

Министерство образования и науки РФ  
Филиал ФГБОУ ВО «Майкопский государственный технологический  
университет» в пос. Яблоновском  
(Филиал ФГБОУ ВО «МГТУ» в пос. Яблоновском)

*Кафедра инженерных дисциплин и таможенного дела*

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗВИТИЯ И ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ**

Методические указания по выполнению практических и контрольных работ  
для студентов всех форм обучения специальности 20.05.01 – Пожарная  
безопасность

пос. Яблоновский  
2016

Составитель: старший преподаватель Хрисониди В.А.

**УДК 544+614**

**ББК 38.96**

**Физико-химические основы развития и тушения пожаров.** Методические указания по выполнению практических и контрольных работ для студентов всех форм обучения специальности 20.05.02 – Пожарная безопасность: Сост. старший преподаватель В.А. Хрисониди; Филиал ФГБОУ ВО «МГТУ» в поселке Яблоновском. Кафедра инженерных дисциплин и таможенного дела. – пос. Яблоновский : Кафедра ИДиТД, 2016. – 123 с.

В методических указаниях представлены задачи по основным разделам дисциплины «Физико-химические основы развития и тушения пожаров». Каждый раздел снабжен контрольными вопросами для самопроверки, позволяющие студенту проверить свои знания в области возникновения, развития пожара и его тушения. Для решения контрольных задач в методических указаниях приведены необходимые справочные материалы.

Рецензенты: д-р хим. наук, профессор кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» Н.Н. Буков;  
заместитель начальника ФГКУ «1 ОФПС по Республике Адыгея», полковник внутренней службы А.Х. Хунов.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>1. Теплообмен</b> .....	6
Теплопроводность .....	6
Конвективный теплоперенос .....	8
Теплоперенос излучением .....	8
Примеры расчета .....	12
Задачи для самостоятельного решения .....	15
Вопросы для самоконтроля .....	19
<b>2. Химическая термодинамика процессов горения</b> .....	20
Общие положения .....	20
Расчет стандартных мольных энтальпии, энтропии, энергии Гиббса при температуре 298 К .....	25
Расчет стандартных мольных изменений свойств системы в ходе химического превращения при любой температуре .....	27
Расчет стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции .....	29
Расчет температурной зависимости стандартной мольной энтальпии реакции .....	31
Расчет температурной зависимости стандартной мольной энтропии реакции .....	32
Расчет температурной зависимости стандартной мольной энергии Гиббса реакции .....	33
Расчет константы равновесия гомогенной газовой реакции горения ...	34
Задачи для самостоятельного решения .....	35
Вопросы для самоконтроля .....	38
<b>3. Химическая кинетика</b> .....	39
Общие положения .....	39
Закон действующих масс .....	40
Уравнение Аррениуса. Правило Вант-Гоффа .....	43
Примеры расчета .....	44
Задачи для самостоятельного решения .....	48
Вопросы для самоконтроля .....	53
<b>4. Расчет площади пожара в условиях неограниченного газообмена</b> ...	55
Общие положения .....	55
Примеры расчета .....	58
Задачи для самостоятельного решения .....	66
Вопросы для самоконтроля .....	74
<b>5. Определение интенсивности подачи огнетушащих средств</b> .....	75
Общие положения .....	75
Расчет интенсивности подачи воды, требуемой для прекращения горения .....	79
Расчет расхода воды, требуемого для прекращения горения газового фонтана .....	81

Определение критической и оптимальной интенсивности подачи раствора пенообразователя . . . . .	83
Расчет минимальной флегматизирующей концентрации и минимального взрывоопасного содержания кислорода . . . . .	84
Примеры расчета . . . . .	86
Задачи для самостоятельного решения . . . . .	95
Вопросы для самоконтроля . . . . .	102

Химический состав древесины . . . . .	157
Химическая огнезащита древесины. . . . .	158
Определение огнезащитных свойств древесины по методу «керамическая труба». . . . .	160
Экспериментальная часть. . . . .	162
Требования к оформлению отчета . . . . .	163
Контрольные вопросы . . . . .	163
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК. . . . .</b>	<b>164</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ . . . . .</b>	<b>166</b>
Приложение 1 . . . . .	166
Приложение 2 . . . . .	184

# І. ЗАДАЧИ

## І.1. ТЕПЛООБМЕН

Изучение теплообмена помогает выяснить закономерности переноса теплоты в телах и между телами и использовать их для решения задач пожарной безопасности.

Выделяют три вида переноса теплоты: конвекцию, излучение и теплопроводность.

*Теплопроводность* — это процесс передачи тепла от одной части тела к другой или от одного тела к другому, непосредственно находящегося в соприкосновении с ним, за счет хаотического теплового движения молекул и атомов. Процесс переноса тепла теплопроводностью происходит между непосредственно соприкасающимися телами или частицами тел различной температуры. Преобладает при низких значениях температуры. Определяет интенсивность тепловых потоков в твердых материалах.

*Конвекция* — это перенос тепла в неравномерно нагретой жидкой, газообразной или сыпучей среде потоками вещества за счет движения среды и ее теплопроводных свойств. Конвекция бывает естественная (за счет силы Архимеда) и вынужденная (при работе вентиляции или других устройств). Конвективный теплообмен зависит от физических свойств среды, скорости и характера ее движения и имеет место на всех стадиях пожара, но особенно важную роль он играет в его начале, когда уровень теплового излучения еще невысок.

*Излучение* — перенос тепла посредством электромагнитных волн видимого и инфракрасного спектра (0,4—1000 мкм). В отличие от теплопроводности и конвекции, лучистый теплообмен не требует наличия промежуточной среды между источником и приемником тепла. Он становится господствующим видом теплопереноса при высоких значениях температуры, а также, если диаметр очага пожара превышает 0,3 м, и определяет развитие и распространение пожара в помещениях.

### ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Перенос тепла может происходить только в том случае, если между телами или в различных точках тела значение температуры неодинаково, т. е. когда в пространстве или теле возникает градиент (разность) температур. Количество теплоты, передаваемое за единицу времени, называется *тепловым потоком* и обозначается буквой  $q$ , единица измерения — ватт (Вт) или (Дж/с).

Основной закон теплопроводности установил Фурье. Закон Фурье гласит: тепловой поток  $q$  прямо пропорционален коэффициенту теплопроводности тела, градиенту температур и площади поверхности, через которую проходит тепло

$$q = -\lambda \cdot \frac{dT}{dx} \cdot S, \quad (I.1)$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);

$\frac{dT}{dx}$  — градиент температуры, К/м;

$S$  — площадь поверхности, через которую передается тепло, м<sup>2</sup>.

Знак «минус» означает, что тепловой поток направлен в сторону более низкой температуры.

Значение коэффициента теплопроводности определяет количество теплоты, проходящей через единицу поверхности в единицу времени, при условии, что температурный градиент равен единице. Коэффициент теплопроводности является физическим параметром веществ и материалов и характеризует их способность проводить тепло. Значения коэффициента теплопроводности зависят от вида вещества, температуры, влажности тел и приведены в табл. П.1.1. Лучшими проводниками теплоты являются металлы, у которых  $\lambda$  изменяется от 3 до 418 Вт/(м·град). Коэффициенты теплопроводности чистых металлов, за исключением алюминия, с возрастанием температуры убывают. Теплоту в металлах переносят главным образом электроны. Самым теплопроводным металлом является чистое серебро ( $\lambda = 418$  Вт/(м·град)). Коэффициенты теплопроводности теплоизоляционных и строительных материалов, имеющих пористую структуру, при повышении температуры возрастают по линейному закону и изменяются в пределах 0,02—3,0 Вт/(м·град).

Большое влияние на коэффициент теплопроводности оказывает влажность вещества. опыты показывают, что с увеличением влажности материала коэффициент теплопроводности значительно возрастает.

Для установившегося (стационарного) режима горения количество тепла  $Q$ , прошедшего через поверхность  $S$ , составляет

$$Q = \lambda S \tau \frac{\Delta T}{\Delta x}, \quad (I.2)$$

где  $\tau$  — время передачи тепла, с;

$\Delta x$  — толщина слоя, через который передается тепло, м.

Для оценки времени прогрева внешней поверхности стены  $\tau$  используется формула

$$\tau = \frac{\Delta x}{16\alpha}, \quad (I.3)$$

где  $\alpha$  — температуропроводность материала, определяемая из соотношения  $\alpha = \frac{\lambda}{C_p \rho}$ , м<sup>2</sup>/с.

Здесь  $C_p$  — изобарная теплоемкость вещества, Дж/(кг·К);  
 $\rho$  — плотность вещества, кг/м<sup>3</sup>.

## КОНВЕКТИВНЫЙ ТЕПЛОПЕРЕНОС

Процессы конвективного теплообмена характерны для некоторых явлений природы (перемещение нагретых и холодных масс воздуха), техники (отопление, вентиляция, различного рода теплообменники), и их изучение весьма важно для практики пожарного дела. Любой пожар (как внутренний, так и открытый) обязательно сопровождается конвективным переносом теплоты. Конвекция служит причиной распространения пожара по пустотам в зданиях, по вентиляционным каналам и воздуховодам.

На практике для оценки конвективного теплового потока пользуются формулой Ньютона

$$q_k = \alpha_k \cdot S \cdot \Delta T, \quad (I.4)$$

где  $q_k$  — конвективный тепловой поток, Вт;

$\alpha_k$  — коэффициент теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup>·К).

В отличие от коэффициента теплопроводности  $\lambda$ ,  $\alpha_k$  не является постоянной справочной величиной, а зависит от геометрии и ориентации поверхности, плотности и вязкости газа, скорости и характера его потока и определяется из экспериментальных данных.

При естественной конвекции коэффициент теплопередачи  $\alpha_k = 5—50$  Вт/(м<sup>2</sup>·К), а при вынужденной  $\alpha_k = 100—250$  Вт/(м<sup>2</sup>·К).

Силу Архимеда  $F$  при естественной конвекции можно оценить по формуле

$$F = Vg(\rho_{\text{возд}} - \rho_{\text{газа}}), \quad (I.5)$$

где  $\rho_{\text{возд}}$  — плотность окружающего воздуха, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_{\text{газа}}$  — плотность нагретого газа, кг/м<sup>3</sup>.

## ТЕПЛОПЕРЕНОС ИЗЛУЧЕНИЕМ

Высокие температуры характерны очагу пожара. В этом случае большое значение приобретает теплообмен излучением. Уже при температурах выше 800 °С теплообмен между телами происходит практически лишь за счет излучения, так как доля конвективного тепла при этом незначительна.

