m_0 – масса пыли, выделяемая за сутки, кг.

3. Рассчитывают избыточное давление ΔP_ϕ в помещении цеха при взрыве:

$$\Delta P_\phi = \frac{zMQ_m P_0}{\rho V_{св} T_0 C_p},$$

где z – коэффициент участия пыли во взрыве (в помещении $z = 0,5$); M – масса пыли, кг; Q_m – удельная теплота взрыва пыли, кДж/кг; P_0 – атмосферное давление, кПа; ρ – плотность воздуха до взрыва при T_0 ,

$\rho = 1,22 \div 1,25 \text{ кг/м}^3$; $V_{св}$ – свободный объем помещения, м^3 ; T_0 – температура воздуха в помещении до взрыва, К; C_p – теплоемкость воздуха, $C_p = 1,01 \text{ кДж/кг}$.

4. Радиус разброса смеси в помещении R_0 , м:

$$R_0 = \sqrt[3]{\frac{3V_0}{2\pi}}$$

§ 7.3. Расчет зоны поражения при взрыве топливных смесей в открытом пространстве

Для реализации комбинированного или детонационного взрыва для ГВС и ТВС обязательным условием является создание концентрации продукта в воздухе в пределах нижнего и верхнего концентрационного предела (НКП, ВКП).

Возникновение разных типов взрывов: детонационного, дефлаграционного или комбинированного. Комбинированный взрыв наиболее распространен.

При взрывах химических веществ выделяют пять зон поражения.

1. Бризантная зона (детонационная).
2. Зона действия продуктов взрыва (огненного шара).
3. Зона действия ударной волны.
4. Зона теплового поражения и токсического задымления.

Зона бризантного действия (I зона):

Радиус зоны бризантного действия взрыва R_1 , м:

$$R_1 = 1,75 \cdot \sqrt[3]{M},$$

где M – масса ГВС, ТВС в резервуаре, кг. За M принимается 50 % вместимости резервуара при одиночном хранении и 90 % – при групповом.

Избыточное давление во фронте ударной волны в пределах I зоны $\Delta P_\phi = 1750 \text{ кПа}$.

Зона огненного шара (II зона):

Радиус зоны действия продуктов взрыва – радиус огненного шара объемного взрыва $R_{ои}$:

$$R_{ои} = R_2 = 1,7 \cdot R_1.$$

Избыточное давление в зоне разлета продуктов взрыва (на границе огненного шара) определяют по формуле:

$$\Delta P_{\phi} = 1300 \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^3 + 50.$$

Зона действия ударной волны (III зона). Избыточное давление в зоне действия воздушной ударной волны ($R_3 = 1,7 \cdot R_1$) вычисляем по формуле:

$$\Delta P_{\phi} = \frac{233}{\sqrt{1 + 0,41(R_3/R_1)^3 - 1}}.$$

Радиусы зон полных ($\Delta P_{\phi} = 50$ кПа), сильных ($\Delta P_{\phi} = 30$ кПа), средних ($\Delta P_{\phi} = 20$ кПа), слабых ($\Delta P_{\phi} = 10$ кПа) разрушений находим по зависимости:

$$R_3 = R_1 \sqrt[3]{\frac{(233/\Delta P_{\phi} + 1)^2 - 1}{0,41}}.$$

Интенсивность теплового излучения взрыва ГВС, ТВС на расстоянии R_3 рассчитываем по формуле:

$$J = Q_0 \cdot F \cdot T,$$

где J – интенсивность излучения, кДж/м²с; Q_0 – удельная теплота пожара, кДж/м²с; T – прозрачность воздуха:

$$T = 1 - 0,058 \cdot \ln R_3;$$

F – угловой коэффициент, характеризующий взаимное расположение источника и объекта:

$$F = \frac{R_2^2 R_3}{\sqrt{(R_2^2 + R_3^2)^3}}.$$

Продолжительность существования огненного шара t_{ce} , с, определяют по формуле:

$$t = (0,45 \div 0,85) \sqrt[3]{M},$$

где M - масса ГВС (ТВС), кг.

Тепловой импульс U , кДж/м² определяют по формуле:

$$U = I \cdot t_{ce}.$$

5. Рассчитываем безвозвратные потери людей от воздействия ударной волны:

$$N_{cm} = 3 \cdot P \cdot M^{0,666},$$

где M – масса ГВС (ТВС), т; P – плотность населения, тыс. чел/ км².

6. Определяют поражающее действие ударной волны и теплового импульса, сравнивая вычисленные значения ΔP_{ϕ} и U с табличными значениями.

§ 7.4. Взрывы газов и паров топлива в помещении

В помещениях взрывоопасных объектов (цеха деревообработки, краски, складах топлива, котельных, элеваторах, печных трубах) возможны взрывы и взрывное дефлаграционное горение – это типичные критические процессы. Расчеты параметров этих процессов для обеспечения безопасной технологии основаны на исследованиях физико-химических свойств химических и физических реакций.

1. Избыточное давление взрыва для индивидуальных горючих веществ, состоящих из атомов С, Н, N, Cl, Br, I, p определяют по формуле:

$$\Delta P_{\max} = (P_{\max} - P_0) \frac{100M \cdot z}{c_{cmx} \cdot V_{ce} \cdot \rho_{n(z)} \cdot \varphi},$$

где P_{\max} – максимальное давление взрыва в замкнутом объеме, определяется по формуле или по справочникам. Если данные отсутствуют, то $P_{\max} \approx 900$ кПа; P_0 – начальное давление в помещении,

кПа ($P_0 = 101$ кПа); M – масса ГВС, выделившаяся в помещении в результате аварии, кг; z – коэффициент участия горючего вещества во взрыве в помещении, равный: 0,5 – для горючих газов, промышленной пыли; 0,3 – для ЛВЖ и горючих жидкостей, нагретых до температуры вспышки; $V_{св}$ – объем помещения, м³; $\rho_{n(z)}$ – плотность пара (газа) при P_0 , кг/м³, определяемая по формуле:

$$\rho_{n(z)} = \frac{12,15 \cdot M_B}{t_B + 273},$$

где M_B – молярная масса вещества; t_B – температура воздуха в помещении, °С; φ – коэффициент негерметичности помещения и неадиабатичности процесса горения, равный 3;

$c_{смх}$ – стехиометрическая концентрация газов или паров, определяемая по формуле:

$$c_{смх} = \frac{100}{1 + 4,84 \cdot \beta}$$

где β – стехиометрический коэффициент кислорода в уравнении реакции горения, равный:

$$\beta = n_c + \frac{n_H - n_{Г}}{4} - \frac{n_o}{2},$$

где $n_c, n_H, n_{Г}, n_o$ – число атомов С, Н, О и галогенов в молекуле горючего, соответственно.

В реальных условиях целесообразно использовать соотношение:

$$\Delta P_{\max} = \frac{z \cdot M \cdot Q_m \cdot P_0}{\varphi \cdot \rho \cdot V_{св} \cdot T_0 \cdot C_p},$$

где T_0 – температура воздуха в помещении до взрыва, К; Q_m – удельная теплота взрыва ТВС, ПГВС, кДж/кг; C_p – теплоемкость воздуха, $C_p = 1,01$ кДж/кг·К; ρ_0 – плотность воздуха до взрыва при T_0 , кг/м³ ($\rho_0 = 1,20 \div 1,25$ кг/м³); φ – коэффициент негерметичности помещения и

неадиабатичности процесса горения, равный 2 – 3. Для горючих газов с $z = 0,5$ и $t = 20$ °C формула упрощается:

$$\Delta P_{\max} = 14,0 \cdot \frac{M \cdot Q_m}{V_{св} \cdot T_0}.$$

Характеристики воздушных и топливных смесей представлены в табл. 22. Эти данные получены на основе специальных исследований пожарных и взрывных характеристик веществ.

Таблица 22

Экспериментальные характеристики воздушных и топливных смесей

Вещество	Формула	Q_m , кДж/кг 10^{-3}	Пределы взрываемости	
			НКП/ВКП, %	НКП/ВКП, кг/м ³
Аммиак	NH ₃	16,6	15,0/18,0	0,11/0,28
Ацетон	C ₃ H ₆ O	28,6	2,2/13,0	0,052/0,31
Ацетилен	C ₂ H ₂	48,3	2,0/81,0	0,021/0,86
Бензол	C ₆ H ₆	40,6	1,4/7,1	0,045/0,23
Бензин	Смесь паров	46,2	1,2/7,0	0,04/0,22
Водород	H ₂	120	4,0/75,0	0,0033/0,062
Метан	CH ₄	50	5,0/15,0	0,033/0,1
Метанол	CH ₃ OH	20,9	5,0/34,7	0,092/0,47
Оксид углерода	CO	13	12,05/74,0	0,14/0,85
Пропан	C ₃ H ₈	46,4	2,1/9,5	0,038/0,18
Этилен	C ₂ H ₄	47,2	3,0/32,0	0,034/0,37
Этанол	C ₂ H ₅ OH	33,8	3,6/19,0	0,068/0,34

2. Радиус разброса ГВС, ТВС, ПВС в помещении R_0 , м, рассчитывается по соотношению:

$$R_0 = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_0}{2\pi}}.$$

§ 7.5. Расчет диаметра воронки и общей зоны поражения при ядерных взрывах

При наземном ядерном взрыве образуется воронка. Размеры воронки зависят от мощности взрыва и вида грунта. Диаметр воронки в песчаных и глинистых грунтах определяют по формуле:

$$D = 38q^{1/3},$$

где D диаметр воронки, м; q – мощность взрыва, кТ.

