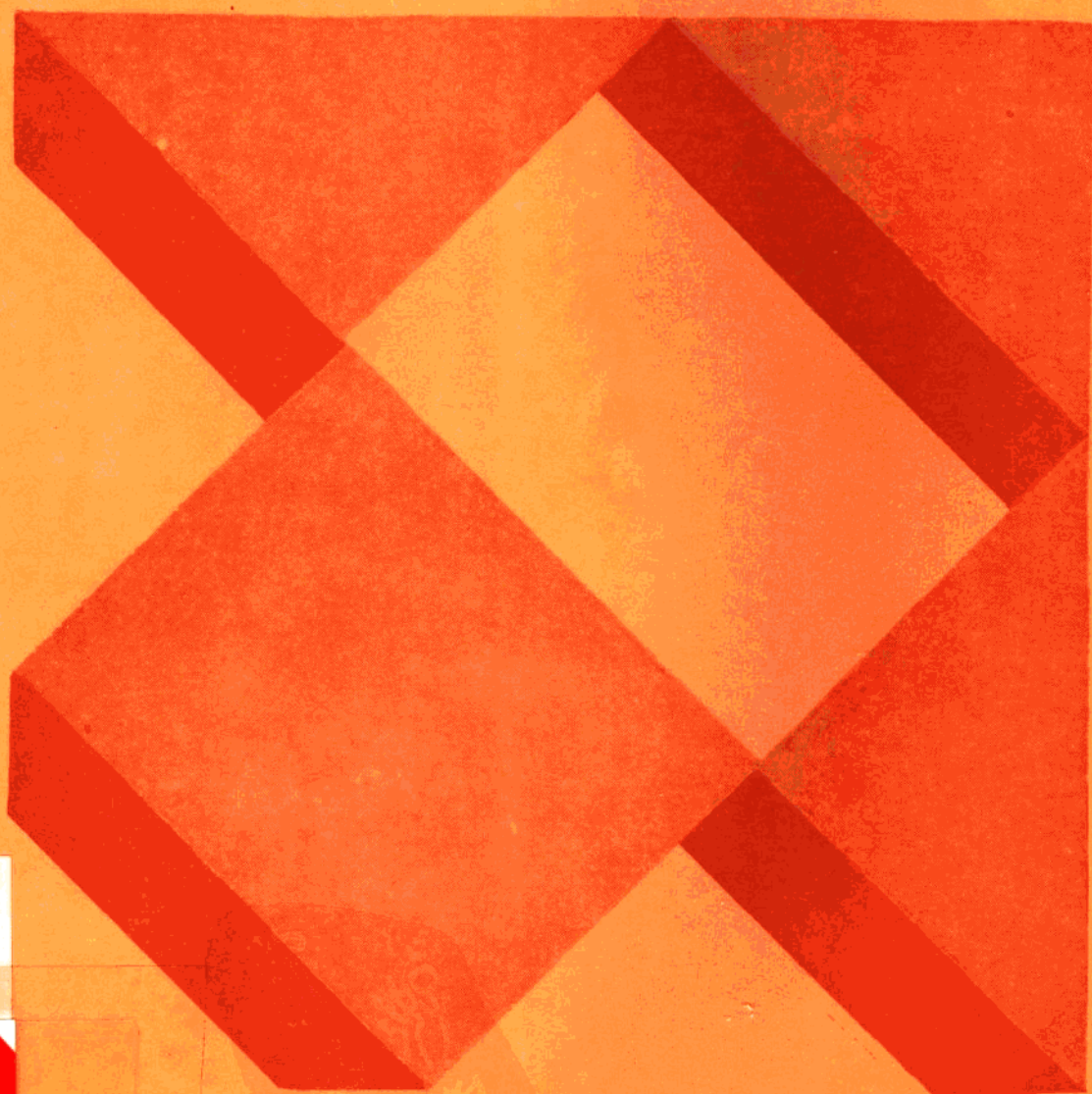


国外力学

第一卷



高等教育出版社

国 外 力 学

第 一 卷

高等教育出版社

(京) 112号

内 容 简 介

本书介绍了国外力学有关领域不同学派的最新研究成果和进展,力学学科前沿的发展现状和动向,以及同力学有关的新思想、新理论、新方法、新技术和高技术等。

本书内容涉及环境与灾害力学(如城市和森林火灾、粉尘爆炸、泥石流、交通工具碰撞、大气污染等)、材料力学性能(如陶瓷、复合材料、聚合物等)、固体力学及其工程应用、生物力学和医学工程等方面。对我国力学工作者及其他有关方面的科研人员有很高的参考价值。

本书可作为理、工、农、医各类科研人员、教学人员和工程技术人员的参考用书。

国 外 力 学

第一卷

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

民族印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 14 字数 320 000

1992年5月第1版 1992年5月第1次印刷

印数 0001—1 300

ISBN7-04-003032-2/TB·171

定价 7.60 元

前 言

力学是一门基础科学。20 世纪的头 50 年,近代力学在工程技术的推动下,产生了一个庞大的新分支——应用力学,或称工程力学。它是一门技术科学,曾经在航空 航天方面大显身手,一时英才辈出,获得了震撼世界的宏伟成就,实现了数千年来人类想遨游太空的美好愿望。