Излучение тепла высокотемпературными поверхностями различных установок и оборудования, а также пламенем и продуктами сгорания в усло-



виях пожара может вызвать воспламенение рядом находящихся горючих материалов и конструкций. Лучистая энергия, кроме того, значительно затрудняет действия пожарных подразделений. Излучение представляет процесс превращения тепла в энергию электромагнитных волн, которые распространяются со скоростью 300 000 км/с (в вакууме).

Тепловое излучение свойственно любым телам (твердым, жидким, газообразным), значение температуры которых превышает 0 К. Однако если спектр излучения большинства твердых и жидких тел непрерывен, то для газов характерен избирательный (или селективный) спектр излучения. Свойством поглощаться телами и превращаться в тепловую энергию обладают световые и инфракрасные лучи, имеющие длину волны соответственно 0,4—0,78 и 0,78—1000 мкм (см. приведенные данные).

#### Длина волны некоторых видов излучения

Излучение	Длина волны, м
Космическое .....	$0,05 \cdot 10^{-12}$
$\gamma$ -излучение .....	$(0,5—1) \cdot 10^{-12}$
Рентгеновское .....	$(1000—20) \cdot 10^{-9}$
Ультрафиолетовое .....	$(20—400) \cdot 10^{-9}$
Видимос (световое) .....	$(400—780) \cdot 10^{-9}$
Инфракрасное (тепловое) .....	$(780—1000) \cdot 10^{-9}$
Радиоизлучение .....	От $0,2 \cdot 10^{-3}$ до нескольких километров

Для специалистов пожарной охраны представляют интерес следующие виды излучения: ультрафиолетовое, видимое (световое), инфракрасное (тепловое). Световое (видимое) и инфракрасное (тепловое) излучение длиной волны 0,4—40 мкм в наибольшей степени способны нагревать облучаемые тела, что представляет большую опасность в условиях пожара. Нагретое тело отдает свое тепло в виде испускаемых в окружающую среду лучей (превращение тепловой энергии в энергию электромагнитных волн). При лучистом теплообмене часть лучистой энергии, падающей на тело, отражается им в окружающую среду или проходит сквозь тело.

Баланс лучистого теплообмена можно записать следующим образом

$$Q_R + Q_A + Q_D = Q, \quad (I.6)$$

где  $Q$  — количество лучистой энергии, падающей на тело;

$Q_R$ ,  $Q_A$ ,  $Q_D$  — количество поглощенной, отраженной и прошедшей через тело энергии соответственно.

Если тело полностью поглощает падающую на него лучистую энергию, то оно называется *абсолютно черным*. В природе такие тела отсутствуют.

Зависимость между излучательной способностью и температурой излучающего абсолютно черного тела устанавливает закон Стефана—Больцмана

$$Q = \varepsilon \sigma T^4 S \frac{\cos \varphi}{\pi R^2}, \quad (I.7)$$

где  $\varepsilon$  — степень черноты поверхности тела (или пламени), определяемая относительно абсолютно черного тела (см. ниже);

$\sigma$  — постоянная Стефана—Больцмана,  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>);

$T$  — значение температуры излучающего тела, К;

$\varphi$  — угол падения тепловых лучей;

$R$  — расстояние до точки наблюдения.

#### Степень черноты некоторых пламен

Пламя	Степень черноты пламени, $\varepsilon$
Несветящийся газовый фонтан . . . . .	0,3
Несветящийся газовый фонтан и пламя антрацита при словном сжигании . . . . .	0,4
Светящееся:	
антрацитовый пыли . . . . .	0,45
мазута . . . . .	0,85
бензина . . . . .	0,96—0,99
Каменных углей, бурых углей, древесины и торфа . . . . .	0,7

Для уменьшения количества энергии, излучаемой в направлении различных тел, на пути лучистого потока располагают какое-либо тело, отражающее или поглощающее тепловые лучи. Тела, обладающие такими свойствами, принято называть *тепловыми экранами*. В качестве экранов для целей противопожарной защиты широко используют различного рода преграды (стены, перегородки и перекрытия из негорючих материалов, водяные завесы) и огнезащитные облицовки (асбест, мокрую штукатурку, кирпич и др.).

В зависимости от рода материала и состояния его поверхности экраны бывают: поглощающими (асбест, кирпич, штукатурка, водяные и паровые завесы) и отражающими (полированные металлы, металлизированные ткани). Особенно важно применять различного рода экраны для защиты от излучения личного состава пожарных подразделений, так как тепловое излучение вообще, а высокотемпературное в особенности, оказывает вредное физиологическое воздействие на организм человека. В условиях пожара необходимо принимать меры для того, чтобы плотность облучения личного состава, не имеющего средств защиты от излучения при длительной работе, не превышала 1,0—1,6 кВт/м<sup>2</sup>. Значение температуры тела человека в условиях пожара не должна превышать 39—40 °С, так как уже при 39,5 °С возникает опасность теплового удара. Наиболее эффективно защищают людей на пожаре тонкораспыленные водяные завесы и специ-

альные костюмы из металлизированных тканей, которые выполняют роль отражающих экранов.

Выделяющаяся при горении на пожаре теплота передается окружающим телам в основном излучением, поскольку при температуре 1073 К и выше доля конвективной составляющей теплообмена весьма незначительна, и ее в расчет можно не принимать. Пожары внутри зданий характеризуются главным образом излучением нагретых продуктов сгорания, которые быстро заполняют объем помещения и настолько экранируют пламя, что его излучение практически не оказывает влияния на нагрев окружающих тел. Температура пламени некоторых горючих материалов в условиях открытого пожара приведена ниже, а также в табл. П.1.2.

При температуре выше 550 °С нагретые тела начинают светиться. По цвету пламени можно определить температуру пожара. При 700 °С тела имеют темно-красный цвет, при 900 °С — кроваво-красный, при 1100 °С — светло-желтый и при 1400 °С — белый цвет.

**Значение температуры пламени некоторых горючих материалов в условиях открытого пожара**

Горючий материал	Значение температуры пламени, °С
Бензин в резервуарах . . . . .	1473
Древесина . . . . .	1047—1147
Древесина в штабелях пиломатериалов . . . . .	1127—1317
Дизельное топливо и нефть в резервуарах . . . . .	1373
Каучук . . . . .	1247
Мазут в резервуарах . . . . .	1273
Газонефтяной фонтан . . . . .	1127—1357
Нефть и нефтепродукты в резервуарах . . . . .	1107—1207
Резинотехнические изделия . . . . .	1473
Торф . . . . .	1027—1067
Этиловый спирт . . . . .	1147—1177
Магний . . . . .	2273
Калий металлический . . . . .	727

Время, необходимое для воспламенения материала, определяется по формуле

$$\tau_{\text{воспл.}} = \frac{A}{(q - q_{\text{кр}})^n}, \quad (I.8)$$

где  $A = 4,36 \cdot 10^3$ ;

$q_{\text{кр}}$  — критический тепловой поток, кВт/м<sup>2</sup>;

$n$  — экспериментальное значение ( $n = 1,61$ ).

Для древесины критический тепловой поток  $q_{\text{кр}} = 10—12$  кВт/м<sup>2</sup>, для обугленной древесины —  $q_{\text{кр}} = 16—20$  кВт/м<sup>2</sup>.

Передача лучистой энергии от пламени горящего здания или сооружения в направлении смежных объектов может вызвать новые очаги пожара или взрывов. Излучение факела представляет опас-

ность для жизни и здоровья людей. Критическое значения теплового потока, при котором человек может работать неограниченное время, составляет 1,6 кВт/м<sup>2</sup>. При тепловом потоке в 4,2 кВт/м<sup>2</sup> время пребывания вблизи очага пожара в боевой одежде, с закрытым щитком лицом не должно превышать 15 мин.

### ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА

1. В результате пожара значение температуры внутренней поверхности стены помещения толщиной 125 мм повысилась до 200 °С. Каково значение теплового потока через стену, если материал стены — кирпич, сталь? Оцените время прогрева и выравнивания ее температуры. Значение температуры внешней поверхности стены равно 20 °С.

*Решение.*

Для стационарного установившегося режима тепловой поток (Вт/м<sup>2</sup>), передаваемый за счет теплопроводности через слой вещества толщиной  $\Delta x$  площадью сечения  $S$ , может быть рассчитан по формуле

$$q = \lambda S \Delta T / \Delta x,$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности, имеет размерность Вт/(м·К), зависит от вида материала и от температуры, является справочной величиной;

$\Delta T$  — температурный напор, или разность температур между граничными плоскостями слоя.

По справочным данным коэффициент теплопроводности кирпича  $\lambda_{\text{кирп.}} = 0,69$  Вт/(м·К), стали  $\lambda_{\text{стали}} = 45,8$  Вт/(м·К).

Определяем поток тепла, обусловленный теплопроводностью через 1 м<sup>2</sup> кирпича и стали

$$q_{\text{кирп.}} = [0,69 \cdot (473 - 293) \cdot 1] / 0,125 = 993,6 \text{ Вт (Дж/с);}$$

$$q_{\text{сталь}} = [45,8 \cdot (473 - 293) \cdot 1] / 0,125 = 65\,952 \text{ Вт (Дж/с).}$$

$$n = \frac{q_{\text{стали}}}{q_{\text{кирп.}}} = \frac{65\,952}{993,6} = 66,4,$$

т. е. через сталь поток тепла выше в 66,4 раза, чем через кирпич.

Для оценки времени прогрева внешней поверхности стены до 200 °С, значение температуры которой было 20 °С, используется формула

$$\tau = \frac{\Delta x}{16\alpha},$$

где  $\Delta x$  — толщина стены;

$\alpha$  — температуропроводность материала.

$$\alpha_{\text{стали}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}; \quad \alpha_{\text{кирп.}} = 5,2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}.$$

$$\tau_{\text{стали}} = \frac{(0,125)^2}{16 \cdot 1,26 \cdot 10^{-5}} = 78 \text{ с};$$

$$\tau_{\text{кирп.}} = \frac{(0,125)^2}{16 \cdot 5,22 \cdot 10^{-7}} = 1871 \text{ с} \approx 31 \text{ мин.}$$

*Ответ:* значение теплового потока через стальную стену 65 952 Вт, а через кирпичную стену — 993,6 Вт. При этом время прогрева стены из стали составило 78 с, а время прогрева кирпичной стены — 1871 с, или около 31 мин.

2. Определить количество теплоты, сообщенной конвекцией от пламени спички в течение 10 с деревянному стержню площадью сечения  $S = 1 \text{ см}^2 = 10^{-4} \text{ м}^2$ . Температура пламени — 600 °С, поверхности стержня — 20 °С. Коэффициент теплопередачи для ламинарного пламени спички  $\alpha_k = 30 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ .

*Решение.*

Количественно процесс конвективного теплопереноса (потока тепла, т. е. количество энергии в единицу времени) описывается эмпирическим соотношением (I.4).