При взрыве ядерного устройства в пересчете на тротилловый эквивалент 1 миллион тонн диаметр воронки составит 400 м, а глубина равна 60 м.

Радиусы поражения для воздушного взрыва бомбы эквивалентом 1 Мт представлены в табл. 23.

Таблица 23

Радиусы поражения для воздушного взрыва бомбы эквивалентом 1 Мт

Зона поражения	Избыточное давление кг/см ²	Радиус зоны, км
Зона полных разрушений	более 0,5	3,65
Зона сильных и средних разрушений (сплошные пожары)	от 0,2 до 0,5	7,5
Зона слабых разрушений (отдельные пожары)	от 0,1 до 0,2	14

Для нахождения радиусов зон разрушения и поражения ударной волной при ядерных взрывах пользуются формулой:

$$R_1/R_2 = (q_1/q_2)^{1/3},$$

где R_1 и R_2 – радиусы зон поражения, км; q_1 и q_2 – тротилловый эквивалент, Мт.

Наземный ядерный взрыв – взрыв, произведенный на поверхности земли или на такой высоте, когда его светящаяся область касается поверхности земли и имеет форму полусферы или усеченной сферы. Высота (H , м) наземного взрыва под поверхностью равна:

$$H \leq 3,5\sqrt[3]{q},$$

где q – мощность взрыва, т.

Воздушный ядерный взрыв, минимальная высота которого над поверхностью земли определяется из указанных условий, не касается поверхности земли и имеет форму сферы. При низком воздушном ядерном взрыве высота равна:

$$3,5 \cdot \sqrt[3]{q} \leq H \leq 10 \cdot \sqrt[3]{q}.$$

Для высокого воздушного ядерного взрыва высота составит:

$$H \geq 10 \cdot \sqrt[3]{q}.$$

При низком воздушном взрыве за счет воздействия отраженной от поверхности земли ударной волны светящаяся область может деформироваться снизу.

Подводный взрыв – взрыв, произведенный под водой на глубине, которая может колебаться в больших пределах. При взрыве выбрасывается столб воды с грибовидным облаком – взрывной султан.

Точка, в которой находится центр огненного шара, называется центром ядерного взрыва. Проекцию центра взрыва на поверхность земли называют эпицентром взрыва.

§ 7.6. Ударная волна

Ударная волна – поражающий фактор ядерного взрыва. Ударная волна имеет фазу сжатия и фазу разрежения. В фазе сжатия ударной волны давление выше атмосферного, а в фазе разрежения – ниже. Наибольшее давление воздуха наблюдают на внешней границе фазы сжатия, которую называют фронтом ударной волны.

Значения избыточного давления в зависимости от расстояния до центра взрыва для ядерных боеприпасов различных мощностей при наземном, воздушном взрывах представлены в табл. 24.

С прохождением ударной волны происходит перемещение воздуха. В фазе сжатия воздух движется от центра взрыва, а в фазе разрежения – к центру.

Скоростной напор $\Delta p_{ск}$ – это динамические нагрузки, создаваемые потоками воздуха, движущимися в волне. Разрушающее действие скоростного напора сказывается в местах с избыточным давлением более 50 кПа, где скорость перемещения воздуха более 100 м/с. Сильное воздействие скоростного напора воздуха сказывается в зоне с избыточным давлением более 50 кПа, где скорость перемещения

воздуха более 100 м/с (в 2 – 3 раза превышение скорости ураганного ветра).

На распространение ударной волны могут оказывать влияние рельеф местности и метеоусловия. На обращенных в сторону взрыва склонах возвышенностей и в лощинах, расположенных вдоль направления движения волн, давление выше, чем на равнинной местности. При крутизне склонов 10 – 15 ° давление на 15 – 35 % выше, чем на равнинной местности. На склонах 15 – 30 ° давление увеличивается в 2 раза. На обратных по отношению к центру взрыва склонах возвышенностей, а также в узких лощинах и оврагах, расположенных под большим углом к направлению распространения волны, возможно уменьшение давления волны и ослабление ее поражающего действия. При крутизне склона 15 – 30 ° давление уменьшается в 1,1 – 1,2 раза, а при крутизне 45 – 60 ° – в 1,5 – 2 раза.

Таблица 24

Избыточное давление ударной волны при различных мощностях ядерного боеприпаса

Мощность, <i>кт</i>	Избыточное давление, <i>кПа</i>									
	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
	Удаление от центра взрыва, км									
20	<u>0,6</u>	<u>0,7</u>	<u>0,8</u>	<u>0,85</u>	<u>0,9</u>	<u>1,0</u>	<u>1,1</u>	<u>1,5</u>	<u>2,0</u>	<u>3,2</u>
	0,7	0,8	0,9	0,97	1,0	1,1	1,2	1,5	1,9	3,0
30	<u>0,7</u>	<u>0,8</u>	<u>0,9</u>	<u>0,93</u>	<u>1,0</u>	<u>1,1</u>	<u>1,2</u>	<u>1,35</u>	<u>2,23</u>	<u>3,65</u>
	0,8	0,9	1,0	1,05	1,1	1,2	1,3	1,35	2,13	3,4
50	<u>0,8</u>	<u>0,9</u>	<u>1,0</u>	<u>1,1</u>	<u>1,2</u>	<u>1,3</u>	<u>1,4</u>	<u>2,0</u>	<u>2,7</u>	<u>4,5</u>
	1,0	1,1	1,2	1,25	1,3	1,4	1,5	2,0	2,6	4,2
100	<u>1,0</u>	<u>1,2</u>	<u>1,3</u>	<u>1,4</u>	<u>1,6</u>	<u>1,7</u>	<u>2,1</u>	<u>2,6</u>	<u>3,8</u>	<u>6,5</u>
	1,2	1,3	1,4	1,5	1,7	1,9	2,2	2,5	3,2	5,2
200	<u>1,2</u>	<u>1,4</u>	<u>1,5</u>	<u>1,6</u>	<u>1,8</u>	<u>1,9</u>	<u>2,5</u>	<u>2,9</u>	<u>4,4</u>	<u>7,9</u>
	1,5	1,6	1,7	1,8	2,0	2,2	2,6	3,0	3,8	6,4
300	<u>1,37</u>	<u>1,57</u>	<u>1,67</u>	<u>1,85</u>	<u>2,07</u>	<u>2,27</u>	<u>2,8</u>	<u>3,35</u>	<u>4,95</u>	<u>9,1</u>
	1,7	1,83	1,93	2,1	2,3	2,55	2,93	3,5	4,4	7,3
500	<u>1,7</u>	<u>1,9</u>	<u>2,0</u>	<u>2,3</u>	<u>2,6</u>	<u>3,0</u>	<u>3,4</u>	<u>4,2</u>	<u>6,0</u>	<u>11,5</u>
	2,1	2,3	2,4	2,6	2,8	3,2	3,6	4,4	5,5	9,0
1000	<u>2,2</u>	<u>2,4</u>	<u>2,7</u>	<u>3,0</u>	<u>3,3</u>	<u>3,6</u>	<u>4,3</u>	<u>5,0</u>	<u>7,5</u>	<u>14,3</u>
	2,9	3,0	3,4	3,5	3,6	4,0	4,5	5,4	7,0	11,2

*Числитель – воздушный взрыв, знаменатель – наземный взрыв

В лесных массивах избыточное давление больше на 10 – 15 %. В глубине леса 50 – 200 м наблюдают снижение скоростного напора.

Метеорологические условия влияют на параметры слабой воздушной ударной волны с избыточным давлением не более 10 кПа. При воздушном взрыве мощностью 100 *кт* влияние будет проявляться на расстоянии 12 – 15 км от эпицентра взрыва. В жаркую погоду характерно ослабление волны по всем направлениям, а зимой происходит ее усиление в направлении ветра.

Дождь и туман влияют на параметры ударной волны, начиная с расстояний, где $\Delta p_{\phi} = 200 - 300$ кПа.

§ 7.7. Световое и тепловое излучение

На долю светового излучения приходится 30 – 40 % энергии ядерного или термоядерного взрыва.

Основным параметром, характеризующим поражающее действие светового излучения, является световой импульс $U_{\text{св}}$. Световой импульс – это количество световой энергии, падающей на 1 м² освещаемой поверхности по отношению к нормали поверхности.

Световой импульс измеряется в Дж/м² (1 кал/см² \approx 42 кДж/м²). Длительность светового импульса $t_{\text{с.в.}}$, с зависит от мощности взрыва и рассчитывают по формуле:

$$t_{\text{с.в.}} = \sqrt[3]{q}$$

Здесь q – мощность боеприпаса, кт.

Световой импульс пропорционален мощности ядерного взрыва и обратно пропорционален квадрату расстояния до центра взрыва.

При наземных взрывах световой импульс на поверхности земли при тех же расстояниях примерно на 40 % меньше, чем при воздушных взрывах такой же мощности. Объясняется это тем, что в горизонтальном направлении излучает поверхность не всей сферы огненного шара, а лишь полусферы, хотя и большего радиуса. Величины световых импульсов при различных мощностях ядерных боеприпасов и расстояниях до центра взрыва приведены в табл. 25.

Лучистая энергия ослабляется гетерогенными системами – частицами пыли, дыма, каплями влаги. Степень ослабления светового потока характеризуют коэффициентом прозрачности, табл. 26. В промышленных городах прозрачность атмосферы имеет видимость 10 – 20 км; в пригородных районах 30 – 40 км; в районах сельской местности 60 – 80 км. Световое излучение вызывает ожоги открытых и защищенных одеждой участков тела, глаз и временное ослепление. В зависимости от величины светового импульса различают ожоги кожи четырех степеней, табл. 27.