60 年代起,世界范围的新技术革命蓬勃地兴起,深刻地影响着人们的生产和生活。力学作为基础科学同新技术及高技术的结合点,向着更广更深的应用领域和基础科学领域渗透和发展,开始了现代力学这个新的阶段。由于获得现代高速计算机和现代精良实验技术等崭新的装备,力学除了继续同工程技术紧密结合而发挥其巨大威力之外,还同数学、物理学、化学等基础科学在更深的层次上加速相互渗透、相互紧密结合。不仅如此,力学还积极向地学、生物学、天体物理学以及向医学、农学等科学领域渗透,促进它们向更高的阶段发展。尤其对控制论、系统论、信息论以及对突变论、耗散结构论、协同论等当代新型综合性理论的发展,力学的思路和方法,都以不同的方式作出了重大的贡献。可以说,现代力学工作者对于现代科学技术的几乎一切领域,都大有用武之地,并正在积极地去参与其研究和发展,也一定能够在这些领域里发挥力学的独特的认识自然、利用自然、改造自然以及与自然相协调的巨大作用。

我国的力学研究在 50 年代至 60 年代初,曾经有过很快的发展。60 年代中至 70 年代中,正当国际上发达国家飞快发展力学的时期,我国的力学研究却基本上停滞了。可喜的是近 10 多年间,我国力学研究重新活跃了起来。目前的状况是,力学的研究、教学和应用领域都进步很大,但同发达国家相比差距仍然不小。

为了适应社会主义四个现代化的需要,促进力学学科的繁荣发展和力学专门人才的迅速成长,为了加强介绍国外先进力学科研成果,努力为我国力学科研、工程技术和高等院校力学教学服务,现特编辑《国外力学》译文集。《国外力学》将系统地介绍国外力学各有关领域不同学派的最新研究成果和进展,力学学科前沿的发展现状和动向,以及同力学有关的新思想、新理论、新方法、新技术和高技术等。为了作好《国外力学》的选题、翻译、审校、编辑、定稿等工作,高等教育出版社委托下列同志组成编译组(按姓名汉语拼音字母为序):董务民(主编),段祝平,李家春,李汝庆,王照林,徐秉业,许元泽,张乃恭。衷心希望广大读者关心和支持《国外力学》的编辑出版工作,并积极提出建议和批评,帮助把它办成百花盛开的学术园地。

《国外力学》编译组

1988 年 8 月

目 录

城市和林野火灾的唯象理论(上)

- F. A. Williams(董苏华 董务民译 董务民校)(1)
- 交通工具碰撞后的火灾和破坏 W. Johnson(俞稼繁译 董务民校)(28)
- 火灾飘缕中的卷吸 E. E. Zukoski, Toshi Kubota, Baki Cetegen
(程屏芬译 董务民校)(36)
- 自然发生和人为引起的森林火灾蔓延的分析 Э. В. Колеб (程屏芬译 董务民校)(54)
- 粉尘爆炸 Wayland C., Griffith(刘育魁译 董务民校)(70)
- 泥石流 高桥保(李家春译 董务民校)(79)
- 地形复杂地区的大气输运和扩散(综述) B. A. Egan(董务民译 李家春校)(93)
- 城市空气污染物输运的物理模拟 J. E. Cermak, K. Takeda
(李汝庆译 李家春校)(106)
- 有限非弹性变形的率无关本构理论 M. M. Carroll(段祝平译 董务民校)(118)
- 位错和规范不变性 A. A. Golebiewska-Lasota(黄迎雷译 段祝平校)(131)
- 高性能陶瓷所需的工程特性 A. G. Evans(张双寅译 董务民校)(136)
- 竹纤维增强塑料复合材料的研制及试验 U. C. Jindal(董苏华译 张双寅校)(156)
- 固体力学中有限元计算的一些实际问题 H. D. Hibbitt(蒋方辉译 罗学富校)(164)
- 汽车工程中的应用力学问题 L. J. Howell(蒋方辉译 罗学富校)(170)
- 生物聚合物的力学性质 A. Hiltner, J. J. Cassidy, E. Baer
(陶祖莱译 董务民校)(177)
- 微循环生物力学 B. W. Zweifach(钱民全译 董务民校)(194)
- 高能冲击波抑制离体和在体肿瘤生长的效应 P. Russo, R. A. Stephenson,
C. Mies, R. Huryk, W. D. W. Heston,
M. R. Melamed, W. R. Fair(刘小苹 吕爱平译
王安民 董务民校)(205)
- 高能冲击波抑制肿瘤生长的效应同病理组织学及超微结构的相关性 P. Russo,
C. Mies, R. Huryk, W. D. W. Heston, W. R. Fair
(马宗魁 吕爱平译 王安民 董务民校)(210)
- 模拟血液流动的试验流体 E. Schmitz, W. Merzkirch(李汝庆译 李家春校)(217)

城市和林野火灾的唯象理论(上)

F.A. Williams

(美国Princeton大学力学和航空航天系)

1. 引言

人类很可能早在没有文字的历史时期第一次实际利用燃烧之前,就已经关心意外的火灾了。可是,消防科学却比燃烧科学其他各个方面的发展缓慢得多。产生这种状况的原因,部分是由于这方面的问题很复杂,部分是由于从火灾的科学研究中一般并未获得预期的较大技术报偿。在热力和动力生产以及在交通运输和工业生产等领域中,燃烧利用方面的大量前景和问题,已经导致大力加强科学研究工作。相形之下,一直总是存在着的火灾问题,所受到关心的程度却大大低于平均水平,它使人感兴趣的吸引力老是起伏不定。

尽管不时发生的灾害使人们认为应当更多地开展火灾科学研究工作,但是,这些看法往往只是昙花一现,并且往往为更直接的利害关系所取代。一次灾难或一系列灾难促使人们制定一项对火灾现象进行科学研究的计划,这样的事情很罕见。这个领域的长期研究工作并不是坚持不懈地进行,而主要是受详细地比较估计火灾问题的重要性所左右。