Исходя из этого уравнения, количество теплоты, сообщаемое пламенем спички, будет следующим:

$$Q_k = q_k \cdot \tau = \alpha_k \Delta T S \tau,$$

$$Q_k = 30 \cdot 10^{-4} (873 - 293) \cdot 10 = 17,4 \text{ Дж.}$$

Это соответствует тепловому потоку

$$q_k = 17,4 \text{ Дж} : 10 \text{ с} = 1,74 \text{ Дж/с.}$$

В пересчете на 1 м<sup>2</sup> деревянного стержня тепловой поток составит 1,74 Вт/10<sup>-4</sup> м<sup>2</sup> = 17,4 кВт/м<sup>2</sup>.

*Ответ:* количество теплоты, сообщенное от спички деревянному стержню площадью 10<sup>-4</sup> м<sup>2</sup>, составит 1,74 Вт.

Отметим, что для древесины возгорание наступает при тепловом потоке  $q_k$ , равном 10—12 кВт/м<sup>2</sup>. Отсюда рассчитываем, что деревянный стержень площадью 1 см<sup>2</sup> воспламенится за  $\frac{12,0}{1,74} \approx 7 \text{ с}$ . Критические значения теплового потока и температуры возгорания от пламени некоторых других твердых горючих материалов приведены в табл. П.1.4.

3. Какова величина теплового потока, передаваемого излучением от нагретой поверхности площадью 2 м<sup>2</sup> при температуре 100 °С и 1200 °С на расстоянии 1 м; 7 м? Степень черноты поверхности  $\epsilon = 0,9$ , значение температуры окружающей среды 20 °С.

*Решение.*

Согласно эмпирическому уравнению Стефана—Больцмана суммарная энергия, излучаемая телом, пропорциональна  $T^4$ , где  $T$  — значение температуры в градусах К. Отсюда количество теплового потока, передаваемого излучением перпендикулярно поверхности источника, определяется из выражения

$$q_n = \varepsilon \sigma T^4 S.$$

Для оценки теплового потока на каком-либо расстоянии  $R$  необходимо также учитывать угол падения тепловых лучей  $\varphi$  (в данном случае  $\varphi = 0^\circ$ ):

$$q = \frac{\varepsilon \sigma S (T^4 - T_0^4) \cos \varphi}{\pi R^2}.$$

$$q_{100,0 \text{ м}} = \frac{0,9 \cdot 5,67 \cdot 10^{-8} \cdot 2 \cdot (373^4 - 293^4) \cdot 1}{3,14 \cdot 1^2} = 389,6 \text{ Вт/м}^2;$$

$$q_{100,7 \text{ м}} = \frac{0,9 \cdot 5,67 \cdot 10^{-8} \cdot 2 \cdot (373^4 - 293^4) \cdot 1}{3,14 \cdot 7^2} = 7,6 \text{ Вт/м}^2;$$

$$q_{1200,0 \text{ м}} = \frac{0,9 \cdot 5,67 \cdot 10^{-8} \cdot 2 \cdot (1473^4 - 293^4) \cdot 1}{3,14 \cdot 1^2} = 152,7 \text{ Вт/м}^2;$$

$$q_{1200,7 \text{ м}} = \frac{0,9 \cdot 5,67 \cdot 10^{-8} \cdot 2 \cdot (1473^4 - 293^4) \cdot 1}{3,14 \cdot 7^2} = 3,1 \text{ Вт/м}^2.$$

*Ответ:* величина теплового потока, передаваемого излучением от нагретой поверхности на расстоянии 1 м, составляет 389,6 Вт/м<sup>2</sup> при 100 °С и 152,7 кВт/м<sup>2</sup> при 1200 °С, а на расстоянии 7 м величина теплового потока будет равна 7,6 Вт/м<sup>2</sup> при 100 °С и 3,1 кВт/м<sup>2</sup> при 1200 °С.

4. В процессе развития пожара в помещении среднеобъемная значе- ние температуры через 5 мин составила 100 °С, а через 20 мин — 700 °С. Как изменится доля радиационной составляющей теплопереноса к холодной стенке помещения (20 °С)? Принять коэф- фициент теплопередачи конвекцией равным 10 Вт/м<sup>2</sup>. Степень черноты пламени 0,8.

*Решение.*

Согласно уравнению Стефана—Больцмана  $q_n = \varepsilon \sigma T^4 S$ .

Количественно процесс конвективного теплопереноса описывает- ся уравнением Ньютона  $q_k = \alpha_k \Delta T S$ .

Площадь, на которую воздействует тепловой поток, принимаем равной 1 м<sup>2</sup>.

При  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$   $q_k = 10 \cdot (100 - 20) = 800\text{ Вт/м}^2$ ;

$$q_{\text{л}} = 0,8 \cdot 5,67 \cdot 10^{-8} \cdot (373^4 - 293^4) = 543,7\text{ Вт/м}^2$$

$$q_{\Sigma} = q_k + q_{\text{л}} = 800 + 543,7 = 1343,7\text{ Вт/м}^2$$

доля излучения составляет  $543,7 : 1343,7 = 0,405$  (40,5 %).

При  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$   $q_k = 10 \cdot (700 - 20) = 6800\text{ Вт/м}^2$ ;

$$q_{\text{л}} = 0,8 \cdot 5,67 \cdot 10^{-8} \cdot (973^4 - 293^4) = 40\,322\text{ Вт/м}^2$$

$$q_{\Sigma} = q_k + q_{\text{л}} = 6800 + 40\,322 = 47\,122\text{ Вт/м}^2$$

доля излучения составляет  $40\,322 : 47\,122 = 0,856$  (85,6 %).

Таким образом, доля радиационной составляющей увеличится в 2,11 раз.

*Ответ:* в процессе развития пожара и увеличения температуры от  $10$  до  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  доля радиационной составляющей увеличится в 2,11 раз.

### **ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ**

1. В результате внутреннего пожара значение температуры внутренней поверхности стены помещения толщиной  $200\text{ мм}$  повысилось до  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Каково значение теплового потока через стену, если материал стены — кирпич, сталь? Коэффициент теплопроводности кирпича —  $\lambda_{\text{кирп.}} = 0,69\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ , стали —  $\lambda_{\text{стали}} = 45,8\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ .

2. В результате внутреннего пожара значение температуры внутренней поверхности стены помещения толщиной  $100\text{ мм}$  повысилось до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Каково значение теплового потока через стену, если материал стены — красный кирпич?

3. Рассчитать, на сколько градусов нагреется внутренняя поверхность стены помещения из силикатного кирпича толщиной  $380\text{ мм}$  в результате внутреннего пожара, если коэффициент теплопроводности материала  $0,736\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ , а начальное значение температуры в помещении  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Значение теплового потока через стену составляет  $850\text{ Вт}$ .

4. Рассчитать, на сколько градусов повысится значение температуры внешней стороны стены из огнеупорного кирпича толщиной  $150\text{ мм}$  в результате внутреннего пожара, если значение теплового потока через стену составило  $900\text{ Вт}$ .

5. Определить количество теплоты, сообщенной конвекцией от пламени спички в течение  $30\text{ с}$  деревянному стержню площадью сечения  $S = 1\text{ см}^2 = 10^{-4}\text{ м}^2$ . Значение температуры пламени  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , значение температуры поверхности стержня —  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Коэффициент теплопередачи для ламинарного пламени спички  $\alpha_k = 30\text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ .

6. Определить количество теплоты, которая передается конвекцией в течение 2 мин от пламени бензина температурой  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  деревянному сооружению размерами  $3\times 5\text{ м}$ , если значение температуры его поверхности  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а коэффициент теплопередачи для пламени бензина  $32,5\text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ .

7. Определить значение температуры на наружной поверхности печи, если стенки ее выполнены из шамотного кирпича толщиной  $130\text{ мм}$ , а значение температуры на внутренней поверхности —  $940\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Плотность теплового потока  $4750\text{ Вт}/\text{м}^2$ , коэффициент теплопроводности  $1,12\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ . Возможно ли самовоспламенение промасленной ветоши, сложенной возле стенки печи, если значение температуры ее самовоспламенения не менее  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ?

8. Определить необходимую толщину стенок печи, выполненной из огнеупорного кирпича, чтобы значение температуры на ее наружной поверхности не превышало допустимое значение в  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , если максимальное значение температуры внутренней поверхности при работе печи достигает  $1030\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Плотность теплового потока  $1100\text{ Вт}/\text{м}^2$ .

9. Рассчитать необходимую толщину слоя противопожарной изоляции печи, если она выполняется из каменноугольного шлака, коэффициент теплопроводности которого  $0,287\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ . Значение температуры обогреваемой поверхности  $765\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а наружной поверхности —  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Плотность теплового потока  $1000\text{ Вт}/\text{м}^2$ .

10. Определить необходимую толщину слоя противопожарной изоляции печи, если она выполняется из молотого диатомита, коэффициент теплопроводности которого  $0,845\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ . Значение температуры обогреваемой поверхности  $835\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а наружной поверхности не должно превышать  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Плотность теплового потока  $1100\text{ Вт}/\text{м}^2$ .

11. Определить коэффициент теплопередачи ламинарного пламени стеариновой свечи, значение температуры пламени которой  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , деревянному стержню площадью сечения  $S = 10\text{ см}^2$ , если известно, что количество теплоты, переданное деревянному стержню, составило  $500\text{ кДж}$ , исходная значение температуры стержня  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

12. Определить коэффициент теплопередачи ламинарного пламени лабораторной горелки, значение температуры пламени которой  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , пластиковому покрытию площадью  $0,5\text{ м}^2$ . Количество теплоты, переданное покрытию, составило  $950\text{ кДж}$ , а его начальное значение температуры  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

13. Стенка парового котла теплопроизводительностью  $3,5\cdot 10^5\text{ Вт}/\text{м}^2$  выполнена из углеродистой стали [ $\lambda_{\text{стали}} = 45,4\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ] толщиной  $30\text{ мм}$ . Значение температуры стенки со стороны пара равно  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Определить температуру поверхности стали со стороны топки. Как изменится значение температуры стали со стороны топки, если стенка котла покрыта слоем известковой накипи толщиной  $2\text{ мм}$  [ $\lambda_{\text{ст.нак}} = 37\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ]? Оценить вероятность разрыва стенки котла и его взрыва, если допустимая значение температуры нагрева его поверхности  $350\text{—}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



14. Определить значение температуры на внутренней поверхности вращающегося варочного котла диаметром 1,2 м, общая толщина стенки и слоя теплоизоляции которого 100 мм, если значение температуры на его наружной поверхности 160 °С, коэффициент теплопроводности 0,1 Вт/(м·К), тепловые потери 600 Дж. Допустимо ли применять в таком котле гептанол ( $t_{\text{снп}} = 290$  °С)?