Ожоги глазного дна возможны только при непосредственном взгляде на взрыв. Ожоги век и роговицы глаза возникают при тех же величинах импульсов, что и ожоги открытых участков кожи.

Временное ослепление наступает при внезапном изменении яркости поля зрения (ночью и в сумерки). Временное ослепление может продолжаться от нескольких секунд до десятков минут. Световое излучение при воздействии на горючие материалы вызывает их воспламенение, что приводит к возникновению пожаров. Пожары возникают при световых импульсах от 6 до 16 кал/см². При легкой дымке импульс уменьшается в 2 раза, при легком тумане – в 10 раз, при густом – в 20 раз, табл. 28.

Таблица 25

**Световые импульсы при различных мощностях взрыва
(видимость до 100 км)**

Q, Мг	Удаление от центра взрыва, R·10 ⁻² км, световой импульс, кДж/м ²									
	1	1,5	2	2,5	5	7,5	8	12,5	17,5	20
0,1	10*	9	7	6,3	3,3	2,3	2,1	1,4	1,1	1,0
	7,5	6,5	5,2	4,6	2,1	1,6	1,5	1,2	0,9	0,8
0,5	19	17	16	15	12	9,5	9,1	7	5,6	5,2
	10	9,3	9,7	9,2	7,2	5,7	5,5	4,5	3,8	3,6
1	25	22	21	20	13	11	10	8	6,9	6,6
	15	13	12	11	8	6,4	6,2	5	4,4	4,2
5	42	40	38	35	27	22	21	17	15	14
	30	29	27	24	16	13	12	9,4	8,3	7,7
10	59	56	52	50	32	27	26	23	20	18
	39	36	33	30	21	16	15	13	11	9,8

* Соответственно воздушный и наземный взрывы

Таблица 26

Значения коэффициента прозрачности

Характеристика атмосферы	Видимость, км	Прозрачность, К
Ясно	до 100	0,96
Хорошая прозрачность	до 50	0,92
Средняя прозрачность	до 20	0,8
Слабая дымка	до 10	0,66
Сильная дымка	до 5	0,36
Очень сильная дымка	до 1	0,12

Таблица 27

Зависимость степени ожога от величины светового импульса

Степень ожога	Открытые участки кожи при мощности взрыва, тыс. т (кТ)				Участки кожи под одеждой	
	1	10	100	1000	летней	зимней
Первая	2,4	3,2	4	4,8	6	35
Вторая	4	6	7	9	10	40
Третья	8	9	11	12	15	50
Четвертая	более 8	более 9	более 1	более 12	более 15	более 50

Таблица 28

Сгораемость материалов и изделий от светового излучения

Наименование материала	Световой импульс, кДж/м ²	
	Воспламенение, обугливание	Устойчивое горение
Бумага белая	330 – 420	630 – 750
Сухое сено, солома, стружка	330 – 500	710 – 840
Хлопчатобумажная ткань темная	250 – 400	580 – 670
Хлопчатобумажная ткань цвета хаки	330 – 420	670 – 1000
Хлопчатобумажная ткань светлая (бязь)	500 – 750	840 – 1500
Прорезиненная ткань	500 – 630	1250 – 1700
Синтетический каучук, резиновые изделия, изоляция	250 – 420	630 – 840
Брезент палаточный	420 – 500	630 – 840
Брезент, окрашенный в белый цвет	1700	2500
Шерстяные материалы (обивочные), ковры	1250 – 1450	2100 – 3300
Доски сосновые, еловые (сухие, некрашенные)	500 – 670	1700 – 2100
Сосновая, еловая, кедровая крона	500 – 750	1250 – 1700
Обивка сидений автомобилей	1250 – 1450	2100 – 3300

§ 7.8. Проникающая радиация

Время действия проникающей радиации на наземные объекты составляет от 15 до 25 с и определяется временем подъема облака взрыва на высоту 2 – 3 км. Поражение людей проникающей радиацией зависит от дозы излучения. Поглощенная доза – это энергия \overline{de} , поглощенная веществом массой dm :

$$D = \frac{\overline{de}}{dm}$$

В единицах СИ поглощенная доза измеряется в джоулях, деленных на килограмм (Дж/кг) – Грей (Гр). Если излучения обладают разной способностью ионизировать среду, то оценивать их воздействие на биологические объекты оценивают эквивалентной дозой – H_R :

$$H = \sum_R W_R D_R,$$

где W – взвешивающий коэффициент для излучения. Единицей измерения эквивалентной дозы является Дж/кг – зиверт (Зв). Поражение людей определяется суммарной дозой гамма-излучения и нейтронов:

$$H = W_j D_j + W_n D_n$$

где W_j и W_n – взвешивающие коэффициенты для гамма- и нейтронного излучения соответственно. Взвешивающий коэффициент для гамма-излучения равен единице, а для нейтронов зависит от их энергии, табл. 29.

Проходя через материалы, поток гамма-квантов и нейтронов вызывает в них различные изменения. Так при дозах проникающей радиации в несколько сотых долей грея (несколько Р) засвечиваются фотоматериалы, находящиеся в светонепроницаемых упаковках, а при дозах в несколько единиц грея (сотни Р) выходит из строя полупроводниковая радиоэлектронная аппаратура, темнеют стекла оптических приборов, табл. 30.

Таблица 29

**Коэффициенты воздействия излучения на биологическую
ткань**

Энергия излучения	Коэффициент воздействия
≤ 10 кэВ	5
10 – 100 кэВ	10
0,1 – 2 МэВ	20
2 – 20 МэВ	10
≥ 20 МэВ	5

**Радиусы зон поражения для различных экспозиционных доз
гамма-излучений в зависимости от мощностей взрывов ядерных
боеприпасов**

Экспозицион- ная доза, Гр (P)	Расстояние от центра взрыва, км				
	Троилловый эквивалент				
	20 кт	100 кт	1 Мт	5 Мт	10 Мт
5 (500)	1,2	1,65	2,4	3,0	3,4
3 (300)	1,4	1,8	2,6	3,2	3,6
2 (200)	1,5	1,9	2,8	3,4	3,9
1 (100)	1,6	2,1	3,0	3,6	4,2
0,5 (50)	1,8	2,25	3,2	3,8	4,5

Проводимость воздушных промежутков диэлектрических материалов начинает существенно увеличиваться при мощностях доз 10000 P/c (100 Гр/c) и более.

§ 7.9. Радиоактивное заражение местности

Источниками радиоактивного заражения являются продукты цепной ядерной реакции деления; часть ядерного заряда, не вступившего в цепную реакцию; наведенная радиоактивность под воздействием нейтронов и осколки металла ядерного устройства (грунт, здания, технические устройства, транспорт).

Радиоактивные вещества (радионуклиды), распадаясь, излучают бета-частицы и гамма-кванты, превращаясь в устойчивые вещества. Радиоактивное заражение действует в течение продолжительного времени (несколько месяцев, лет, десятков и даже сотен лет).

Период полураспада изотопов колеблется в широких пределах. Так, для иода-131 $t_{1/2} = 8,05$ сут, для стронция-81 – 51 сут, стронция-90 – 26 лет, кобальта-60 – 5,3 года, плутония-239 – 24 000 лет, урана-235 – 710 млн. лет, тория-232 – 14 млрд. лет, урана-233 – 159 200 лет, углерода-14 – 5730 лет.

Так, при наземном ядерном взрыве мощностью 1 Мт испаряется и вовлекается в огненный шар около 20 тыс. т грунта. Радиоактивное облако достигает максимальной высоты подъема за 10 мин. и перемещается ветром, высота подъема облака в зависимости от мощности взрыва:

$$D_{\infty} = 5P_i \cdot t.$$

Уровни радиации на границах зон заражения приводят к одному времени – на один час после взрыва.

На местности, подвергшейся радиоактивному заражению при ядерном взрыве, образуются два участка: район взрыва и след облака. Местность считается зараженной, если уровень радиации, измеренный на высоте 0,7 – 1 м от поверхности земли, составляет 0,5 рад/ч и более.

Таблица 31

Уровни радиации на оси следа наземного ядерного взрыва на 1 ч после взрыва, Р/ч

Расстояние, км	Мощность взрыва, кг						
	100	200	300	1000	3000	5000	10000
Скорость ветра 25 км/ч							
6	3600	6800	9200	28000	77800	117 800	205 600
8	2400	4700	6800	19000	51900	77700	147 700
12	1200	2500	3600	11000	30600	46600	80000
16	800	1700	2400	8100	20200	29800	47000
20	590	1200	1600	5500	12300	18 100	35800
40	150	380	600	2400	5100	8300	16800
50	90	190	360	1100	3150	4400	
80	30	75	130	500	1340		
Скорость ветра 50 км/ч							
6	2610	4750	6700	20800	51200	80000	144 000
8	1740	3010	4800	13000	37900	56600	105 800
12	1030	1900	2880	8800	22400	35000	67200
16	680	1350	1920	5900	15200	24000	44800
20	440	960	1440	4500	12000	17900	33100
40	180	380	560	1800	4400	7100	15200
50	120	240	360	1100	3200	4600	
80	45	110	180	600	1650	2500	

Степень заражения на следе облака ядерного взрыва неодинакова. Она постепенно уменьшается по мере удаления от центра взрыва к боковым границам от оси следа. Уровни радиации на следе наземного ядерного взрыва на 1 час после взрыва зависят от его мощности, табл. 31.

Для определения уровня радиации в стороне от оси следа необходимо уровень радиации на оси следа умножить на коэффициент К, табл. 32, соответствующий заданному расстоянию от центра взрыва и удалению от оси следа.