有理由认为,当今迅速的技术进步,加剧了各种意外的火灾问题。大量的新工艺和新可燃物质不断地涌现,并且不断地获得广泛的应用。在这些新事物引起的火灾真正得到了解之前,这些新事物已变为平凡的事物是太经常了。因此,看来有充分理由应当更努力地去获得和更广泛地普及火灾科学的知识。

本文的目的是要将火灾科学的许多方面知识汇集起来,供非专业的读者阅读。它以在加利福尼亚大学圣迭戈分校用同样的题目给大学生讲授的课程为基础。着重叙述火灾现象的一些基本的方面,是初步的但却是统一的介绍。它比这门学科的其他论述较有局限性,其中不包括生理学、社会学、经济学、组织学和运筹学等方面。然而,它又是范围较广的,既考虑城市火灾也考虑林野火灾,大部分介绍都倾向于这两类火灾问题的这一问题或另一问题。我希望,本文将有助于作为非专业人员了解火灾的科学唯象理论领域的入门。

1.1 有关火灾科学的著作

已经有许多专门论述火灾科学的著作。文献[1—5]¹⁾是可用资料类型的一些例子。这些文献是针对城市火灾的;涉及林野火灾的可用书籍较少。文献[6]是既涉及城市火灾又涉及林野火灾的论文集。文献[7]经常用作森林火灾的教材。文献[8]是发生在北美的许多森林火灾资

1) 因篇幅所限,本书各篇所附文献未列入,有兴趣的读者请参考各篇原文中所附文献。——编者

料的详细汇编。文献[9]是一本虚构的小说,不过它涉及的森林火灾在技术上是相当准确的。

除了文献[6]中的材料以外,上述这些著作中的科学描述水平都不很先进。典型的工科大学生都具有物理学、化学、热力学、流体力学和传热传质学等基础知识,这些知识使他们能够正确地估价一个更完善的描述。没有哪一本书在更先进的水平上对火灾科学给出统一的描述。文献[6]中各式各样的作者提供了先进水平程度参差不齐的材料。

文献[10]提供了连续研究火灾科学的文献来源。这份定期出版物包含火灾问题各个方面的大量优秀综述文章。作为本文基础的大量资料来自文献[10]。大约从第10届起每两年举行一次的(国际)燃烧学术会议^[11],有着火灾研究领域的许多原始研究论文。

1.2 火灾问题的重要性

有许多可归因于意外火灾损失的资料汇编。这些资料的准确程度总是令人怀疑的,因为资料的收集和制表中存在着不可靠的报道和可能的误差。然而,公布的数字至少还是大致反映了真实情况的。表1列出了70年代中期火灾损失的一些资料。这里给出的一些数字在反映不确定性方面经过了修整。

表 1 每年火灾的损失

	美 国	英 国	苏 联	日 本
死亡人数	10000	1000		
每100万人的死亡人数	40	12.6	1.2	
重伤人数	300000			
1972年财产损失	30亿美元			
按每人计的财产损失	20美元	2.5美元	0.2美元	2.6美元
1972年总费用	100亿美元			
火灾次数	500万			
按每1000人计消防队出动次数	4.5	3.1	0.16	
烧掉的森林英亩数(1973—1978年平均)	380万			

按人口计的每年火灾死亡人数跟许多因素有关,如生活条件和工业化程度等,这一数字可能在1个数量级的范围内变化。死亡人数和财产损失的相对严重性很难合理估计。在美国,大多数火灾是住宅火灾,大多数火灾死亡人数发生在住宅火灾中,但是大多数财产损失则发生在工业和商业火灾中。总统消防委员会(President's Commission on Fire Protection and Control)得到的1972年的数字中,计算出的总费用大致等于以下几笔费用之和:财产损失,建筑物中跟火灾有关的费用,消防机构的费用,以及火灾保险费用。烧掉森林的面积,大致等于新泽西州的陆地面积。从这些数字看来,火灾问题是严重的,尤其是在美国。

1.3 历史上的火灾

历史记录中有许多著名的火灾,其中的一些列于表2,其他一些火灾则不很著名。可以看出,著名的伦敦火灾烧掉的面积比较小。火灾往往跟军事行动有关,如莫斯科火灾是与拿破仑占领该城同时发生的。一般并不知道,在1871年10月,在发生著名的芝加哥火灾的同一天,

表 2 历史上的一些火灾

地 点	日 期	烧掉英亩数	受损家庭数	死亡人数
伦敦	1666	336	13200	
莫斯科	1812			
芝加哥	10/8/1871	2124		300
佩什蒂戈	10/8/1871	3600000		1000
巴尔的摩	1904			
旧金山	1906			
爱达荷及蒙大拿	8/1910	3000000		
东京	1923	1200		
汉堡	1943	2500		40000
东京	1945	9600		85000
德累斯顿	1945			150000
广岛	1945	3000		
阿拉斯加Ft. Yukon	1950	2000000		
加利福尼亚Laguna	10/1970	175000	382	3
加利福尼亚	9/15—11/15/1970	600000	885	14

在威斯康星的 Peshtigo 区和中密执安也发生了火灾,它们开始相当靠近,烧掉了 17 个城镇 5000 平方英里,死亡人数几乎是芝加哥火灾死亡人数的 4 倍。这两次火灾发生时间的巧合,很可能反映了该地区发生最适合于燃烧的气象条件。

虽然跟一次地震有关的旧金山火灾是本世纪初最著名的火灾,但是巴尔的摩火灾在暴露灭火战斗实践的糟糕情况方面给人的教益更大^[12]。第二次世界大战期间的汉堡火灾、东京火灾和德累斯顿火灾,都是燃烧弹轰炸故意引起的,都形成了火暴,丧生人数打破了记录。然而在汉堡,火灾区域的幸存者仍占人口的 80 % 左右。当大气条件合适时,森林大火就不断地发生;表 2 最后一行是森林大火,它包括 1260 个分开的火灾,时间延续两个月,总损失估计超过 200 万美元。