15. Определить необходимую толщину слоя тепловой изоляции из стекловаты с тем, чтобы значение температуры внешней поверхности изолируемого материала не превышало 90 °С, если значение температуры внутренней поверхности стекловаты 310 °С. Коэффициент теплопроводности стекловаты 0,089 Вт/(м·К), тепловой поток через 1 м изоляции составляет 130 Вт.

16. Каково значение лучистого теплового потока на расстоянии 3 м от нагретой до 900 °С поверхности площадью 4 м<sup>2</sup>? Степень черноты поверхности  $\epsilon = 0,9$ , значение температуры окружающей среды 20 °С, константа Стефана—Больцмана  $5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>), угол падения тепловых лучей  $\varphi = 0^\circ$ .

17. Определить значение лучистого теплового потока на расстоянии 7 м от нагретой до 450 °С поверхности резервуара площадью 15 м<sup>2</sup>, если степень черноты поверхности 0,8, значение температуры воздуха 15 °С, а угол падения тепловых лучей 45 °С.

18. На каком расстоянии от пламени мазута (значение температуры пламени 980 °С, степень черноты 0,93), горящего в резервуаре диаметром 6 м, значение лучистого теплового потока составляет 1050 кДж, угол падения тепловых лучей 0°.

19. В процессе развития пожара в помещении среднеобъемное значение температуры через 5 мин составило 300 °С, а через 20 мин — 700 °С. Определить долю радиационной составляющей теплопереноса к холодной стенке помещения температурой 20 °С. Принять коэффициент теплопередачи конвекцией равным 12 Вт/(м<sup>2</sup> · К). Степень черноты пламени 0,85.

20. На каком расстоянии от очага горения бензина находится граница зоны теплового воздействия, позволяющая вести боевую работу при условии защищенности кожных покровов? Площадь поверхности излучения пламени 16 м<sup>2</sup>, значение температуры окружающей среды 20 °С, степень черноты пламени 0,8. Значение температуры пламени бензина 1400 °С. Интенсивность лучистого теплового потока примерно 3500 Вт/м<sup>2</sup>.

21. Какова температура пламени очага пожара площадью 20 м<sup>2</sup>, если на расстоянии 10 м облученность от него составляет 7000 Вт/м<sup>2</sup>. Степень черноты пламени 0,8; значение температуры окружающей среды 25 °С.

22. Определить температуру пламени очага пожара площадью 50 м<sup>2</sup>, если на расстоянии 20 м от него облученность составила

4000 Вт/м<sup>2</sup>. Степень черноты пламени 0,7; значение температуры окружающей среды 15 °С.

23. В процессе развития пожара в помещении среднеобъемная температура через 7 мин составила 320 °С, а через 20 мин — 800 °С. Определить долю конвективной составляющей теплопереноса к холодной стенке помещения при температуре 15 °С. Коэффициент теплопередачи конвекцией принять равным 12 Вт/(м<sup>2</sup> · К). Степень черноты пламени 0,8.

24. Определить количество тепла, передаваемое дымовыми газами за счет конвекции вертикальным ограждающим поверхностям помещения при пожаре. Размеры помещения: ширина  $b = 3$  м, длина  $l = 5$  м, высота  $h = 3,45$  м. Среднее значение температуры дымовых газов 150 °С, значение температуры поверхности ограждающих конструкций 26 °С. Средний коэффициент теплообмена  $\alpha_{\text{ср}} = 5,95$  Вт/(м<sup>2</sup>·град).

25. Определить коэффициент теплообмена между дымовыми газами и поверхностью пола помещения размерами 5×8 м, если значение температуры дымовых газов 138 °С, а значение температуры поверхности пола 18 °С. Интенсивность теплообмена 22,3 кВт/с.

26. В цистерне пожарного автомобиля смонтирован трубопровод для подогрева воды, диаметр которого 50 мм, а общая длина 3 м. Исходное значение температуры воды в цистерне 13 °С, значение температуры внешней поверхности трубопровода 45 °С. Определите значение теплового потока между водой и поверхностью трубопровода при естественной конвекции, если коэффициент теплообмена равен 3,04 Вт/(м<sup>2</sup>·град).

27. Противопожарная закрытая отступка имеет толщину  $\delta = 15$  см. Определить значение теплового потока от поверхности печи к сгораемой поверхности, если значение температуры сгораемой поверхности 30 °С, а значение температуры поверхности печи 180 °С. Коэффициент теплопроводности составляет 0,14 Вт/(м·К).

28. Нетеплоемкая печь установлена вблизи деревянной стены параллельно ее поверхности. Значение температуры наружной стальной поверхности печи 650 °С, а значение температуры самовоспламенения древесины 250 °С. Приведенная степень черноты 0,74. Определить значение теплового потока через стену излучением. Сделать вывод о возможности самовоспламенения древесины, если критическое значение теплового потока для древесины составляет 12,9 кВт/м<sup>2</sup>.

29. Боковая поверхность не теплоемкой чугунной печи размерами 1,2×0,7 м расположена на расстоянии 0,4 м от деревянной стены. Значение температуры поверхности печи 620 °С, а значение температуры поверхности стены 120 °С. Определить значение теплового потока излучением между поверхностью печи и элементом сгораемой стены, если приведенная степень черноты 0,78. Возможно ли

самовоспламенение сгораемой поверхности стены, если критическое значение теплового потока поверхности стены составляет  $11\ 560\ \text{Вт/м}^2$ ?

### **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ**

1. Какие виды переноса теплоты вам известны?
2. Что такое конвекция, теплопроводность и излучение?
3. По какому закону определяется поток тепла от одной части тела к другой или от одного тела к другому, обусловленный теплопроводностью? Сформулируйте этот закон.
4. Что такое термическое сопротивление?
5. Какие виды конвекции вам известны? Какие значения коэффициентов теплопередачи им соответствуют?
6. При каком условии имеет место объемная вспышка на внутреннем пожаре?
7. За счет какого процесса происходит газообмен на внутреннем пожаре?
8. Что называется обстановкой на пожаре?
9. Какие процессы определяют соотношение концентрации горючего вещества и окислителя на открытых пожарах при турбулентном режиме горения?
10. От чего зависит скорость внутреннего пожара?

## 1.2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

*Термодинамика* — это наука, изучающая взаимные переходы теплоты и работы в равновесных системах и при переходе к равновесию. Применительно к химическим и физико-химическим явлениям эти вопросы рассматривает химическая термодинамика.

С помощью термодинамических расчетов можно:

— определить тепловой эффект реакции, лежащей в основе процесса горения;

— определить направление самопроизвольного протекания химической реакции при фиксированных условиях;

— оценить влияние термодинамических факторов ( $T$ ,  $P$ , концентрации) на направленность процесса.

*Термодинамическая система* — это тело или совокупность тел, обособленных от окружающей среды видимой или воображаемой границей раздела (например, очаг пожара).

Часть системы с присущими ей химическим составом и строением называется *фазой*. Система, состоящая из одной фазы, называется *гомогенной* (горение метана в воздухе), из двух и более фаз — *гетерогенной*.

Если система не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни массой она называется *изолированной* (подводная лодка, космический корабль). Если система обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается массой, она называется *закрытой*. Если система обменивается с окружающей средой и массой и энергией, то такая система называется *открытой*. Пожар является примером открытой системы.

Любая система характеризуется термодинамическими параметрами — некими величинами, характеризующими данное состояние. Параметрами состояния может быть целый ряд величин: удельный объем, давление, значение температуры, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, концентрация, свободная энергия и др. Однако при отсутствии силовых полей (гравитационного, электромагнитного и др.) состояние однородного тела может быть определено тремя параметрами, в качестве которых в технической термодинамике принимают удельный объем, абсолютную температуру и давление. Эти три параметра, называемые обычно основными, не являются независимыми величинами и связаны между собой определенными математическими зависимостями.

Параметры системы, зависящие от массы вещества, называются *экстенсивными* (вес, объем). Параметры, которые не зависят от массы вещества, — *интенсивными* (давление, значение температуры).

Если параметры не изменяются самопроизвольно со временем, то такое состояние системы называется *равновесным*.

Изменение одного или нескольких параметров приводит к изменению состояния системы. Совокупность изменений состояния термодинамической системы при переходе из одного равновесного состояния в другое называют *термодинамическим процессом*. Процесс, протекающий при постоянном параметре, называется *изопроцессом*.

Термодинамический процесс, протекающий при постоянном давлении ( $p = \text{const}$ ), называется *изобарным*, при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ) — *изохорным*, при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ ) — *изотермическим*, при отсутствии обмена теплом с окружающей средой — *адиабатическим*.

Под стандартной мольной энтальпией (теплотой) образования  $\Delta_f H_{298}^0$  понимают то количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании 1 моля вещества (атом, молекула, ион) из простых веществ, взятых в термодинамически устойчивом состоянии при  $T = 298 \text{ К}$  и  $P = 1 \text{ атм}$ .

Для простого вещества стандартная мольная теплота образования равна нулю, а для сложного вещества, образованного из простых, не будет равна нулю. Например,  $\Delta_f H_{112, 298}^0 = 0$ ;  $\Delta_f H_{\text{O}_2, 298}^0 = 0$ ;  $\Delta_f H_{\text{C}, 298}^0 = 0$ , а стандартная мольная энтальпия образования метилового спирта ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) соответствует тепловому эффекту реакции образования 1 моля метилового спирта из простых веществ (водорода, кислорода и углерода) и равна  $\Delta_f H_{298}^0 = -201,1 \text{ кДж/моль}$ . Знак «минус» указывает на то, что продукт реакции ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) является более устойчивой химической модификацией, чем реагенты ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}$ ) в стандартных состояниях, для которых значения теплоты образования принимаются равными нулю.

Стандартное мольное значение энтропии  $S_{f, 298}^0$  для газообразного вещества при температуре 298 К имеет 1 моль идеального газа при собственном давлении  $p = 1 \text{ атм} = 101\,325 \text{ Па}$ . Абсолютные значения стандартных мольных значений энтропии  $S_{f, 298}^0$  веществ приводятся в справочнике. Для метилового спирта ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) стандартное значение энтропии  $S_{f, 298}^0 = 239,76 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ . Стандартная энтропия  $S_{f, 298}^0$  любого вещества всегда положительна, а изменение энтропии ( $\Delta S$ ) в процессах могут быть положительным, отрицательным и равным нулю.

В изолированной системе знак изменения энтропии является критерием направленности самопроизвольного процесса:

а)  $\Delta S = 0$  — система находится в состоянии термодинамического равновесия;

б)  $\Delta S > 0$  — процесс самопроизвольно протекает в прямом направлении, т. е. термодинамически возможен;

в)  $\Delta S < 0$  — процесс самопроизвольно может протекать только в обратном направлении, прямой процесс термодинамически невозможен.