Коэффициент пересчета уровней радиации при удалении от оси следа

Расстояние от центра взрыва, км	Удаление от оси следа, км									
	0,1	0,2	0,3	0,5	1	2	3	4	5	10
2	0,92	0,7	0,44	0,1	–	–	–	–	–	–
4	0,97	0,88	0,75	0,45	0,04	–	–	–	–	–
6	0,98	0,93	0,86	0,65	0,17	–	–	–	–	–
8	0,99	0,95	0,91	0,75	0,32	0,01	–	–	–	–
10	1	0,97	0,93	0,82	0,44	0,04	–	–	–	–
12	1	0,98	0,95	0,86	0,54	0,09	0,004	–	–	–
14	1	0,98	0,96	0,88	0,61	0,14	0,013	–	–	–
16	1	0,98	0,96	0,91	0,67	0,21	0,028	0,0018	–	–
20	1	1	0,98	0,93	0,75	0,32	0,078	0,011	–	–
25	1	1	0,98	0,95	0,82	0,44	0,16	0,032	0,0061	–
30	1	1	0,99	0,96	0,86	0,54	0,25	0,085	0,021	–
40	1	1	1	0,98	0,91	0,67	0,41	0,28	0,082	–
60	1	1	1	0,99	0,95	0,8	0,61	0,42	0,25	0,0043
80	1	1	1	1	0,97	0,87	0,73	0,57	0,41	0,029
100	1	1	1	1	0,98	0,91	0,8	0,67	0,54	0,082
200	1	1	1	1	1	0,97	0,92	0,86	0,8	0,41

Библиографический список

1. Семенов Н.Н. Теория горения // Наука и жизнь. – № 8-9. – 1940. – с. 3-12.
2. Кумагаи С. Горение. Перевод с японского С.К. Орджоникидзе, Б.С. Ермолаева. – 1979. – 256 с.
3. Семенов Н. Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М. химия. – 1954. – 189 с.
4. Чугаев Л. А., Открытие кислорода и теория горения в связи с философскими учениями древнего мира. Избр. Труды. Т. 3. - М.: Наука. – 1962. – С. 94-350.
5. Бехли Е.Ю., Соловьянов А.А. Методы изучения быстрых реакций в растворах. – М.: Знание, 1976. – 59 с.
6. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. – М.: Мир. – 1966. – С. 39-56.
7. Джонсон К. Численные методы в химии: Пер. с англ. – М.: Мир. – 1983. – 504 с.
8. Ларичев О. Н. Горвиц Г. Г. Методы поиска локального экстремума овражных функций. – М.: Наука, 1989. – 96 с.
9. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика: Пер. с англ. — М.: Мир, 1985. — 264 с.
10. Трое Ю., Вагнер Х. Физическая химия быстрых реакций, пер. с англ., М., 1976. - с. 13-18.
11. Полак Л. С., Неравновесная химическая кинетика и ее применение, - М., 1979. – 217 с.
12. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия. – 1975. – 584 с.
13. Андросов А.С., Салеев В.П. Примеры и задачи по курсу «Теория горения и взрыва»: Учеб. Пособие. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2008. – 80 с.
14. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения. – М.: ВИПТШ, 1984. – 268 с.
15. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ. – М.: Химия, 1973. – 272 с.
16. Демидов П.Г., Саушев В.С. Горение и свойства горючих веществ. – М.: ВИПТШ МВД СССР, 1975. – 278 с.
17. Новиков И.Д. Эволюция Вселенной. – Изд. 2, пер. и доп. – М.: Наука, 1983. – 192 с.
18. Кесарев В.В. Эволюция вещества во Вселенной. М.: Атомиздат. – 1989. – 230 с.
19. Левитан Е.П. Эволюционирующая Вселенная. М.: Просвещение. – 1993. – 150 с.

20. Шкловский И.С. Звезды: их рождение, жизнь и смерть. – Изд. 3, перераб. М.: Наука. – 1984. – 384 с.
21. Ольховатов А., Родионов Б. Тунгусское сияние М.: Изд-во Лаборатория Базовых Знаний. – 1999. – 240 с.
22. Хазанович-Вульф К.К. Космогенный фактор образования диатрем // Зап. СПб Горн. Ин-та. – Т. 134. – 1992. – С.141–152.
23. Хазанович-Вульф К.К. Космогенный и эндогенный факторы образования геологических взрывных структур // Докл. РАН. Т. 137. – № 1. – 1994. – С. 83–86.
24. Трошичев Б. А., Хазанович-Вульф К.К. Геологические последствия сближения крупных метеорных тел с планетой: гравитационные и электрические факторы. – Сер. «Проблемы исследования Вселенной». Ч. 2. – СПб, Вып. 19: Новые идеи в естествознании. – 1996. – С. 218–227.
25. Васильев Н.В. Состояние проблемы Тунгусского метеорита на начало 1974 г. – Проблемы метеоритики. Новосибирск: Наука. 1975. – С. 3–12.
26. Покровский Г.И. Взрыв. Изд. 4, перераб. и доп. – М.: Недра. – 1980. – 190 с.
27. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. Изд 2. М.: Высш. Школа. – 1969. – 432 с.
28. Grishaev A.A. On the nature of gravitational shifts of frequency of quantum oscillators. Report for International Forum on Wave Electronics and its Applications. 14–18 Sep.2000, St.Petersburg – Valaam – Mandrogi – St.Petersburg. Abstracts. To be published in Proceedings. – P. 104.
29. Крупин А.В., Соловьев В.Я. Обработка металлов взрывом. М.: Металлургия. – 1991. – 495 с.
30. Глушак Б.Л., Новиков С.А. Разрушение деформируемых сред при импульсных нагрузках. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского ун-та., 1992. – 192 с.
31. Глушак Б.Л., Куропатенко В.Ф., Новиков С.А. Исследование прочности материалов при динамических нагрузках. Новосибирск: Наука, 1992. – 295 с.
32. Новиков С.А. Взрывные технологии и конверсия / Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика ядерных реакторов. Вып. 2. – 1994. – С. 40–47.
33. Штеттбахер А. Пороха и взрывчатые вещества. ОНТИ: М.. – 1936. – 104 с.
34. Вовк А.А. Укрощение взрыва. Киев: Наукова Думка. – 1979. – 176 с.

35. Зимин Б. И. Регулирование развития грозовой активности конвективных облаков при воздействии льдообразующими аэрозолями. / Труды ЦАО. – Вып. 136. – М.: Гидрометеоиздат. 1978. – С. 106.
36. Качурин Л. Г. Физические основы воздействия на атмосферные процессы. Л.; Гидрометеоиздат. – 1973. – 366 с.
37. Бонд Дж., Уотсон К., Уэлч Дж. Физическая теория газовой динамики. Пер. с англ. М.: Мир. – 1968. – 556 с.
38. Кузнецов Н.М. Термодинамические функции и ударные адиабаты воздуха при высоких температурах. М.: Машиностроение. – 1965. – 464 с.
39. Захаров, Ю.А. Изучение некоторых свойств азида серебра, содержащего добавки Pb^{2+} и CO_3^{2-} / Ю.А. Захаров, Г.Г. Савельев, Л.А. Вотинова // Кинетика и катализ. – Вып.5. – Т. 5. – 1964. – С. 807–814.
40. Багал, Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ / Л.И. Багал. – М: Машиностроение, 1975. – 456 с.
41. Иванов, Ф.И. Нитевидные кристаллы для новой техники / Ф.И. Иванов, М.А. Лукин, Г.В. Назаров. – Воронеж. – 1979. – С. 181–184.
42. Адуев, Б.П. Предвзрывные явления в азидовых тяжелых металлов / Б.П. Адуев, Э.Д. Алукер, Г.М. Белокуров, А.Н. Дробчик, Ю.А. Захаров, А.Г. Кречетов, А.Ю. Митрофанов // Физика горения и взрыва. – №. 5. – 2000. – С. 87–90.
43. Сладков, А.М. Ацетиллиды меди и серебра. / А.М. Сладков, Л.Ю. Ухин // Успехи химии. – 1968. – №. 10. – С. 1750.
44. Андреев К.К., Беляев Л.Ф.. Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз. – 1960. – 574 с.
45. Уокер Ф.Е. Сравнение классической и современной теории детонации // Химическая физика. – Т. 14. – № 12. – 1995. – С. 47–67.
46. Поздняков А.В. Вычисление скорости детонации // Физика горения и взрыва. – Т. 38. – № 3. – 2002. – С. 96–105.
47. Борзых М.Н., Кондриков Б. Н. Обобщенная зависимость скорости детонации вторичных ВВ от плотности заряда. // Физика горения и взрыва. Т. 14. – № 1. – 1997. – С. 117-123.
48. Васильев А.А., Митрофанов В.В., Топчийн М.Е. Детонационные волны в газах // Физика горения и взрыва. – Т. 23. – № 5. – 1987. – С. 109–131.
49. Попов Ю.А. Квазигомогенная модель переноса в хаотической пористой среде // Ж. физ. хим. – Т. 75. – № 12. – 2001. – С. 2266–2272.
50. Дремин А.Н., Першин С.В., Пяттернев С.В., Цаплин Д.Н.. Об изломе зависимости скорости детонации от начальной плотности ТНТ // Физика горения и взрыва. – Т. 25. – № 5. – 1989. – С. 141–145.
51. Першин С.В., Петров Е.А., Цаплин Д.Н. Влияние структуры молекулы ВВ на скорость образования, выход и свойства