1.4 火灾的定义

火灾研究所特有的某些术语,一开始就应当给以定义。作为一般的定义,火灾可以看成是燃料跟氧的一种产生热量的化学反应,从而包含着传热和流体流动。这个定义意味着排除了很缓慢的氧化作用如生锈等,但是包括了气体、液体或固体燃料以及聚合物或金属在受控制或不受控制条件下的燃烧。

大型火灾(mass fire)可以定义为涉及一个以上的大结构物和动用很大消防力量的巨大火灾。大型火灾可以视其不同的特征分成一些子范畴。例如,大火灾(conflagration)是一种扩展着的大型火灾,火灾的蔓延是这种定义的一个关键问题。大型森林火灾是大火灾的典型例子,但是大火灾也可以在城市发生。火暴(fire storm)可以定义为一种大型、猛烈和局部的火灾,通常在其上方有一个对流柱,它不蔓延,而有火灾诱生的高速风。火暴的特殊定义常常要求有些地方的速度超过特定的值,比如每小时 75 英里。具有充分发展的对流柱的火暴可以通过冷却反应产物的凝结而产生水滴云,在极端情况下可以由这种水滴云而降雨。

火旋涡 (fire whirl 或 fire vortex) 可以定义为其中有火苗的流体力学涡旋, 它是由于火灾而产生的或者至少是部分地被强化的。火旋涡通常可以是火暴的一些组成单元, 或者是更一般的大型火灾的一些组成单元; 它们可以看成是某些类型火暴的小尺度模型。猛烈的火旋涡有时称为火龙卷 (fire tornado), 它可能是毁灭性的。

1.5 火灾三角形

有关火灾的著作往往采用一个三角形来表示火灾的关键要素。这个三角形的三条边代表热量、空气和燃料。通过使火焰熄灭来扑灭火灾的策略, 往往着眼于设法消除这三个要素中的某一个。火灾三角形用来提供关于火灾本质的初等层次上的直观感性知识。

2. 可燃物质

火灾问题中首要关心的是识别可以用作燃料的物质。大多数物体, 甚至钢铁, 在适当条件下都会燃烧; 二氧化碳、水和沙则是不能燃烧的物质例子。表 3 列出了一些普通的可燃物质, 并给出它们的一些燃烧性质, 特别是它们燃烧时释放的能量。

2.1 危险性问题

燃料的许多不同性质与其火灾危险性有关。其中之一是它们容易着火; 一种物质即使释放的热量很少, 如果它是容易着火的, 那么它也可能具有严重的火灾危险性。另一种有关的性

表 3 一些可燃物质

可燃物质	化学式	火焰颜色	燃 烧 热	
			kcal/mole	cal/g
气 体	氢	H ₂	68.3	34150
	一氧化碳	CO	67.6	2410
	天然气(甲烷)	CH ₄	210.8	13180
	丙烷	C ₃ H ₈	526.3	11960
	乙烯	C ₂ H ₄	337.3	12050
液 体	庚烷	C ₇ H ₁₆	1149.9	11500
	辛烷	C ₈ H ₁₈	1302.7	11430
	苯	C ₆ H ₆	782.3	10030
	汽油	HC		11530
	煤油	HC		11000
	甲醇	CH ₃ OH	170.9	5340
	苯乙烯	C ₈ H ₈	1047.1	10070
固 体	碳(石墨)	C	93.9	7830
	糖(蔗糖)	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	1349.6	4000
	尿烷	C ₃ H ₇ NO ₂	397.2	4460
	纤维素(α 葡聚糖)	C ₆ H ₁₀ O ₅		4200
	木材(桦木, 桉木等, 在自然界平均条件下)			4000
	木炭	CH _a ($a < 1$)		7260
	铜(铁)	Fe		1580
	镁	Mg		6080

质是表3中列出的燃烧热;具有大燃烧热的物质在维持火灾持续进行方面可能更为有效。火焰蔓延是火灾危险性的第三个方面;难于着火且具有小燃烧热的物质却可能有相当快的火焰蔓延速度,因而是危险的物质。

火灾中物质的次要性能方面也影响它们的火灾危险性。烟可能引起危害,还可能妨碍人们从火场逃出,妨碍灭火工作。因而容易产生烟的物质在估计其火灾危险性方面有很大关系。在火灾中可能产生有毒产物的物质尤其令人关切。

最后,容易熄灭是物质的火灾危险性的一个重要的方面。一种物质如果其火焰是可以很容易扑灭的,则即使有其他的危险性也可能是可以接受的。对于估计火灾的危险性有着许多错综复杂的方面。其中有些方面将在本文后面有关估计可燃性的地方进行讨论。

2.2 火灾的种类

表3中有一部分内容对应于消防部门使用的火灾种类。火灾种类分为:A类,固体;B类,液体;C类,电。这种分类大致上是按照跟火灾有关的危险程度的增大次序并且要求不同的灭火方法而确定的。其中没有对应于气体燃料的一类,因为气体燃料的火灾发生得比较不很多,还因为发生这种火灾时持续时间往往太短,以致来不及采取对抗措施。但这并不是说气体燃料不危险。相反,火焰通过气体迅速蔓延,往往产生爆炸时发生的压力增大特征,或者产生靠浮力上升的燃烧气体云而具有危害性很大的辐射能量传递。