Стандартной мольной энергией Гиббса образования вещества  $\Delta_f G_{298}^0$  называется изменение энергии Гиббса в реакции образования 1 моля данного соединения из простых веществ, находящихся в термодинамически устойчивых модификациях, проведенной в стандартных термодинамических условиях ( $T = 298 \text{ К}$ ,  $p = 1 \text{ атм}$ ).

$\Delta_f G_{298}^0 = 0$  для простых веществ, находящихся в термодинамически устойчивых модификациях, а для сложных соединений значение  $\Delta_f G_{298}^0$  можно найти в справочной литературе. Например, для метилового спирта ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )  $\Delta_f G_{298}^0 = -162,58 \text{ кДж/моль}$ . Изменение энергии Гиббса реакции  $\Delta_r \Delta G_{298}^0$  является критерием направленности процесса: в закрытой системе знак энергии Гиббса является критерием направленности самопроизвольного процесса при проведении его в изобарно-изотермических условиях ( $p = \text{const}$ ;  $T = \text{const}$ ). Значения  $\Delta_f H_{298}^0$ ,  $S_{f, 298}^0$  и  $\Delta_f G_{298}^0$  для некоторых веществ приведены в табл. П.1.3.

Количество теплоты, которое нужно сообщить телу единичной массы или 1 молю вещества для повышения его температуры на один градус, называется *удельной массовой* или *мольной теплоемкостью*. Единицами их измерения являются Дж/кг·К и Дж/моль·К, соответственно.

Теплоемкость не является функцией состояния системы, так как зависит от условий перехода системы от  $T_1$  до  $T_2$ . Если ее определение и указанный переход происходит при постоянном объеме, то говорят об *изохорной теплоемкости*  $C_v$ . Большинство же реальных процессов, в том числе в очаге пожара, происходит при постоянном давлении ( $p = \text{const}$ ). В этом случае речь идет об *изобарной теплоемкости* системы или ее компонентов  $C_p$ . Значения  $C_p$  основных продуктов горения в интервале температур 273—1500 К приведены в табл. П.1.5, а значения  $C_v$  — в табл. П.1.6.

В 1840—1849 гг. английский инженер Джоуль впервые с помощью точных опытов установил эквивалентность механической работы и теплоты.

$$A = JQ, \quad (\text{I.9})$$

где  $J$  — механический эквивалент теплоты.

На основе этих исследований был сформулирован закон сохранения и эквивалентности энергии, который позднее назвали *первым законом термодинамики*. Он является частным случаем закона сохранения энергии применительно к процессам, связанным с переходом энергии в форме теплоты и работы.

Формулировок первого закона термодинамики несколько.

1. В изолированной системе сумма энергий есть величина постоянная.

2. Невозможно построить машину, которая производила бы работу, не затрачивая на это энергии, или вечный двигатель первого рода невозможен.

При различных термодинамических процессах энергетические превращения внутри системы обычно связывают с изменением ее внутренней энергии.

Внутренняя энергия ( $U$ ) складывается из кинетической энергии движения молекул, их потенциальной энергии, энергии электронов, ядер, лучистой энергии. Если в системе происходят те или иные процессы, то изменение внутренней энергии ( $\Delta U$ ) определяется только энергией начального ( $U_1$ ) и конечного ( $U_2$ ) состояний и не зависит от пути, по которому протекает процесс:

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (\text{I.10})$$

3. Отсюда внутренняя энергия является однозначной, непрерывной и конечной функцией состояния системы. Это тоже является формулировкой I закона термодинамики.

4. Математически I закон термодинамики выражается уравнением

$$Q = \Delta U + A, \quad (\text{I.11})$$

где  $Q$  — количество сообщенной системе теплоты;

$A$  — совершенная системой работа.

В любом процессе количество сообщенной системе теплоты расходуется на приращение внутренней энергии системы ( $\Delta U$ ) и совершение ею работы расширения.

При бесконечно малом изменении состояния системы все энергетические эффекты также малы

$$\delta U = \delta Q - \delta A,$$

где  $\delta U$  — полный дифференциал внутренней энергии системы.

В изолированной системе  $\delta Q = 0$ ;  $\delta A = 0$ , следовательно, при любом процессе в изолированной системе  $\int \delta U = 0$ , т. е.  $U = \text{const}$ .

5. Внутренняя энергия изолированной системы постоянна.

Это еще одна формулировка первого закона термодинамики.

Первый закон не дает возможности определить внутреннюю энергию, а только позволяет вычислить изменение энергии в различных процессах.

Все величины: внутренняя энергия  $U$ , работа  $A$ , теплота  $Q$  — в системе СИ выражаются в Дж.

В термодинамике условно считается, что если теплота поступает в систему, то  $Q$  берется со знаком (+), если выделяется из системы, то  $Q$  берется со знаком (-).

Работу  $A$  берут со знаком (+), если она совершается системой, и со знаком (-), если работа совершается внешними по отношению к системе силами.

Первый закон термодинамики не дает информации, возможен ли данный процесс вообще, в каком направлении он может идти само-

произвольно и с какой полнотой он протекает. Составить энергетический баланс процесса позволяет *второй закон термодинамики*.

Все природные самопроизвольные процессы имеют одностороннюю направленность (вода стремится к низшему уровню, теплота (от горячего тела к холодному, газы стремятся занять больший объем).

Самопроизвольные процессы обладают рядом некоторых характерных признаков: они термодинамически необратимы, часть энергии при их протекании превращается в тепло; они достигают равновесного состояния, которое является конечным.

Как и первый закон, второй закон есть результат обобщения многовекового опыта человечества и фактически является постулатом.

Немецким физиком Клаузиусом (1850 г.) предложена следующая формулировка второго закона:

**А** теплота не может переходить сама собой от менее нагретого тела к более нагретому;

**Б** различные виды энергии стремятся переходить в теплоту, а теплота стремится рассеяться, т. е. распределиться между всеми телами равномерно.

Формулировка Кельвина—Планка: «Невозможен периодический процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу (т. е. отсутствует эквивалентность между поглощенной системой теплотой и выполненной работой), или вечный двигатель второго рода невозможен».

Второй закон не является абсолютным, а имеет статистический характер. К системам из небольшого числа частиц выводы второго закона применимы ограниченно, а к системе из очень малого числа частиц этот закон термодинамики совершенно неприменим.

Такие свойства систем, как давление, значение температуры, мольный объем имеют статистическую природу. Давление газа, например, представляет собой сумму импульсов молекул на единицу поверхности стенок сосуда и является средней величиной для большого числа частиц газа. Для описания систем из большого числа частиц используется математический аппарат теории вероятности. Вторым законом с этой точки зрения устанавливается критерий большей или меньшей вероятности различных состояний системы и утверждает, что самопроизвольные процессы всегда идут в направлении от менее к более вероятному состоянию. Равновесие, равномерное распределение вещества в системе, рассеивание теплоты в системе отвечают наиболее вероятному ее состоянию.

Критерием равновесия в термодинамике служит такая функция, как энтропия  $S$ .

Любая химическая реакция может протекать в прямом (образование продуктов реакции) и обратном (в сторону исходных веществ) направлениях. С практической точки зрения для каждой конкретной реакции важно знать, в какую сторону и в какой степе-

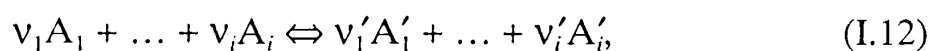


ни сдвинуто равновесие, какие параметры процесса могут повлиять на протекание химической реакции. Для решения подобных задач необходимо научиться количественно характеризовать состояние равновесия и находить параметры, от которых оно зависит. Эти вопросы решаются в разделе физической химии — химической термодинамике.

Поскольку химическая реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, постольку с практической точки зрения важно знать, какие факторы будут сдвигать равновесие химической реакции в нужную нам сторону или вообще способствовать прекращению реакции. Количественной характеристикой любой химической реакции является константа равновесия. Для расчета значений констант химического равновесия реакции нужно прежде вычислить значения стандартных мольных свободных энергий Гиббса в указанном интервале температур.

### **РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ МОЛЬНЫХ ЭНТАЛЬПИИ, ЭНТРОПИИ, ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 298 К**

Рассмотрим смесь нескольких компонентов в закрытой системе, среди которых возможно протекание химической реакции, описываемой уравнением



где  $v_1, v_i, v'_1, v'_i$  — стехиометрические коэффициенты компонентов реакции;

$A_1, A_i, A'_1, A'_i$  — символы химических элементов или соединений.

Сами компоненты принято называть *исходными веществами*, если они стоят в уравнении реакции слева, и *продуктами реакции*, если они расположены в уравнении реакции справа.

Принято учитывать стехиометрические коэффициенты в уравнениях при термодинамических расчетах с положительным знаком для продуктов реакции и с минусом для исходных веществ.

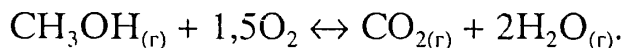
Знак « $\rightleftharpoons$ » указывает на то, что реакция может протекать как в прямом (образование продуктов реакции), так и в обратном направлении (образование исходных веществ), т. е. возможно установление химического равновесия.

В качестве стандартного состояния выбраны состояния простых веществ (элементов) при температуре 25 °С (298 К) и нормальном атмосферном давлении (1 атм = 760 мм рт. ст. = 1,013·10<sup>5</sup> Па). Если какое-либо вещество существует в нескольких модификациях, то в качестве стандартного состояния принимают ту модификацию, которая является устойчивой при 298 К и нормальном атмосферном давлении. При написании термодинамических характеристик ниж-

ний индекс величины указывает на температуру, а верхний индекс «0» — на стандартное атмосферное давление. В расчетах используют стандартные термодинамические энтальпия  $\Delta_f H_{298}^0$ , энтропия  $S_f^0$  и энергия Гиббса  $\Delta_f G_{298}^0$  образования вещества  $f$  (*formation*). Наряду со стандартной энтальпией вещества используют стандартную энтальпию сгорания вещества  $\Delta_c H_{298}^0$  («с» означает *combustion*). Обычно эта величина применима к органическим соединениям. Стандартная теплота сгорания высших оксидов, в том числе диоксида углерода, кислорода, жидкой воды при любой температуре равна 0.

Для определения изменений стандартной мольной энтальпии ( $\Delta_f H_{298}^0$ ), энтропии ( $\Delta_f S_{298}^0$ ), энергии Гиббса ( $\Delta_f G_{298}^0$ ) реакции воспользуемся законом Гесса и его следствиями. Согласно следствию из закона Гесса, *тепловой эффект реакции* может быть определен как разность между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ. Учитывая знаки стехиометрических коэффициентов участников реакции, можно сформулировать третье следствие так: тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот образования всех участников реакции из простых веществ.