- ультрадисперсных алмазов // Физика горения и взрыва. – Т. 30. – № 2. – 1994. – С. 102–106.
52. Kamlet M.J., Hurwitz H. Chemistry of detonation. IV. Evaluation of a simple predictational method for detonation velocities of explosives. // J. Chem Phys. – V. 48. – № 8. – 1968. – P. 3685–3692.
53. Першин С.В., Цаплин Д.Н. Динамические исследования детонационного синтеза плотных фаз вещества. V Всесоюзн. Совещание по детонации. Сб. докладов, Красноярск, 5 – 12 авг. – Т. 2. – 1991. – С. 237–244.
54. Воскобойников И.М., Душенок С.А., Котомин А.А. Критические диаметры детонации растворов бисфтординитроэтилформалия // Химическая физика. – Т. 17. – № 11. – 1998. – С. 130–139.
55. Альтшулер Л.В., Рязанов В.Т., Сперанская М.П. Влияние тяжелых примесей на режимы детонации конденсированных ВВ // ПМТФ. – № 1. – 1972. – С. 122–125.
56. Shiino K., Fujiwara S., Kusakabe K. Liquid explosives I. Solution of ortoesters of trinitroethanol in nitroparaffines // J. Industrial explosives soc. – Japan. – V. 35. – N 3. – 1974. – P. 113–119.
57. Дремин А.Н., Похил П. Ф., Арифов М. И. Влияние алюминия на параметры детонации тротила // ДАН СССР. – Т. 131. – № 5. – 1960. – С. 1140–1142.
58. Дремин А.Н., Рязанов О.К., Савров С.Д., Трофимов В.С. Структура детонационного фронта в конденсированных взрывчатых веществах // Физика горения и взрыва. – Т. 5. – № 3. – 1969. – С. 291–304.
59. Зельдович Я.Б., Кормер С.Б., Кришкевич Г.В., Юшко К.Б. Гладкость детонационного фронта в жидком взрывчатом веществе // Физика горения и взрыва. – Т. 5. – № 3. – 1969. – С. 312–315.
60. Веретенников В.А., Дремин А.Н., Шведов К.К. Детонация пористых ВВ // Физика горения и взрыва. – Т. 5. – № 3. – 1969. – С. 338–347.
61. Парфенов А.К., Воскобойников И.М. О малой скорости детонации порошкообразных ВВ // Физика горения и взрыва. – Т. 5. – № 3. – 1969. – С. 347–354.
62. Воскобойников И.М., Гоголя М.Ф., Димза Г.В. Влияние сжимаемости материала на скорости детонации смесевых зарядов // Физика горения и взрыва. – Т. 23. – № 6. – 1987. – С. 86–89.
63. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука. – 1980.
64. Sharma J., Forbes J.W., Coffey C.S., Libbiard T.P. The physical and chemical nature of sensitization centers left from hot spots caused in triaminotrinitrobenzene by shock or impact. // J. Phys. Chem. – V. 9. – № 19. – 1987. – P. 5139–5144.

65. Минаев С.С., Каган Л., Сивашинский Г. Дрейф очага диффузионного горения предварительно перемешанной смеси газов. // Физика горения и взрыва. – Т. 38. – № 1. – 1969. – С. 12–23.
66. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир. – Изд. 2. – 1968. – С. 263–267.
67. Дубовик А.В. // Физика горения и взрыва. – Т. 37. – № 1. – 2001. – С. 112–119.
68. Антоновский В. Л., Хурсан С. Л., Термолиз органических пероксидов в растворе, Успехи химии. – Т. 72. – 2003. – С. 1055–1080
69. Бесчастнов М.В. Аварии в химических производствах и меры их предупреждения. М.: Химия. – 1991. – 445 с.
70. Бесчастнов М. В. Промышленные взрывы. Оценка и предупреждение. М., Химия. – 1991. – 387 с.
71. Кружалов Б. Д., Голованенко Б. И. Совместное получение фенола и ацетона. М., Госхимиздат. – 1963. – 187 с.
72. Козак Г.Д., Кондриков Б.Н. Особенности детонации нитробензола и пропаргилового спирта // Физика горения и взрыва – № 1. – 1999. – С. 89–97.
73. Яблоков А.В. Миф о безопасности мирных подземных ядерных взрывах. М.: ЦЭПР. – 2003. – 176 с.
74. Ханефт А.В. Топохимическая модель автокаталитического разложения азидов свинца // Журнал физической химии. – Т. 66. – № 7. – 1992. – С. 1772–1778.
75. Ханефт А.В. Гетерогенно-цепной механизм иницирования азидов тяжелых металлов лазерным импульсом // Материаловедение. – № 11. – 2002. – С. 7–14.
76. Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. – 3-е изд. – М.: Недра. – 1988. – С. 223.
77. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. – Л.: Химия. – 1981. – С. 227–244.
78. Новиков И.Д. Эволюция Вселенной. – Изд.2, перераб. и доп. – М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы. – 1983. – 192 с.
79. Litvinov B.V., Garmasheva N.V., Filin V.P., Loboyko B.G. Relationship Between Impact Sensitivity and Molecule Structure of Organic High Explosives // Proceeding of the International Symposium on Intense Dynamic Loading and Its Effects. Chengdu, China, June 9-12, 1992. – P. 92–95
80. Litvinov B.V., Garmasheva N.V., Filin V.P., Loboyko B.G. Molecular Structure and Impact Sensitivity of Aromatic Nitrocompounds Explosives // Proceeding of Russian . French Meeting on HE Sensitivity Problem, Toor, France. – 1993.

81. Ершов А.П., Сатонкина Н.П., Дибиров О.А., Цыкин С.В., Янилкин Ю.В. Исследование взаимодействия компонент гетерогенных взрывчатых веществ методом электропроводности // Физика горения и взрыва. – Т. 36. – № 5. – 2000. – С. 97–108.
82. Титов В.М., Митрофанов В.В., Ершов А.П., Куперштох А.Л., Мальков И.Ю. Углерод в детонационных процессах (часть Б). Отчет, выполненный для Ливерморской лаб. Институт гидродинамики СО РАН, Новосибирск. – 1994. – 69 с.
83. Qian Y. H., d'Humieres D., Lallemand P. Lattice BGK Models for Navier–Stokes Equation // Europhys. Lett. – 1992. – V. 17 – № 6. – P. 479–484.
84. Канель Г.И., Разоренов С.В., Уткин А.В., Фортвов В.Е.. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М.: Янус-К. – 1996.
85. Фон Холле В. Измерение температуры твердых взрывчатых веществ при ударно-волновом разогреве методом инфракрасной фотометрии с разрешением по времени / Детонация и взрывчатые вещества. М.: Мир. – 1981. – С. 323–342.
86. Касаточкин, В.И. Переходные формы углерода / В.И. Касаточкин // Структурная химия углерода и углей. – М.: Наука. – 1969. – С. 7–16.
87. Гомон Г.О. Алмазы / Г.О. Гомон. – Л.: Машиностроение. – 1966. – 146 с.
88. Эддисон, У. Аллотропия химических элементов / У. Эддисон. – М.: Мир, 1966. – 207 с.
89. Лейпунский, О.И. Об искусственных алмазах / О.И. Лейпунский // Успехи химии. – 1939. – Т. 8. – № 10. – С. 1519–1543.
90. Bundy, F.P. Direct phase transformation in carbon / F.P. Bundy // Reactivity of solids. – 1969. – P. 817–825.
91. Berman, R. On graphite-diamond equilibrium / R. Berman, F. Simon // Z. Electronen. – 1965. – V. 59. – № 2. – P. 333–338.
92. Андреев, В.Д. Термодинамический расчет кривой равновесия графит-алмаз / В.Д. Андреев, В.Р. Малик, Л.П. Ефимович // Сверхтвердые материалы. – 1984. – № 2. – С. 16–19.
93. Яковлев, Е.Н. Синтез алмазов из углеводородов / Е.Н. Яковлев, О.А. Воронов, А.В. Рахманина // Сверхтвердые материалы. – 1984. – № 4. – С. 8–11.
94. Титов В.М. Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах // В.М. Титов, В.Ф. Анисичкин, И.Ю. Мальков // ФГВ. – 1989. – Т. 25. – № 3. – С. 117–126.
95. Дремин А.Н. Об изломе зависимости скорости детонации от начальной плотности ТНТ // А.Н. Дремин, С.В. Першин, С.В. Пятернев, Д.Н. Цаплин // ФГВ. – 1989. – Т. 25. – № 5. – С. 141–144.