在所有上述三种火灾中通常实际上是气体在燃烧。这些气体是次生的,而不是原来的燃料。它们由液体或固体燃料在火灾环境中释放出来。有一些例外的情形,其中是液体或固体燃料直接燃烧而不是预先释放出可燃气体。碳,某些炸药和固体推进剂,以及某些金属,是燃料直接燃烧的例子,木材或纸烟的无焰燃烧,则是不包含气体可燃中间媒介的一种燃烧过程。

2.3 固体和液体燃料的燃烧机理

了解上面提到的凝聚相燃料(固体和液体)燃烧的通常的机理是很重要的。热量是通过次生气体燃料的放热燃烧在气相中释放出来的。这些热量中的一部分传递回到凝聚相中引起原始燃料的气化。这种气化通常是一种吸热过程(需要热量),它释放气体可燃物供燃烧之用。因此,热量是从气相火焰反馈到凝聚相燃料,这种反馈通常是维持火灾进行的一个本质的方面。

2.4 气化过程

火灾中发生两种根本上不同的气化过程类型。一种类型最经常在液体燃料中遇到,即平衡的蒸发;另一种类型最经常在固体燃料中遇到,即有限速率的热解。

在平衡蒸发中,在燃料表面上维持着相与相间的平衡。这种平衡可以通过凝聚相燃料表面气体中燃料蒸气的克分子分数 X_s 的有效近似公式来描述^[13]。如果 $T(K)$ 是表面的温度, $T_b(K)$ 是正常沸腾温度, $R \approx 2 \text{ cal/molK}$ 是普适气体常数, L 是蒸发潜热,则

$$X_s = \exp \left\{ -\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right) \right\} \quad (1)$$

已经有 L 和 T_b 的表可用^[13,14],例如,对于水, $L \approx 10 \text{ kcal/mole}$, $T_b = 373 \text{ K}$ 。因此方程(1)提供了 X_s 和 T 之间的关系。为了获得平衡蒸发条件下的气化速率,必须在传递速率的公式中使用这个关系式。

热解意味着施加热量时产生的一种化学变化。在有限速率热解中，冲击燃料表面的气体中的分子进入凝聚相是一个可忽略的量，从而可以对作为 T 的函数的气化速率直接写出近似公式^[15]。气化速率 m (每秒钟离开每单位面积燃料表面的蒸气的质量) 为

$$m = m_s \exp[-E_s/(RT)] \tag{2}$$

式中 m_s 和 E_s 是常数，后者是表面热解的有效总活化能。文献中很难找到 m_s 和 E_s 的值，不过有些资料是可以得到的^[6]。

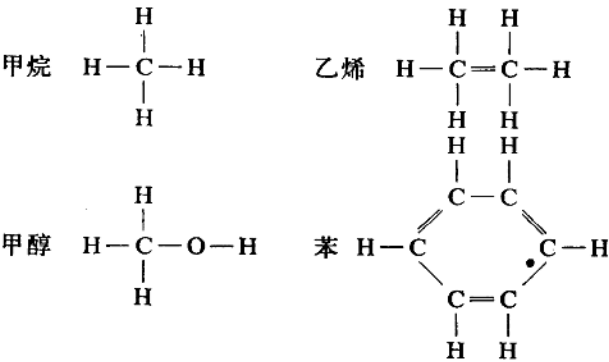
这里引进的所有气化参数都是燃料的性质。要了解这些性质和热解过程，需要化学键合、化学变化和热量释放方面的知识。

3. 化学变化及热量释放

化学变化是一种形式的化学物质转变成另外一些形式的一些化学物质的一种过程。有许多可能的不同化学变化类型，它们由分子结构来确定，而分子结构则是由化学键合来决定。

3.1 化学键合

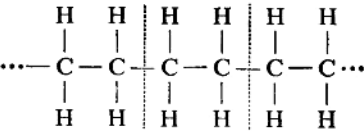
分子由原子之间建立的化学键所形成。这些键可以是离子键(即包含电子的交换)或共价键(即包含共享电子)。对于可燃物质，共价键是最最重要的。稳定的分子中形成的键的排列取决于所包含的那些原子的价。两个共享电子的共价键，传统上用一条短线来表示，例如， H_2 表示成 $H-H$ 。表 3 中的一些燃料为



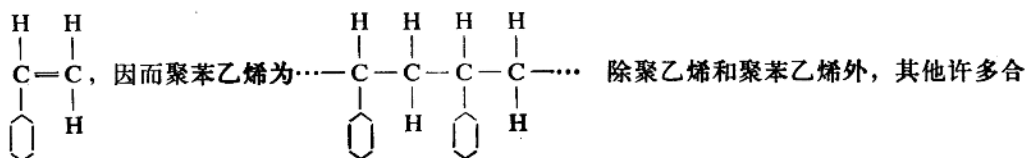
苯的结构式可以简洁地表示为 $H-\bigcirc$ 。注意，例如乙烯有一个双键 $C=C$ ，它代表四个共享电子。

3.2 聚合物

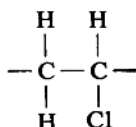
许多跟火灾有关的固体燃料是聚合物。聚合物是原则上(最简单的情况下)把同样一些分子的双键破断后再相互连接起来而形成的大分子^[16]。例如，聚乙烯为



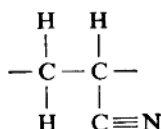
其中虚线把乙烯“单体”分开。聚合度是聚合物链中单体的数目,这些链的端部可以用不同的方法来终止,例如,在端部放置一个H。如苯乙烯为