Рассмотрим газовую реакцию, протекающую при 298 К между метиловым спиртом и кислородом, согласно стехиометрическому уравнению:



Необходимо найти при этой температуре стандартное мольное изменение функции Гиббса, стандартные мольные изменения энтальпии и энтропии за счет протекания реакции.

Отметим, что в уравнении реакции указаны агрегатные состояния (нижний индекс «г» (газ) тех участников реакции ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), которые могут иметь и другие агрегатные состояния. Очевидно, что для таких участников реакции, как кислород ( $\text{O}_2$ ), углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ), нет необходимости указывать агрегатное состояние, понятно, что это газ.

Из прил. 1 (табл. П.1.3) или иного справочного пособия выписываем необходимые данные о термодинамических свойствах всех компонентов исследуемой реакции. Стехиометрические коэффициенты  $\nu_i$  в уравнении для продуктов реакции берутся со знаком «плюс», а для исходных веществ — со знаком «минус», т. е.  $\nu_{\text{CO}_2} = 1$ ;  $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ ;  $\nu_{\text{CH}_3\text{OH}} = -1$ ;  $\nu_{\text{O}_2} = -1,5$ . Эту информацию заносим в табл. I.1.

Проведем расчет изменений стандартных мольных энтальпии, энтропии и энергии Гиббса реакции. Поскольку энтальпия, энтропия и энергия Гиббса являются функциями состояния системы, то их стандартные изменения в результате осуществления химического превра-

Таблица I.1

Стандартные молярные энтальпия, энтропия, энергия Гиббса веществ, участвующих в химической реакции  $\text{CH}_3\text{OH}_{(г)} + 1,5 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$

Вещество	$\nu_i$	Стандартная молярная энтальпия образования вещества, $\Delta_f H_{i,298}^0$ , кДж/моль	Стандартная молярная энтропия образования вещества, $S_{f,298}^0$ , Дж/(моль·К)	Стандартная молярная энергия Гиббса образования вещества, $\Delta_f G_{i,298}^0$ , кДж/моль
$\text{CH}_3\text{OH}$	-1	-201,1	239,76	-162,58
$\text{O}_2$	-1,5	0,00	205,04	0,00
$\text{CO}_2$	1	-393,51	213,66	-394,37
$\text{H}_2\text{O}$	2	-241,81	188,72	-228,61

щения (стандартная энтальпия, энтропия и энергия Гиббса реакции) вычисляются как сумма энтальпии, энтропии и энергии Гиббса компонентов-участников реакции с учетом их стехиометрических коэффициентов, т. е.

$$\begin{aligned}
 & \text{CH}_3\text{OH}_{(г)} \qquad \qquad \qquad 1,5 \text{O}_{2(г)} \text{CO}_{2(г)} \qquad \qquad \qquad 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} \\
 \Delta_r H_{298}^0 &= \sum_1^i \nu_i \Delta_f H_{i,298}^0 = (-1) \cdot (-201,1) + (-1,5) \cdot (0) + 1 \cdot (-393,51) + \\
 & \quad + 2 \cdot (-241,81) = (676\ 030 \text{ Дж/моль} = -676,03 \text{ кДж/моль}; \\
 \Delta_r S_{298}^0 &= \sum_1^i \nu_i S_{f,i,298}^0 = (-1) \cdot (239,76) + (-1,5) \cdot (205,04) + 1 \cdot (213,66) + \\
 & \quad + 2 \cdot (188,72) = 43,78 \text{ Дж/(моль·К)}; \\
 \Delta_r G_{298}^0 &= \sum_1^i \nu_i \Delta_f G_{i,298}^0 = (-1) \cdot (-162,58) + (-1,5) \cdot (0) + 1 \cdot (-394,37) + \\
 & \quad + 2 \cdot (-228,61) = -689\ 010 \text{ Дж/моль} = -689,01 \text{ кДж/моль}.
 \end{aligned}$$

### **РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ МОЛЯРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ В ХОДЕ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ЛЮБОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

Для решения многих задач, в частности: для нахождения значения констант равновесия химических реакций, для исследования влияния температуры и давления на химическое равновесие, необходимо уметь вычислять стандартные молярные изменения энтальпии  $\Delta_r H_{i,T}^0$ , энтропии  $\Delta_r S_{i,T}^0$  и энергии Гиббса  $\Delta_r G_{i,T}^0$  для системы с той или иной химической реакцией, а также константу равновесия данной реакции  $K_r$  при произвольной температуре. Часто используют такое понятие, как тепловой эффект реакции. Если реакцию проводить необратимо при постоянном давлении и температуре, то тепло-

вой эффект реакции (т. е. выделяемое или поглощаемое в таких условиях проведения реакции количество теплоты) будет равен изменению энтальпии и может быть обозначен  $\Delta_r H$  (нижний индекс «r» — *reaction* (реакция)).

Стандартное изменение свободной энергии Гиббса и значение температуры связаны между собой следующим уравнением

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0, \quad (\text{I.13})$$

где  $\Delta_r H_T^0$  — изменение теплосодержания системы (тепловой эффект реакции для  $P = \text{const}$ ) при температуре  $T$ ;  $\Delta_r S_T^0$  — изменение энтропии системы при той же температуре.

Стандартное изменение свободной энергии Гиббса реакции связано и с константой химического равновесия выражением

$$\Delta_r G_T^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_r, \quad (\text{I.14})$$

где  $\Delta_r G_T^0$  — стандартное изменение свободной энергии Гиббса при температуре  $T$ , когда парциальное давление каждого из газообразных веществ перед началом реакции было равно 1 атм;

$R$  — газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К);

$T$  — значение температуры, К;

$K_r$  — константа химического равновесия исследуемой реакции, выраженная через парциальные давления участвующих в реакции газообразных веществ.

Кроме того, известно, что мольную изобарную теплоемкость можно выразить как температурный коэффициент мольной энтальпии в условиях постоянства давления (частная производная

мольной энтальпии по температуре  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$  в системе), т. е.

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P, \quad (\text{I.15})$$

а также как произведение изобарного температурного коэффициента мольной энтропии (частная производная мольной энтропии по температуре  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ ) на температуру:

$$C_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \cdot T. \quad (\text{I.16})$$

Из соотношений (I.7—I.16) следует, что для расчета каждого из рассматриваемых свойств при произвольной температуре необходимо знать температурную зависимость теплоемкости каждого компонента — участника реакции.

## РАСЧЕТ СТАНДАРТНОЙ МОЛЬНОЙ ИЗОБАРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ РЕАКЦИИ

Стандартная мольная изобарная теплоемкость вещества имеет сложную зависимость от температуры. Ее принято выражать степенным рядом, справедливым в определенном интервале температур, который всегда указывается в справочнике. Для удобства расчетов реакций, включающих вещества разной природы, необходимо применять общую формулу температурного ряда теплоемкости следующего вида

$$C_{p,i}^0 = a_i + b_i T + c_i T^2 + c' T^{-2}, \quad (\text{I.17})$$

где  $C_{p,i}^0$  — мольная изобарная теплоемкость чистого вещества  $i$  при температуре  $T$ ;

$a_i, b_i, c_i, c'_i$  — эмпирические коэффициенты температурного ряда теплоемкости чистого вещества  $i$  (берутся в справочной литературе либо в табл. П.1.3).

Рассчитаем стандартную мольную изобарную теплоемкость реакции горения метилового спирта в кислороде при температуре 100 К.

Составляем табл. I.2, включающую значения  $a_i, b_i, c_i$  и  $c'_i$  для исходных веществ и продуктов изучаемой реакции, необходимые для расчетов значений  $\Delta a_i, \Delta b_i, \Delta c_i, \Delta c'_i$ .

Анализ данных последнего столбца табл. I.5 показывает, что температурную зависимость термодинамических свойств в ходе данной реакции мы можем определять с высокой степенью точности только в диапазоне температур 298—1000 К.

Рассчитаем мольную изобарную теплоемкость всех участников реакции при температуре 1000 К:

$$C_{p,\text{CH}_3\text{OH}}^0 = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} T + 31,04 \cdot 10^{-6} T^2 = 89,44 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_{p,\text{O}_2}^0 = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T + 3,77 \cdot 10^{-5} T^{-2} = 34,479 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

Таблица I.2

Термодинамические свойства, необходимые для расчета изменения мольной изобарной теплоемкости реакции  $\text{CH}_3\text{OH}_{(г)} + 1,5\text{O}_2 = \text{CO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$  при температуре 1000 К

Вещество	$\nu_i$	$C_{p,i}(T) = a_i + b_i T + c_i T^2 + c'_i T^{-2}$				Температурный интервал, К
		$a_i$	$b_i \cdot 10^3$	$c_i \cdot 10^6$	$c'_i \cdot 10^{-5}$	
CH <sub>3</sub> OH	-1,0	15,28	105,20	-31,04	—	298—1000
O <sub>2</sub>	-1,5	31,46	3,39	—	-3,77	298—3000
CO <sub>2</sub>	1,0	44,14	9,04	—	-8,54	298—2500
H <sub>2</sub> O	2,0	30,00	10,71	—	0,33	298—2500

$$C_{p,\text{CO}_2}^0 = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,54 \cdot 10^5 T^{-2} = 52,326 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_{p,\text{H}_2\text{O}}^0 = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2} = 40,743 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Мольная изобарная теплоемкость реакции при температуре 1000 К составит:

$$\begin{aligned} \Delta_r C_{p,i}^0 &= (-1) \cdot 89,44 + (-1,5) \cdot 34,479 + \\ &+ (1) \cdot 52,326 + (2) \cdot 40,743 = -7,338 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

Отрицательное значение  $\Delta_r C_{p,i}^0$  говорит о том, что суммарная теплоемкость продуктов реакции ниже суммарной теплоемкости исходных веществ, что необходимо учитывать на практике, так как это приводит к повышению тепловыделения в процессе горения.