96. Губин С.А. Влияние формы и размера кристаллов графита и алмаза на фазовое равновесие углерода и параметры детонации ВВ // С.А. Губин, В.В. Одинцов // Химическая физика. – 1990. – Т. 9. – № 3. – С.401–417.
97. Макгайр Р. Химия детонационных процессов: диффузионные явления в неидеальных взрывчатых веществах. // Р. Макгайр, Д. Орнельянс, И. Акст // Детонация и взрывчатые вещества. – М.: Мир. – 1981. – С. 160–169.
98. Анисичкин В.Ф. Исследование процесса детонации конденсированных ВВ изотопным методом / В.Ф. Анисичкин, Б.Г. Дерендяев // ДАН СССР. – Т. 314. – № 4. – 1990. – С. 879–881.
99. Козырев Н.В. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов методом меченых атомов // Н.В. Козырев, П.М. Брыляков // ДАН СССР. – Т. 314. – № 4. – 1990. – С. 889–891.
100. Козырев Н.В. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов методом меченых атомов. Всесоюзное совещание по детонации // Н.В. Козырев, Г.В. Сакович: Сб. докладов. – Красноярск. – Т. 1. – 1991. – С. 176–179.
101. Пятернев С.В. Зависимость давления ударно-инициированного превращения графит-алмаз от начальной плотности графита и линия гистерезиса данного превращения // С.В. Пятернев, С.В. Першин, А.Н. Дремин // ФГВ. – № 6. – 1986. – С.125–130.
102. Аксененков В.В. Получение монокристаллов алмаза в пластически деформируемом графите // В.В. Аксененков, В.Д. Бланк, Н.Ф. Боровиков, В.Г. Данилов, К.И. Козорезов // ДАН СССР. – Т. 338. – № 4. – 1994. – С. 472–476.
103. Bundy F.P. Melting of graphite at very high pressure. J. Chem. Phys., V.38. – №3. – 1963. – P. 618–630.
104. Петров Е.А. Условия сохранения алмазов в процессе детонационного превращения // Е.А. Петров, Г.В. Сакович, П.В. Брыляков // ДАН СССР. – Т. 313. – № 4. – 1990. – С. 862–864.
105. Мальков И.Ю. Сохранение углерода во взрывных камерах // И.Ю. Мальков // ФГВ. – 1993. – Т. 29. – № 5. – С. 93–96.
106. Козырев Н.В. Исследование процесса синтеза УДА из смесей тротила с гексогеном, октогеном и ТЭНОм // Н.В. Козырев, Е.С. Голубева // ФГВ. – Т.28. – № 5. – 1992. – С. 119–123.
107. Bundy F.P. Direct conversion of graphite at very high pressure. J. Chem. Phys. – V.38. – № 3. – 1963. – P. 631–643.
108. Van Thiel M., Ree F.H. Properties of carbon clusters in TNT detonation products: the graphite-diamond transition. J. Appl.Phys. – V. 62. – № 5. – 1987. – P.1761–1767.

109. Мухин К.Н., Патаракин О.О. Экзотические процессы в ядерной физике // Успехи физических наук. – Т. 170. – № 8. – 2000. – С. 855–897.
110. Hart J.F. and Herzberg G. Twenty-Parameter Eigenfunctions and Energy Values of the Ground States of He and He-Like Ions. // Physical Review. – V. 106. – № 1. – 1957. – P.79–82.
111. Kinoshita T. Ground States of the Helium Atom II // Physical Review. – V. 115. – № 2. – 1959. – P. 366–374.
112. Pekeris C.L, Ground States of Two-Electron Atoms. // Physical Review. – V. 112. – № 5. – 1958. – P. 1649–1658.
113. Pekeris C.L. 1^1S and 2^3S States of Helium. // Physical Review. – V.115. – № 5. – 1959. – P. 1216–1221.
114. Dirac P.A.M. Forms of Relativistic Dynamics. // Reviews of Modern Physics. – V. 21. – 1949. – P. 392–399.
115. Лопанов А.Н. Расчет основных состояний углерода с учетом корреляции фазовых траекторий электронов. // Химия твердого топлива. – № 2. – 1999. – С. 69–72.
116. Мазур И.И. , Иванов О.П. Опасные природные процессы М.: Экономика. – 2004. – 202 с.
117. Pershina V.G. Electronic Structure and Properties of the Transactinides and Their Compounds. // Chem. Rev. – V. 96. – 1996. – P. 1977–2010.
118. Карп. И.Н., Сорока Б.С., Дашевский Л.Н., Продукты сгорания природного газа при высоких температурах. - К.: Техника, 1967. – 380 с.
119. Процессы горения в химической технологии и металлургии /Под ред. Мержанова А.Г. Ред.- изд. отдел ОИХФ АН СССР: Черногловка. - 1975. – 289 с.
120. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов номенклатура показателей и методы их определения.
121. Терещнев В.В., Артемьев Н.С. Корольченко В.А. и др. Противопожарная защита и тушение пожаров. Промышленные здания и сооружения. Уч. пособие. Кн.2. М.: Пожнаука. – 2006. – 202 с.
122. Лопанов, А. Н. Взрывы и взрывчатые вещества: монография / А. Н. Лопанов; БГТУ им. В. Г. Шухова. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2008. – 516 с.
123. Собратьев С.В. Огнезащита материалов и конструкций: Уч. пособие / С.В. Собратьев. – 4-е изд., доп. (с изм.). – М.: Пжкнига. – 2008. – 200 с.

Интернет-ресурсы

1. <http://pyrotechnics.narod.ru/library/method/pdf/004.pdf>
2. <http://sergeyk.kiev.ua/tech/combustion/>
3. <http://www.academygps.ru>
4. <http://www.masters.donntu.edu.ua/2008/feht/razumnaya/other/statya4.htm>
5. <http://ru.wikipedia.org/wiki/Тление>
6. <http://www.altstu.ru/media/f/karustin.pdf>
7. <http://www.vniipo.ru>
8. <http://ocopb.ru/docs-addon-107.html>
9. <http://pro3001.narod.ru/abc/zvezda/shklovsk/shklovsk.htm>
10. <http://www.planetarios.com/rus>
11. <http://www.pyro-boom.ru/material/raketi/>
12. <http://www.weltkrieg.ru/artillery/history.html>
13. http://ufn.ru/ufn63/ufn63_8/Russian/r638a.pdf
14. <http://mines.h1.ru/bach.html>
15. <http://montazh.saitar.com/blog/2010-01-10-11>
16. http://stopfire.ru/Gost_r/12_3_047-98.htm
17. http://www.infosait.ru/norma_doc/49/49093/index.htm
18. <http://www.neolabllc.ru/catalog/lab/01/>
19. <http://www.rgost.ru>
20. http://chemfiles.narod.ru/content/gaz_73.html

ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Величина	Единица измерения в СИ	Связь с другими единицами
Масса	килограмм (кг)	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг}$
Длина	метр (м)	$1 \text{ м} = 10^2 \text{ см} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ \AA}$
Площадь	метр ² (м ²)	$1 \text{ м}^2 = 10^4 \text{ см}^2$
Объем	метр ³ (м ³)	$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ см}^3$
Давление	паскаль (Па)	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 0,987 \text{ атм} = 750 \text{ Торр};$ $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ Торр};$ $1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм рт. ст.} = 133,32 \text{ Па}$
Энергия	джоуль (Дж)	$1 \text{ Дж} = 0,2390 \text{ кал} = 10^{-3} \text{ кДж}$ $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$ <i>Спектроскопические единицы:</i> $1 \text{ эВ} = 8065,5 \text{ см}^{-1} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} =$ $= 96485 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 23060 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ $1 \text{ см}^{-1} = 1,2398 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} = 1,9864 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}$ $= 11,963 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 2,8591 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Величина	Символ	Значение	Размерность
1	2	3	4
Скорость света в вакууме	c	299792458	$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$
Постоянная Планка	h	$6,626075 \cdot 10^{-34}$	$\text{Дж} \cdot \text{с}$
Элементарный заряд	e	$1,602177 \cdot 10^{-19}$	Кл
Постоянная Авогадро	N_A	$6,022137 \cdot 10^{23}$	моль^{-1}
Постоянная Больцмана	k	$1,380658 \cdot 10^{-23}$	$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$

1	2	3	4
Газовая постоянная	R	8,314510 1,987216 0,082058	Дж*К ⁻¹ *моль ⁻¹ кал*моль ⁻¹ *К ⁻¹ л*атм*К ⁻¹ *моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	F	96485,31	Кл*моль ⁻¹
Ускорение свободного падения	g	9,80665	м*с ⁻²

Приложение 3

ПОСТОЯННЫЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Газ	a , л ² *бар*моль ⁻²	b , см ³ *моль ⁻¹	Газ	a , л ² *бар*моль ⁻²	b , см ³ *моль ⁻¹
He	0,03457	23,70	NO	1,358	27,89
Ne	0,2135	17,09	NO ₂	5,354	44,24
Ar	1,363	32,19	H ₂ O	5,536	30,49
Kr	2,349	39,78	H ₂ S	4,490	42,87
Xe	4,250	51,05	NH ₃	4,225	37,07
H ₂	0,2476	26,61	SO ₂	6,803	56,36
N ₂	1,408	39,13	CH ₄	2,283	42,78
O ₂	1,378	31,83	C ₂ H ₄	4,530	5,714
Cl ₂	6,579	56,22	C ₂ H ₆	5,562	63,80
CO	1,505	39,85	C ₃ H ₈	8,779	84,45
CO ₂	3,640	42,67	C ₆ H ₆	18,24	115,4

Приложение 4

СРЕДНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ кДж*моль⁻¹

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
H	436									
C	412	348 (i) 612(ii) 838 (iii) 518(a)								
N	388	305 (i) 613 (ii) 890 (iii)	163 (i) 409 (ii) 946 (iii)							

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
O	463	360 (i) 743 (ii)	57	146(i) 497 (ii)						
F	565	484	270	185	155					
Cl	431	338	200	203	254	242				
Br	366	276				219	193			
I	299	238				210	178	151		
S	338	259			496	250	212		264	
P	322									201
Si	318		374	466						

(i) Одинарная связь, (ii) двойная связь, (iii) тройная связь, (a) ароматическая связь.