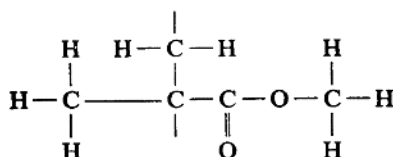
成聚合物正在得到越来越广泛的应用。其中包括聚氯乙烯,其单体单位为



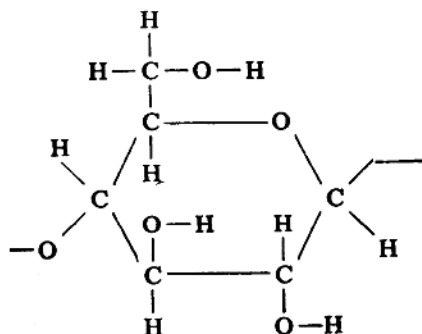
丙烯腈,其单体单位为



和聚甲基丙烯酸甲酯,普列克斯玻璃(plexiglas)或卢塞特树脂(lucite),其单体单位为



纤维素是天然木材的主要聚合物成分,它由如下形式的一个葡萄糖单体形成,



纤维素物质燃烧行为方面的定性感性知识是大家都知道的常识。有关合成聚合物燃烧行为的知识却不那么直观了。象聚乙烯、聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯之类的许多聚合物,当它们燃烧时变得软化,形成一种液体状的“熔体”。因此,是把它们分入火灾分类的A类还是B类,就变得不很清楚了。聚氯乙烯在燃烧时可以形成腐蚀性的HCl,而丙烯腈在热解时则可以

产生相当多的剧毒 HCN。所以,合成聚合物的出现带来了新的火灾问题。

3.3 键能

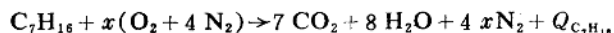
能量问题对于火灾发生时的化学变化很重要。我们必须知道化学过程中释放的能量如燃烧热等。还必须知道吸收的能量如聚合物的热解热,在给定温度下特定聚合物转化为气体时所需要的能量。有许多关于这些反应热的表^[14]。然而,往往有些化学过程感兴趣的能量变化计算,在表中很难找到。键能方法使我们能够进行这种计算,虽然其精确度一般不高,不过在许多情况下还是可以满意的。

键能方法的基础,是形成一定的化学键的同时会释放一定的能量的想法。当释放的能量还可能依赖于发生键合的分子并依赖于分子内的键的位置时,这种想法并不十分正确。事实上,有一些修正的方法可以计及这些可能很重要的影响。在粗略的第一近似下可以忽略这种修正,一种气体分子在由其组成的原子形成为分子时释放的能量,可以简单地把形成每一条键时释放的能量相加而算出。进行这种计算所需的键能见表 4。表 4 是根据文献^[17]的资料得到的,它不一定是最新的资料,不过作为说明的例证是有用的。使用表 4 作能量计算时可以预期有 50% 以上的精确度。

3.4 燃烧反应

火灾的火焰中发生的燃烧反应,是燃料跟空气的一种化合作用,在化合过程中产生 CO_2 、 H_2O 、 N_2 和热。在第一近似中,空气是 $\text{O}_2 + 4 \text{N}_2$ 。因此,例如,氢在空气中燃烧可以表示为 $\text{H}_2 + (1/2)\text{O}_2 + 2 \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{N}_2 + Q_{\text{H}_2}$, 式中 Q_{H_2} 为每克分子氢的燃烧热。类似地,对于一氧化碳有 $\text{CO} + (1/2)\text{O}_2 + 2 \text{N}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{N}_2 + Q_{\text{CO}}$ 。对于燃料和氧一点也不剩下的情况,这些方程是化学上平衡的,这种化学变化称为化学计量(stoichiometric)变化。

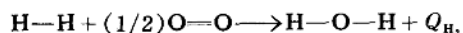
平衡一种化学反应以达到化学计量平衡,可以用庚烷的燃烧来说明。写下反应式



式中 x 是未知数。 CO_2 和 H_2O 的系数已根据燃料的化学式确定了。于是,根据氧的平衡便可求得 $x=11$,从而达到了化学计量平衡。

3.5 燃烧热的计算

上述几个方程中的能量 Q ,最好根据标准生成热的表,即标准状况下分子从它们的组成元素形成时所释放的能量的表来计算。使用得不太多的一种方法是利用表 4 中列出的键能。作为一个简单的例子,考虑氢的燃烧。写出化学变化方程为



根据表 4,这意味着 $103 + (1/2) \times 117 = 2 \times 109 - Q_{\text{H}_2}$, 式中已经使用了反应中添加的能量。出现负号是由于燃烧热是正的,如果产物的总键能超过反应物的总键能的话。气体氢 H_2 与气体氧 O_2 燃烧而形成气体 H_2O 时所产生的热为 $Q_{\text{H}_2} = 56.5 \text{ kcal/mole}$, 这一结果与正确值的偏差在 5% 以内。为了求燃烧生成液体 H_2O 时所产生的 Q_{H_2} , 必须在上述结果中加上蒸发潜热 L 。这里得到的精确度优于平均值;因而如果有可用的表,那就以利用表来求 Q 为好。

3.6 火焰温度

火焰的温度超过了周围温度,因为燃烧所释放的热使得燃烧产物的温度升高。温度升高

表 4 平均键能 (kcal/mole)

键	能量	键	能量
C—C	85	N≡N	225
C=C	143	H—H	103
C≡C	198	O—H	109
C—H	98	O—N	150
C—O	86	N—H	88
C=O	173	S—S	50
C—N	81	Cl—Cl	57
C≡N	210	Br—Br	46
C—Cl	78	I—I	36
C—Br	67	F—F	36
C—I	64	H—Cl	103
C—F	102	H—Br	88
C—S	64	H—I	72
O—O	33	H—F	135
O=O	117	H—P	76
N—N	60	H—S	81

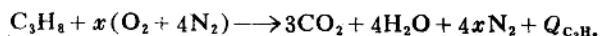
的程度取决于燃烧产物的热容量 c_p 。已有 c_p 的表可以使用^[14]。实际上, c_p 是随温度的不同而变化的, 但作为一次近似, 可把它取作常数。对于气体, c_p 一般介于 0.2—0.5 cal/gK 之间; 在很粗略的近似中, 对所有气体可取 c_p 为 0.3 cal/gK。对于液体水, $c_p \approx 1$ cal/gK; 对大多数其他液体和可燃固体, 一般取 c_p 为 0.3—0.7 cal/gK 之间。

根据克分子燃烧热 Q , 每单位燃烧产物的质量所释放的热, 可以由 Q/W 计算而得。式中 W 是 1 克分子燃料发生化学变化时, 方程右边物质的分子量的总和, 即消耗每克分子燃料时所有燃烧产物的化学计量质量。于是火焰温度 T_f 可由绝热能量平衡式 $Q/W = c_p(T_f - T_i)$ 得到, 式中 T_i 是初始温度, 一般是室温, 大约为 300K。因此

$$T_f = T_i + Q/(Mc_p) \quad (3)$$

通过适当修改 Q 可以把各种相变时的修正量包括到上式中去。

作为例子, 考虑丙烷在空气中的燃烧



在 $x=5$ 时的化学平衡。由表 3, 因为丙烷的分子量为 44 g/mole, 所以 $Q_{\text{C}_3\text{H}_8} = 11960 \times 44 = 526000$ cal/mole, $W = 3 \times 44 + 4 \times 18 + 20 \times 28 = 764$ g/mole。因此, $c_p = 0.3$ g/mole K。由方程(3)得出 $T_f = 300 + 690 \div 0.3 = 2600$ K, 这比 300K 大得太多了。这种方法通常过高估算了 T_f , 因为它忽略了反应产物离解的影响。离解发生在大约 2000K 以上, 它包括例如 $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + (1/2)\text{O}_2$ 。有一些迭代方法和计算机程序可用来计算包括离解的 T_f (例如参见文献[18])。由文献[18]得到的绝热火焰温度列于表 5。从表中可看出, 在 2300K 范围内的温度一般是在空气中的燃烧。这些温度在计算火灾中的传热是很重要的。这里概述的计算 T_f 的方法, 对于迅速获得粗略的估算值是有用的。

表 5 初始温度为298K的各种化学计量混合物的近似火焰温度

燃 料	氧 化 剂	压 力 (atm)	T_f (K)
乙 炔	空气	1	2800*
乙 炔	氧	1	3410*
一氧化碳	空气	1	2400
一氧化碳	氧	1	3220
庚 烷	空气	1	2290
庚 烷	氧	1	3100
氢	空气	1	2400
氢	氧	1	3080
甲 烷	空气	1	2210
甲 烷	空气	20	2270
甲 烷	氧	1	3030
甲 烷	氧	20	3460

* 最高温度发生在富燃料状态下而不是化学计量状态下。

4. 热解的化学动力学

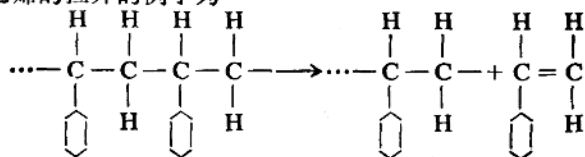
在火灾中,除了燃烧反应外,其他某些化学变化可能是重要的。它们包括在火焰中生成烟和有毒产物,以及固体燃料转化成气体可燃物。这些反应中许多是热解过程。例如,烟可以通过富燃料区中气相燃料的一系列热解反应而产生,碳质残渣可以由较重液体燃料的液相热解而形成。这里着重注意固体燃料热解而产生气体反应物。

4.1 聚合物热解的链锁反应

聚合物热解的化学情况很复杂,并且随聚合物的不同而大不相同。为了获得对这些情况的了解,必须作简化的描述。对许多聚合物热解过程(以及对燃烧反应本身的动力学)的一个有用的简化,是链锁反应的想法。链锁反应具有活泼的中间物质即链锁载体,它们的存在使反应进行得比其他情况下快速得多。链锁载体是在链的发生阶段形成的,它们使反应在链的输送阶段即增长阶段进行,并在终止阶段消耗掉。

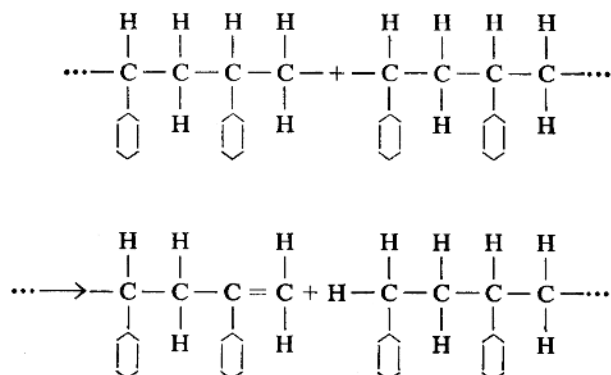
对于聚合物的热解,有许多类型的发生阶段。在发生阶段末,在聚合物链的末端的单体分裂开,在链的末端留下一个根(具有不饱和化学键的一种物质)。在随机裂开的开始,热起伏使沿聚合物链上随机点处的聚合物遭受破坏,在裂开的每一边产生一些根。在弱键的开始,聚合物在优先高应变斑点处从内部遭受破坏,再一次留下键端的根。