Приложение 5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (298 К, давление 1 бар)

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж*моль ⁻¹	$\Delta_f G^\circ$, кДж*моль ⁻¹	S° , Дж*К ⁻¹ *моль ⁻¹	C_p , Дж*К*моль ⁻¹
1	2	3	4	5
Углеводороды				
CH ₄ (g)	-74.81	-50.72	186.26	35.31
C ₂ H ₂ (g)	+226.73	+209.20	200.94	43.93
C ₂ H ₄ (g)	+52.26	+68.15	219.56	43.56
C ₂ H ₆ (g)	-84.68	-32.82	229.60	52.63
C ₃ H ₆ (g), пропен	+20.42	+62.78	267.05	63.89
C ₃ H ₆ (g), циклопропан	+53.30	+104.45	237.55	55.94
C ₃ H ₈ (g), пропан	-103.85	-23.49	269.91	73.5
C ₄ H ₈ (g), 1-бутен	-0.13	+71.39	305.71	85.65
C ₄ H ₈ (g), цис-2-бутен	-6.99	+65.95	300.94	78.91

1	2	3	4	5
C_4H_8 (g), <i>транс</i> -2-бутен	-11.17	+63.06	296.59	87.82
C_4H_{10} (g), бутан	-126.15	-17.03	310.23	97.45
C_5H_{12} (g), пентан	-146.44	-8.20	348.40	120.2
C_6H_6 (g)	+82.93	+129.72	269.31	81.67
C_6H_6 (l)	+49.0	+124.3	173.3	136.1
C_6H_{12} (g), циклогексан	-123.14	+31.91	298.35	106.27
C_6H_{14} (g), гексан	-167.19	-0.07	388.51	143.09
$C_6H_5CH_3$ (g), толуол	+50.0	+122.10	320.77	103.64
C_8H_8 (g), стирол	+147.22	+213.89	345.21	122.09
C_8H_{10} (g), этилбензол	-29.79	+130.70	360.56	128.41
C_8H_{18} (g), октан	-208.45	+16.64	466.84	188.87
$C_{10}H_8$ (s),	+78.53			
Спирты и фенолы				
CH_3OH (l)	-238.66	-166.27	126.8	81.6
CH_3OH (g)	-200.66	-161.96	239.81	43.89
C_2H_5OH (l)	-277.69	-174.78	160.7	111.46
C_2H_5OH (g)	-235.10	-168.49	282.70	65.44
C_6H_5OH (s)	-164.85	-50.21	144.01	134.70
Карбоновые кислоты				
$HCOOH$ (l)	-424.72	-361.35	128.95	99.04
CH_3COOH (l)	-484.5	-389.9	159.8	124.3
$CH_3CO_2^-$ (aq)	-486.01	-369.31	86.6	-6.3
C_6H_5COOH (s)	-385.1	-245.3	167.6	146.8

203 Окончание Приложения 5

1	2	3	4	5
Альдегиды и кетоны				
НСНО (g)	-115.90	-109.94	218.77	35.40
СНЗСНО (g)	-166.19	-128.86	250.3	57.3
СНЗСОСНЗ (g)	-217.57	-153.05	294.93	74.90
Углеводы				
С ₆ Н ₁₂ О ₆ (s), α-D- глюкоза	-1274.45	-910.56	212.13	218.87
С ₆ Н ₁₂ О ₆ (s), β-D- глюкоза	-1268.05	-908.89	228.03	
С ₁₂ Н ₂₂ О ₁₁ (s), сахароза	-2222.12	-1544.70	360.24	425.00
Азотсодержащие соединения				
СО(НН ₂) ₂ (s), мочевина	-333.51	-197.33	104.60	93.14
СН ₃ НН ₂ (g)	-22.97	+32.16	243.41	53.1
С ₆ Н ₅ НН ₂ (g)	+86.86	+166.67	319.20	108.40

Приложение 6

ТЕМПЕРАТУРЫ, СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ
ПЛАВЛЕНИЯ И ИСПАРЕНИЯ, кДж*моль⁻¹

Вещество	T _{пл} , К	Δ _{пл} Н°	T _{пл} , К	Δ _{пл} Н°
1	2	3	4	5
Простые вещества				
Ag	1234	11.30	2436	250.6
Ar	83.81	1.188	87.29	6.506
Br ₂	265.9	10.57	332.4	29.45
Cl ₂	172.1	6.41	239.1	20.41
F ₂	53.6	0.26	85.0	3.16

1	2	3	4	5
H ₂	13.96	0.117	20.38	0.916
He	3.5	0.021	4.22	0.084
Hg ₂	234.3	2.292	629.7	59.30
I ₂	386.8	15.52	458.4	41.80
N ₂	63.15	0.719	77.35	5.586
Na	371.0	2.601	1156	98.01
O ₂	54.36	0.444	90.18	6.820
Xe	161	2.30	165	12.6
Неорганические соединения				
CCl ₄	250.3	2.47	349.9	30.00
CO ₂	217.0	8.33	194.6	25.23
CS ₂	161.2	4.39	319.4	26.74
H ₂ O	273.15	6.008	373.15	40.656
H ₂ S	187.6	2.377	212.8	18.67
H ₂ SO ₄	283.5	2.56		
NH ₃	195.4	5.652	239.7	23.35
Органические соединения				
CH ₄	90.68	0.941	111.7	8.18
CCl ₄	250.3	2.5	350	30.0
C ₂ H ₆	89.85	2.86	184.6	14.7
C ₆ H ₆	278.61	10.59	353.2	30.8
CH ₃ OH	175.2	3.16	337.2	35.27
C ₂ H ₅ OH	156	4.60	352	43.5

ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ АНТУАНА

Вещество	Формула	М, У.е.	Константы уравнения Антуана			D, см ² /с.	«п»
			А	В	С		
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>n</i> -Амилацетат	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	7,1687	1579,	221,3	0,052	1,87
Амилен	C ₅ H ₁₀	70	6,7856	1014	229,7	0,069	1,84
<i>n</i> -Амиловый спирт	C ₅ H ₁₂ O	88	7,1824	1287	161,3	0,066	1,87
Аммиак	NH ₃	17	-	-	-	0,198	1,88
Анилин	C ₆ H ₇ N	93	6,92129	1457,02	176,195	0,062	1,87
Ацетальдегид	C ₂ H ₄ O	44	7,1916	1093	233,4	0,11	1,83
Ацетилен	C ₂ H ₂	26	-	-	-	0,18	1,79
Ацетон	C ₃ H ₆ O	58	7,2505	1281,7	237,088	0,109	1,90
Бензол	C ₆ H ₆	78	6,4889	902,27	178,09	0,077	1,86
Бутадиен -1,3	C ₄ H ₆	54	-	-	-	0,080	1,82
<i>n</i> -Бутан	C ₄ H ₁₀	58	-	-	-	0,060	1,87
Бутен-1	C ₄ H ₈	56	-	-	-	0,080	1,83
<i>транс</i> -Бутен-2	C ₄ H ₈	56	-	-	-	0,080	1,82
<i>n</i> -Бутилацетат	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	7,00641	1340,74	199,757	0,057	1,87
<i>n</i> -Бутанол	C ₄ H ₁₀ O	74	9,59730	2664,68	279,638	0,068	1,86
Водород	H ₂	2	-	-	-	0,66	1,70
Винилхлорид	C ₂ H ₃ Cl	62,5	-	-	-	0,104	1,82
<i>n</i> -Гексадекан	C ₁₆ H ₃₄	226,4	6,78749	1656,40	136,869	0,034	1,86
<i>n</i> -Гексан	C ₆ H ₁₄	86,17	6,87024	1166,27	223,661	0,066	1,55
<i>n</i> -Гексанол	C ₆ H ₁₄ O	102,1	7,27800	1420,27	165,469	0,058	1,87
<i>n</i> -Гептан	C ₇ H ₁₆	100,2	6,95154	1295,40	219,819	0,060	1,54
Гидразин	N ₂ H ₄	32,04	8,87325	2266,44	266,316	0,167	1,86
Глицерин	C ₃ H ₈ O ₃	92,09	9,05297	3074,22	214,712	0,08	1,9
<i>n</i> -Декан	C ₁₀ H ₂₂	142,2	7,39530	1809,97	227,700	0,050	1,45
Дивиниловый эфир	C ₄ H ₆ O	70,09	6,98810	1055,25	228,589	0,076	1,84
Диметиловый эфир	C ₂ H ₆ O	46,06	-	-	-	0,108	1,85
Диметилформамид	C ₃ H ₇ NO	73,09	7,03446	1482,98	204,342	0,089	1,87
Диоксан-1,4	C ₄ H ₈ O ₂	88,10	7,51611	1632,42	250,725	0,075	1,85
Дифтордихлорметан	CF ₂ Cl ₂	120,9	-	-	-	0,080	1,81
1,2-дихлорэтан	C ₂ H ₄ Cl ₂	98,96	7,66135	1640,17	259,715	0,084	1,86