也有许多类型的增长阶段。较容易了解的是拉开型,其中形成单一的单体单位并在链的根端被移去。聚苯乙烯的拉开的例子为



增长阶段不同于拉开,它可以是分子内的传输阶段,即比单体更高的单位例如二聚物或三聚物从根端的移去。分子间的传输,链间的增长过程,也都是可能的。例如,一条活泼链的端部的根可能使另一稳定的聚合物在中部某处破裂,形成新的稳定聚合物,它的一半是已经起化学反应的链,其余的一半则是活泼的链。

在可能的终止阶段中,是两条活泼的链的端部的根直接化合,形成单一的稳定聚合物。另一类型的终止阶段是歧化(disproportionation),其中两个活泼的根由于在链的端部的交换而互相减活。对于聚苯乙烯,歧化的例子可能是



对于特定的聚合物,有关热解机理的思路是从许多不同的实验观察获得的^[15]。这种测量结果之一是聚合物在真空中加热时发现单体组成的挥发性产物的百分比。这种类型的一些数据列于表 6^[15]。如果产生的是低单体,则拉开是不大可能的,而产生的高单体很稠时,则发生拉开。

4.2 简化的动力学表达式

聚合物热解的速率可以用 dM/dt 的表达式来描述。 dM/dt 为均匀系统中凝聚相的质量 M 的时间变化率。对于链锁反应,这些表达式可能很复杂。在有些条件下可以得到有用的简化近似式。例如,对于具有动力学链长(或拉链长(zip length),即发生在终止前的增长阶段的数目)跟聚合度差不多大小的拉开过程,每一次链的发生都有效地引起整个链的拉开。于是,质量损失速率受链的发生速率的控制,而

$$dM/dt = -kM \quad (4)$$

式中 k 是链的发生的反应比速常数(specific reaction-rate constant)。这个一阶反应速率表达式提供了更复杂情况下的合理的近似,其中 k 变为有效的速率常数,它包含许多不同阶段的影响。

比速常数 k 依温度 T 而定。通常 Arrhenius 表达式给这个依赖关系提供了较好的近似。因此,

$$k = B \exp[-E_a/(RT)] \quad (5)$$

式中 B 和 E_a 是常数, E_a 是整体降解(bulk degradation)时的总活化能。表 7 是 E_a 的某些

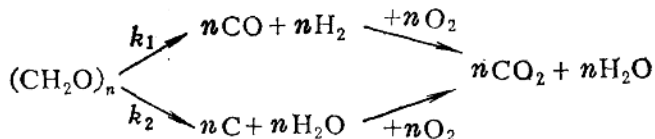
表 6 某些有机聚合物在真空中热解产生的单体

聚 合 物	温度范围 °C	产生的单体挥发物的%
聚甲烷 (Polymethylene)	335—450	0.03
聚乙烯 (Polyethylene)	393—444	0.03
聚丙烯 (Polypropylene)	328—410	0.17
聚甲基丙烯酸酯 (Polymethylacrylate)	292—399	0.7
氢化聚苯乙烯 (Hydrogenated polystyrene)	335—390	1
无规聚氧化丙烯 (Poly(propylene oxide), atactic)	270—550	2.8
等规聚氧化丙烯 (Poly(propylene oxide), isotactic)	295—355	3.6
聚氧化乙烯 (Poly(ethylene oxide))	324—363	3.9
聚异丁烯 (Polyisobutylene)	288—425	18.1
聚氯三氟乙烯 (Polychlorotrifluoroethylene)	347—415	25.8
聚 β 次苯乙烯 (Poly- β -deuterostyrene)	345—384	39.7
聚苯乙烯 (Polystyrene)	366—375	40.6
聚 m 甲基苯乙烯 (Poly- m -methylstyrene)	309—399	44.4
聚 α 次苯乙烯 (Poly- α -deuterostyrene)	334—387	68.4
聚 α, β, β 三氟苯乙烯 (Poly- α, β, β -trifluorostyrene)	333—382	72.0
聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly(methyl methacrylate))	246—354	91.4
聚四氟乙烯 (Polytetrafluoroethylene)	504—517	96.6
聚 α 甲基苯乙烯 (Poly- α -methylstyrene)	259—349	100
聚氧化甲烷 (Polyoxymethylene)	<200	100

测量值,也取自文献[15]。对于 k 的表达式,我们对更复杂的机理进行了大量的研究^[19]。常常可以证明,对于定常态热解,2.4节方程(2)中的 E_s 等于 $E_s/2$ 。

4.3 热解的竞争

某些材料例如木头和纸张呈现出燃烧的两种形态:有焰燃烧和无焰燃烧。这两种燃烧形态的发生,可以认为是燃料的两种竞争热解机理的存在所致。这种竞争可以最简单地用碳水化合物化合物的热解来说明。碳水化合物化合物的化学式为 $(CH_2O)_n$ 。式中 $n=6$ 时为葡萄糖。两条可能的途径是



初始阶段时,上面那条途径的比速常数是 k_1 ,下面那条途径的比速常数是 k_2 。最后两个箭头表示氧化,就是跟 O_2 结合而产生燃烧产物。

虽然燃烧的最后产物是一样的,但不同的中间产物可以引起不同的燃烧机理。 CO 和 H_2 这些物质是气体燃料,因而可以从固体中逸出而助长有焰燃烧。相反,在下面那条途径(脱水)中, H_2O 是不能燃烧的,而 C 是固体。因而下面那条途径不能释放可燃气体,却经过表面燃烧(固体燃料的一种无焰燃烧过程)而生成 C 。纸烟的燃烧过程类似于下面那条途径,火柴的燃