1	2	3	4	5	6	7	8
Диэтиламин	$C_4H_{11}N$	73,13	7,22314	1267,55	236,329	0,075	1,85
Диэтиловый эфир	$C_4H_{10}O$	74,12	6,99790	1098,94	232,372	0,077	2,14
н-додекан	$C_{12}H_{26}$	170,3	8,17081	2463,73	253,884	0,039	1,88
Изобутан	C_4H_{10}	58,12	-	-	-	0,081	1,87
Изобутилен	C_4H_8	56,11	-	-	-	0,080	1,82
Изобутиловый спирт	$C_4H_{10}O$	74,12	8,70512	2058,39	245,642	0,075	1,87
Изопентан	C_5H_{12}	72,15	6,79306	1022,55	233,493	0,0700	1,76
Изопропилбензол	C_9H_{12}	120,1	6,93773	1460,66	207,652	0,061	1,87
Изопропанол	C_3H_8O	60,09	8,38562	1733,00	232,380	0,083	1,92
м-Ксилол	C_8H_{10}	106,1	7,00849	1461,92	215,073	0,067	1,87
о-Ксилол	C_8H_{10}	106,1	6,99891	1474,67	213,686	0,067	1,88
п-Ксилол	C_8H_{10}	106,1	6,99184	1454,32	215,411	0,067	1,87
Метан	CH_4	16,04	-	-	-	0,196	1,76
Метанол	CH_4O	32,04	8,22777	1660,45	245,818	0,129	1,08
Метилпропилкетон	$C_5H_{10}O$	86,13	7,8642	1870,4	273,2	0,066	1,86
Метилэтилкетон	C_4H_8O	72,10	7,02453	1292,79	232,340	0,076	1,86
Нафталин	$C_{10}H_8$	128,2	10,5545	3123,33	243,56	0,062	1,89
н-Нонан	C_9H_{20}	128,2	7,05283	1510,69	211,502	0,049	1,57
Оксид углерода (II)	CO	28,01	-	-	-	0,149	1,72
Оксид этилена	C_2H_4O	44,05	-	-	-	0,110	1,83
н-Октан	C_8H_{18}	114,2	1379,55	1379,55	211,896	0,050	1,77
н-Гептадекан	$C_{15}H_{32}$	212,4	1739,08	1739,08	157,545	0,035	1,90
н-Пентан	C_5H_{12}	72,15	6,84715	1062,55	231,805	0,072	1,83
Пиколин	C_6H_7N	93,12	7,30064	1632,31	224,787	0,075	1,88
Пиридин	C_5H_5N	79,10	6,78610	1217,73	196,342	0,082	1,87
Пропан	C_3H_8	44,0	-	-	-	0,097	1,80
Пропилен	C_3H_6	42,0	-	-	-	0,096	1,82
н-Пропанол	C_3H_8O	60,0	8,31708	1751,98	225,125	0,085	1,88
Сероводород	C_2S	34,0	-	-	-	0,141	1,82
Сероуглерод	CS_2	76,13	7,00048	1202,47	245,616	0,089	1,69
Стирол	C_8H_8	104,1	7,94049	2113,05	272,986	0,067	1,88
Тetraгидрофуран	C_4H_8O	72,10	5,99964	753,805	175,793	0,058	1,84
н-Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	198,3	7,27514	1950,49	190,513	0,037	1,89
Толуол	C_7H_8	92,14	6,95508	1345,08	219,516	0,075	1,65
Уксусная к-та	$C_2H_4O_2$	60	-	-	-	-	2

1	2	3	4	5	6	7	8
<i>n</i> -Ундекан	$C_{11}H_{24}$	153,3	7,68008	2102,95	242,574	0,041	1,88
Формальдегид	CH_2O	30,0 2	6,28480	607,399	197,626	0,146	1,81
Фталевый ангидрид	$C_8H_4O_3$	148,1	7,99959	2879,06	277,501	0,061 6	1,87
Хлорбензол	C_6H_5Cl	112,5	7,26112	1607,31	235,351	0,062	2,09
Хлолрэтан	C_2H_5Cl	64,51	6,82723	954,119	229,554	0,0981	1,82
Циклогексан	C_6H_{12}	84,16	6,64788	1095,53	210,064	0,064	1,89
Этан	C_2H_6	30,06	-	-	-	0,121	1,78
Этилацетат	$C_4H_8O_2$	88,10	6,99240	1200,29	214,262	0,073	1,89
Этилбензол	C_8H_{10}	106,1	6,95904	1425,46	213,345	0,067	1,87
Этилен	C_2H_4	28,05	-	-	-	0,109	1,80
Этиленгли- коль	$C_2H_5O_2$	62,06	9,01261	2753,18	252,009	0,099	1,87
Этанол	C_2H_6O	46,06	8,68665	1918,50	252,125	0,110	1,51
Этилцелло- зольв	$C_4H_{10}O_2$	90,12	8,74133	2392,56	273,15	0,072	1,86
Бензин А-72 (зимний) ГОСТ 2084-67	$C_{6,991}H_{13,10}$ 8	97,2	5,07020	682,876	222,066	60-85	2
Бензин АИ-93 (летний) ГОСТ 2084-67	$C_{7,024}H_{13,70}$ 6	98,2	4,99831	664,976	221,695	60-95	2
Бензин АИ-93 (зимний) ГОСТ 2084-67	$C_{6,911}H_{12,16}$ 8	95,3	5,14031	695,019	223,220	60-90	2
Бензин авиационный Б-70 ГОСТ 1012-72	$C_{7,267}H_{14,79}$ 6	102,2	8,41944	2629,65	384,195	40-110	2
Дизельное топливо ГОСТ 305-73	$C_{12,343}H_{23,8}$ 9	172,3	5,95338	1255,73	199,523	40- 210	2
Дизельное топливо «Л»ГОСТ 305- 73	$C_{14,511}H_{29,1}$ 2	203,6	5,87629	1314,04	192,473	60- 240	2

Приложение 8

ТЕМПЕРАТУРА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДЛИНЫ ЦЕПИ

I_{cp}	T_c	I_{cp}	T_c	I_{cp}	T_c	I_{cp}	T_c
3,0	743	6,0	507	9,0	482	12,0	477
3,1	738	6,1	505	9,1	481	12,1	477
3,2	733	6,2	504	9,2	481	12,2	477
3,3	728	6,3	503	9,3	481	12,3	477
3,4	723	6,4	502	9,4	480	12,4	477
3,5	717	6,5	501	9,5	480	12,5	477
3,6	712	6,6	500	9,6	480	12,6	477
3,7	706	6,7	499	9,7	480	12,7	477
3,8	699	6,8	498	9,8	479	12,8	477
3,9	693	6,9	497	9,9	479	12,9	477
4,0	686	7,0	496	10,0	479	13,0	477
4,1	680	7,1	495	10,1	479	13,1	477
4,2	673	7,2	494	10,2	479	13,2	477
4,3	665	7,3	494	10,3	479	13,3	477
4,4	654	7,4	493	10,4	478	13,4	477
4,5	643	7,6	492	10,5	478	13,5	476
4,6	631	7,6	491	10,6	478	13,6	476
4,7	617	7,7	490	10,7	478	13,7	476
4,8	601	7,8	489	10,8	478	13,8	476
4,9	581	7,9	489	10,9	478	13,9	476
5,6	513	8,6	484	11,6	477	14,6	476
5,9	508	8,9	482	11,9	477	14,9	475

Приложение 9

ТЕМПЕРАТУРА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДЛИНЫ ЦЕПИ

I_{cp}	T_c	I_{cp}	T_c	I_{cp}	T_c
1	2	3	4	5	6
-2,0	843	-	-	-	-
-1,9	842	0,1	810	2,1	702
-1,8	841	0,2	794	2,2	701
-1,7	840	0,3	774	2,3	701
-1,6	840	0,4	753	2,4	700
-1,5	839	0,5	733	2,5	700
-1,4	838	0,6	723	2,6	699

1	2	3	4	5	6
-1,3	837	0,7	718	2,7	699
-1,2	837	0,8	715	2,8	698
-1,1	836	0,9	713	2,9	698
-1,0	835	1,0	712	3,0	697
-0,9	835	1,1	711	3,1	697
-0,8	834	1,2	710	3,2	697
-0,7	833	1,3	709	3,3	697
-0,6	832	1,4	708	3,4	696
-0,5	831	1,5	707	3,5	696
-0,4	830	1,6	706	3,6	696
-0,3	829	1,7	705	3,7	696
0,2	827	1,8	704	3,8	696
0,1	824	1,9	703	3,9	696
0,0	819	2,0	703	4,0	695

Приложение 10

ТЕМПЕРАТУРА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ОДНОАТОМНЫХ
СПИРТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДЛИНЫ ЦЕПИ

I_{cp}	T_c	I_{cp}	T_c	I_{cp}	T_c	I_{cp}	T_c
1	2	3	4	5	6	7	8
2,0	737	4,4	610	6,8	545	9,2	518
2,1	736	4,5	606	6,9	543	9,3	517
2,2	734	4,6	602	7,0	542	9,4	516
2,3	732	4,7	599	7,1	540	9,5	516
2,4	730	4,8	595	7,2	539	9,6	515
2,5	728	4,9	592	7,3	537	9,7	514
2,6	725	5,0	588	7,4	536	9,8	513
2,7	721	5,1	585	7,5	535	9,9	513
2,8	716	5,2	582	7,6	534	10,0	512
2,9	711	5,3	579	7,7	533	10,5	509
3,0	706	5,4	577	7,8	531	11,0	507
3,1	696	5,5	574	7,9	530	11,5	506
3,2	693	5,6	572	8,0	529	12,0	505
3,3	685	5,7	569	8,1	528	12,5	505
3,4	678	5,8	567	8,2	527	13,0	504
3,5	669	5,9	564	8,3	526	13,5	504
3,6	658	6,0	562	8,4	525	14,0	503
3,7	649	6,1	560	8,5	524	14,5	503
3,8	642	6,2	557	8,6	523	15,0	502

1	2	3	4	5	6	7	8
3,9	634	6,3	555	8,7	522	15,5	502
4,0	628	6,4	553	8,8	521	16,0	501
4,1	623	6,5	551	8,9	520	16,5	501
4,2	619	6,6	549	9,0	519	17,0	500
4,3	614	6,7	547	9,1	519	17,5	500

Приложение 11

ПОКАЗАТЕЛИ АДИАБАТЫ ГАЗОВ

Газ, среда	$\gamma = C_p/C_V$	Газ, среда	$\gamma = C_p/C_V$
Воздух, водород	1,4	Ацетилен	1,24
Метан, углекислый газ	1,3	Хлор	1,36
Пары воды	1,135	Сернистый газ	1,29
Аргон, гелий	1,67	Сероводород	1,34

Научное издание

Лопанов Александр Николаевич

Критические процессы

Монография

Подписано в печать 03.12.10. Формат 60х90/16. Усл. печ. л. 12,4. Уч.-изд. л.
13,3. Тираж 40 экз. Заказ Цена
Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете
им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова,46