Мольная изобарная теплоемкость реакции при любой температуре может быть рассчитана иначе. Проведем вычисления  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta c'$  с учетом стехиометрических коэффициентов для реакции  $\text{CH}_3\text{OH}_{(г)} + 1,5\text{O}_2 = \text{CO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$

$$\begin{aligned} \Delta a &= \sum_1^i v_i a_i = (-1) \cdot 5,28 + (-1,5) \cdot 31,46 + 1 \cdot 44,14 + \\ &+ 2 \cdot 30 = 41,67 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta b &= \sum_1^i v_i b_i = (-1) \cdot 105,2 \cdot 10^{-3} + (-1,5) \cdot 3,39 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 9,04 \cdot 10^{-3} + \\ &+ 2 \cdot 10,71 \cdot 10^{-3} = -0,0798 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta c &= \sum_1^i v_i c_i = (-1) \cdot (-31,04 \cdot 10^{-4}) = 31,04 \cdot 10^{-6} = \\ &= 3,104 \cdot 10^{-5} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^3); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta c' &= \sum_1^i v_i c'_i = (-1,5) \cdot (-3,77 \cdot 10^5) + 1 \cdot (-8,54 \cdot 10^5) + \\ &+ 2 \cdot 0,33 \cdot 10^5 = -2,225 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{К}/\text{моль}. \end{aligned}$$

Далее мольная изобарная теплоемкость реакции при любой температуре может быть найдена по уравнению (I.17):

$$\begin{aligned} \Delta_r C_{p,i}^0 &= \Delta a_i + \Delta b_i T + \Delta c_i T^2 + \Delta c'_i T^{-2} = 41,67 - 0,0798 \cdot T + \\ &+ 3,104 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 2,225 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

## РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СТАНДАРТНОЙ МОЛЬНОЙ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ

Выражение для расчета изменения стандартной мольной энтальпии в ходе химического превращения называется *уравнением Кирхгофа* и записывается следующим образом

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H^0}{\partial T}\right)_p = \sum_1^i \nu_i \left(\frac{\partial H_i^0}{\partial T}\right)_p = \sum_1^i \nu_i \cdot C_{p,i}^0 \cdot dT = \Delta_r C_p, \quad (\text{I.18})$$

где  $\left(\frac{\partial \Delta_r H^0}{\partial T}\right)_p$  — частная производная теплового эффекта реакции по температуре при постоянном давлении ( $p$ );

$\left(\frac{\partial \Delta_r H_i^0}{\partial T}\right)_p$  — частная производная энтальпии  $i$ -го компонента;

$\sum_1^i$  — знак суммы по всем компонентам от 1 до  $i$ -го компонента;

$\nu_i$  — стехиометрический коэффициент  $i$ -го компонента реакции;

$C_{p,i}^0$  — мольная изобарная теплоемкость чистого вещества  $i$  при температуре  $T$ ;

$\Delta_r C_p$  — мольная изобарная теплоемкость реакции при температуре  $T$ ;

$dT$  — дифференциал температуры.

Разделив переменные и проведя интегрирование, получим:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \sum_1^i \nu_i \cdot C_{p,i}^0 \cdot dT = \int_{298}^T \Delta_r C_p \cdot dT = \Delta_r H_{298}^0 +$$

$$+ \Delta a (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} (T^3 - 298^3) - \Delta c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \quad (\text{I.19})$$

$\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta c'$ , входящие в уравнение (I.19), рассчитаны ранее.

Уравнение (I.19) можно назвать *уравнением температурной зависимости теплового эффекта реакции* или *уравнением температурной зависимости изменения энтальпии*. На графике  $\Delta_r H_T^0 = f(T)$  расположение линии, отображающей температурную зависимость теплового эффекта реакции, зависит от природы реакции и интервала температур в узком интервале — это прямая; если же рассматривать достаточно ши-

рокий интервал температур, то это кривая линия, иногда с максимумом или минимумом.

Если вычисленное по уравнению (I.19) значение теплового эффекта реакции положительно, то реакция называется *эндотермической* (реакция идет с поглощением тепла). Если тепловой эффект реакции отрицателен, то она относится к экзотермическим (реакция идет с выделением тепла). Стоит отметить, что все реакции горения, вызывающие пожар, являются экзотермическими, т. е. идут с выделением большого количества тепла.

Привлекая численные значения коэффициентов степенного ряда и ранее рассчитанное значение  $\Delta_r H_{298}^0 = -676\,130$  Дж/моль в уравнение, получим

$$\Delta_r H_T^0 = -676\,130 + 41,67 \cdot (T - 298) + 0,5 \cdot (-0,0798) \cdot (T^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \cdot (3,104 \cdot 10^{-5}) \cdot (T^3 - 298^3) - (-2,225 \cdot 10^5) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \quad (\text{I.20})$$

Проведя преобразования, получим температурную зависимость стандартной мольной энтальпии данной химической реакции:

$$\Delta_r H_T^0 = -685\,914 + 41,67 \cdot T - 0,0399 \cdot T^2 + 1,034 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 2,225 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{T}. \quad (\text{I.21})$$

По уравнению (I.21) рассчитаем значения теплового эффекта реакции при разных значениях температуры (данные представлены в табл. I.2).

Как видно из таблицы, в интервале температур 298—1000 К тепловой эффект реакции  $\Delta_r H_T^0 < 0$  (реакция экзотермическая, идет с выделением тепла), поэтому при понижении температуры равновесие будет смещаться в направлении увеличения выхода продуктов реакции ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ ).

### **РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СТАНДАРТНОЙ МОЛЬНОЙ ЭНТРОПИИ РЕАКЦИИ**

Стандартная энтропия реакции при значениях температуры, отличающихся от стандартной ( $T \neq 298$  К), вычисляется с учетом зависимостей теплоемкостей исходных веществ ( $\text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$  и  $\text{O}_2$ ) и продуктов реакции ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ )

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT. \quad (\text{I.22})$$

Привлекая необходимые числовые коэффициенты в уравнение (I.22), после интегрирования получим:



$$\Delta_r S_T^0 = 43,78 + 41,67 \cdot \ln \frac{T}{298} + (-0,0798) \cdot (T - 298) + \\ + 0,5 \cdot (3,104 \cdot 10^{-5}) \cdot (T^2 - 298^2) - 0,5 \cdot (-2,225 \cdot 10^5) \cdot (T^{-2} - 298^{-2}).$$

Проведя преобразования, находим температурную зависимость энтропии данной реакции

$$\Delta_r S_T^0 = -172,46 + 41,67 \cdot \ln T + (-0,0798) \cdot T + \\ + 0,5 \cdot (3,10 \cdot 10^{-5}) T^2 - 0,5 \cdot (-2,23 \cdot 10^5) T^{-2}, \quad (I.23)$$

и по полученному уравнению рассчитываем значения мольной стандартной энтропии при разных значениях температуры.

Для изучаемой реакции изменение стандартной мольной энтропии реакции в интервале температур 298—1000 К — значение положительное ( $\Delta_r S_T^0 > 0$ , т. е. энтропия возрастает).

### **РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СТАНДАРТНОЙ МОЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА РЕАКЦИИ**

Располагая функциями  $\Delta_r H_T^0 = f(T)$  и  $\Delta_r S_T^0 = f(T)$ , можно рассчитать значение стандартного мольного изменения энергии Гиббса в ходе химической реакции при любой температуре по уравнению

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0. \quad (I.24)$$

В качестве примера рассчитаем изменение стандартной мольной энергии Гиббса уже рассмотренной нами реакции горения метилового спирта при температуре 1000 К

$$\Delta_r G_T^0 = -673\,686 - 1000 \cdot 51,21 = -724\,896 \text{ Дж/моль.}$$

Полученные значения изменения стандартной мольной энергии Гиббса для интервала температур 298—1000 К сведены в табл. I.3.

Знак стандартной мольной энергии Гиббса во всем исследованном диапазоне температур отрицателен, это свидетельствует о том, что данная реакция протекает самопроизвольно в указанном направлении (слева направо). Поскольку  $\Delta_r G_T^0$  незначительно уменьшается в исследуемом диапазоне температур при повышении последней, постольку можно заключить, что равновесие реакции незначительно сдвигается в сторону увеличения концентраций продуктов реакции ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(r)}$ ), т. е. реакция горения метилового спирта протекает достаточно интенсивно уже при температуре 298 К.

Температурные зависимости стандартных мольных энтальпий, энтропии, энергии Гиббса и константы химического равновесия реакции  
 $\text{CH}_3\text{OH}_{(г)} + 1,5\text{O}_2 = \text{CO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$

Т, К	$\Delta, H_f^\circ$ , Дж/моль	$\Delta, S_f^\circ$ , Дж/(моль·К)	$\Delta, G_f^\circ$ , Дж/моль	$K_r$
298	-676 130	43,78	-689 176	—
400	-674 522	48,45	-693 902	$4,14 \cdot 10^{90}$
500	-673 426	50,92	-698 886	$1,03 \cdot 10^{73}$
600	-672 781	52,11	-704 047	$1,97 \cdot 10^{61}$
700	-672 540	52,49	-709 283	$8,49 \cdot 10^{52}$
800	-672 649	52,35	-714 529	$4,52 \cdot 10^{46}$
900	-673 051	51,88	-719 743	$5,94 \cdot 10^{41}$
1000	-673 686	51,21	-724 896	$7,35 \cdot 10^{37}$

### РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННОЙ ГАЗОВОЙ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ

Знание константы равновесия позволяет рассчитать состав равновесной смеси, т. е. определить теоретический выход продуктов реакции горения. Для этого необходимо решить уравнение закона действия масс (или закона химического равновесия). В предположении идеального поведения газов этот закон запишется

$$K_r^p = \prod_1^i (\tilde{p}_i)^{\nu_i} = \frac{\tilde{p}_1^{\nu_1'} \cdot \tilde{p}_2^{\nu_2'}}{\tilde{p}_1^{\nu_1} \cdot \tilde{p}_2^{\nu_2}}, \quad (\text{I.25})$$

где  $\tilde{p}_1'$ ,  $\tilde{p}_2'$ ,  $\tilde{p}_1$ ,  $\tilde{p}_2$  — равновесные парциальные давления продуктов реакции и исходных веществ;

$\nu_1'$ ,  $\nu_2'$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции продуктов реакции и исходных веществ.

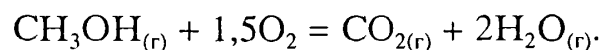
Для идеального газа парциальное давление ( $\tilde{p}_i$ ) каждого участника реакции по закону Дальтона равно общему давлению ( $p$ ), умноженному на мольную долю компонента ( $N_i$ ), или, через число молей компонентов,

$$\tilde{p}_i = p \cdot N_i = p \frac{n_i}{\sum_1 n_i}, \quad (\text{I.26})$$

где мольная доля ( $N_i$ ) равняется отношению числа молей  $i$ -го компонента ( $n_i$ ) к сумме мольных долей всех компонентов  $\left( \sum_1^i n_i \right)$ ,

$$\text{т. е. } N_i = \frac{n_i}{\sum_1^i n_i}.$$

Рассмотрим пример составления математического выражения для расчета состава равновесной смеси для исследуемой реакции



Согласно закону действующих масс, отношение произведения равновесных парциальных давлений продуктов реакции ( $\text{CO}_{2(r)}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(r)}$ ), взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к аналогичному произведению для исходных веществ ( $\text{CH}_3\text{OH}_{(r)}$  и  $\text{O}_2$ ) при постоянной температуре есть величина постоянная и называемая константой химического равновесия:

$$K_r^p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P_{\text{O}_2}^{3/2}} \quad (\text{I.27})$$

Значение константы равновесия рассматриваемой системы можно рассчитать, используя уравнение:

$$\ln K_r = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} \quad (\text{I.28})$$

Например, при температуре 1000 К значение константы равновесия равно:

$$\ln K_r = -\frac{-724\,896}{8,314 \cdot 1000} = 87,19; K_r = 7,35 \cdot 10^{37}.$$

Такое большое значение константы равновесия свидетельствует о практически полном осуществлении реакции в прямом направлении, т. е. об образовании продуктов диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) и паров воды ( $\text{H}_2\text{O}_{(r)}$ ). Рассчитанные значения констант химического равновесия реакции горения метилового спирта при различных значениях температуры сведены в табл. I.3.

### ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Для реакции  $\text{C}_4\text{H}_{10(r)} + \dots \text{O}_{2(r)} \rightarrow \dots \text{CO}_{2(r)} + \dots \text{H}_2\text{O}$  рассчитать стандартный тепловой эффект реакции при постоянном давлении ( $Q_p$ ).

2. Найти количество теплоты, выделяющейся при взрыве 9 л гремучего газа ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ), взятого при стандартных условиях.

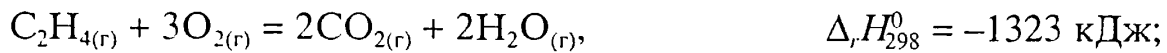
3. Определить стандартную энтальпию образования фосфина исходя из уравнения  $2\text{PH}_{3(r)} + 4\text{O}_{2(r)} = \text{P}_2\text{O}_{5(к)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ ,  $\Delta_r H_{298}^0 = -2360$  кДж.

4. Вычислить  $\Delta_r H_{298}^0$  образования бутилового спирта, исходя из уравнения реакции  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_{(ж)} + \dots \text{O}_{2(r)} = \dots \text{CO}_{2(r)} + \dots 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ ,  $\Delta_r H_{298}^0 = -726,5$  кДж.

5. Водяной газ представляет собой смесь взятых в равных объемах водорода и оксида углерода (II). Найти количество теплоты, выделяющейся при сжигании 112 л водяного газа, взятого при нормальных условиях.

6. При одинаковых условиях сожжены с образованием  $\text{H}_2\text{O}_{(r)}$  взятые в равных объемах водород и ацетилен. При протекании какой из двух реакций выделится больше теплоты? Во сколько раз?

7. Определить  $\Delta_f H_{298}^0$  образования этилена, используя следующие данные:



8. Найти массу метана, при полном сгорании которой (с образованием жидкой воды) выделяется теплота, достаточная для нагревания 100 г воды от 20 до 30 °С. Мольную теплоемкость воды принять равной 75,3 Дж/(моль·К).

9. Сколько теплоты выделится при сжигании 300 г этилового спирта?

10. Сколько теплоты выделится при сгорании 0,5 кг ацетона?

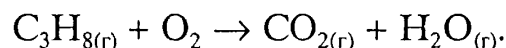
11. Вычислить теплоту образования амилового спирта, если при сжигании 2 кг этого вещества выделяется 18 638 кДж тепла.

12. Рассчитайте энтальпию сгорания этана при 1000 К, если даны энтальпии образования при 298 К.

13. Определить возможность совместного хранения в складском помещении этилового спирта с пероксидом натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , путем анализа реакции  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} + 6\text{Na}_2\text{O}_{2(\text{кр})} = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + 6\text{Na}_2\text{O}_{(\text{кр})}$ . Значения стандартных энергий образования Гиббса следующие:

Вещество	$\Delta_f G_{298}^0$ , кДж/моль
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$ .....	174,15
$\text{Na}_2\text{O}_{2(\text{кр})}$ .....	-449,81
$\text{CO}_2$ .....	-394,37
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ .....	-237,23
$\text{Na}_2\text{O}_{(\text{кр})}$ .....	-379,26

14. Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса реакции



Будет ли эта реакция протекать самопроизвольно в закрытой системе при стандартных условиях?

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	$S$ , Дж/(моль·К)
$\text{C}_2\text{H}_6$ .....	-84,68 .....	229,49
$\text{O}_2$ .....	0 .....	205,04
$\text{CO}_2$ .....	-94,1 .....	213,66
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ .....	-57,8 .....	188,72

15. Определите тепловой эффект реакции горения ацетилен.

16. Определите тепловой эффект реакции горения пропана.

17. Определите тепловой эффект реакции горения бензола.

18. Определите тепловой эффект реакции горения пропанола.

19. Рассчитайте теплоту сгорания бутилового спирта.

20. Рассчитайте стандартную теплоту сгорания сероводорода.

21. Рассчитайте стандартную теплоту сгорания ацетона.

22. Рассчитайте стандартную теплоту сгорания глицерина.

23. Для реакции  $C_3H_{8(r)} \rightarrow C_3H_{6(r)} + H_{2(r)}$  рассчитайте стандартную энергию Гиббса при  $T = 1300$  К и сделайте вывод о возможности ее самопроизвольного протекания в закрытой системе при указанных условиях.

24. Рассчитайте значения термодинамических характеристик ( $C_p^0$ ,  $\Delta_r H_T^0$ ,  $\Delta_r S_T^0$ ,  $\Delta_r G_T^0$ ,  $K_r$ ) горения веществ при заданной температуре  $T$  согласно данным табл. I.4.

Таблица I.4

Исходные данные для решения задачи 24

Номер варианта	Вещество	T, К	Номер варианта	Вещество	T, К	Номер варианта	Вещество	T, К
1	$CH_{4(r)}$ метан	400	14	$C_2H_6O_{(ж)}$ этанол	400	27	$C_6H_{12(r)}$ циклогексан	1000
2	$CH_2O_{(r)}$ формальдегид	500	15	$C_2H_6O_{(r)}$ диметиловый эфир	500	28	$C_6H_{6(ж)}$ бензол	400
3	$CH_2O_{2(ж)}$ муравьиная кислота	600	16	$C_2H_7N_{(r)}$ диметиламин	600	29	$C_6H_5Cl_{(ж)}$ хлорбензол	500
4	$CH_4O_{(r)}$ метанол (г)	700	17	$C_3H_{8(r)}$ пропан	700	30	$C_5H_5N_{(ж)}$ пиридин	600
5	$CCl_{4(r)}$ тетрахлорметан	800	18	$C_3H_6(r)$ циклопропан	800	31	$C_6H_7N_{(ж)}$ анилин	700
6	$CHCl_{3(ж)}$ трихлорметан	900	19	$C_3H_6O_{(ж)}$ ацетон	900	32	$C_7H_8(ж)$ толуол	800
7	$CH_2Cl_{2(r)}$ дихлорметан	1000	20	$C_3H_9N_{(ж)}$ триметил-амин	1000	33	$o-C_8H_{10(ж)}$ о-ксилол	900
8	$CH_3Cl_{(r)}$ хлорметан	400	21	$C_4H_{10(r)}$ бутан	400	34	$H_2S_{(r)}$ сероводород	1000
9	$CH_5N_{(r)}$ метиламин	500	22	$C_4H_8(r)$ циклобутан	500	35	$CS_{2(r)}$ сероуглерод	400
10	$C_2H_6(r)$ этан	600	23	$C_4H_{10}O_{(ж)}$ бутанол	600	36	$C_8H_{16}O_{22(ж)}$ 2-этилбутил-ацетат	1700
11	$C_2H_4(r)$ этилен	700	24	$C_5H_{12(ж)}$ Пентан	700	37	$C_2H_5O_2N_{(ж)}$ нитроэтан	1100
12	$C_2H_2(r)$ ацетилен	800	25	$C_5H_{10(r)}$ циклопентан	800	38	$C_7H_6O_3(кр)$ салициловая кислота	1200
13	$C_2H_4O_{2(ж)}$ уксусная кислота	900	26	$C_6H_{14(ж)}$ гексан	900	39	$C_7H_{13}O_2Cl_{(ж)}$ этилхлорвалериат	950

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое термодинамическая система?
2. В чем отличие изолированной термодинамической системы от закрытой?
3. Какие параметры называют экстенсивными?
4. Что подразумевают под термодинамическим процессом?
5. От чего зависит тепловой эффект реакции?
6. Укажите, какие из нижеперечисленных утверждений правильны для реакций, протекающих в стандартных условиях:
  - а) эндотермические реакции не могут протекать самопроизвольно;
  - б) эндотермические реакции могут протекать при достаточно низких значениях температуры;
  - в) эндотермические реакции могут протекать при достаточно высоких значениях температуры, если изменение энтропии реакции положительно.
7. В каком из следующих случаев реакция возможна при любых значениях температуры:
  - а)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ;
  - б)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ;
  - в)  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$ .
8. Если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ , то, в каком из случаев, реакция может протекать самопроизвольно:
  - а)  $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$ ;
  - б)  $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$ .
9. Сформулируйте первый и второй законы термодинамики.

## 1.3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Законы химической термодинамики позволяют определить возможность и направление протекания химического процесса при данных условиях, а также его тепловой эффект. Однако термодинамика не может ответить на вопросы о том, как осуществляется данный процесс и с какой скоростью. Эти вопросы — механизм и скорость химической реакции, в том числе и любой реакции горения, — изучаются химической кинетикой.

*Химическая кинетика* — это раздел химии, изучающий закономерности протекания химических процессов во времени и механизмы химических превращений.

Химическая кинетика содержит два основных раздела:

- 1) формальная кинетика (формально-математическое описание скорости химической реакции без учета действующего механизма);
- 2) учение о механизмах химических взаимодействий.

Основной характеристикой в химической кинетике является скорость реакции.

*Скорость химической реакции* — число химических превращений, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности (для гетерогенных реакций).

В случае односторонних (необратимых) химических реакций, какими являются рассматриваемые в нашем курсе реакции горения, концентрации исходных веществ во времени постоянно уменьшаются ( $\Delta C_{\text{исх}} < 0$ ), а концентрации продуктов реакции увеличиваются ( $\Delta C_{\text{прод}} > 0$ ). Скорость реакции  $v$  считается положительной, поэтому математически определение средней скорости реакции в интервале времени от начала реакции  $\tau_1$  до ее окончания  $\tau_2$  ( $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ ) записывается следующим образом, [кг/(м<sup>3</sup>·с) или моль/(м<sup>3</sup>·с)]:

$$v = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta C}{\Delta\tau}. \quad (\text{I.29})$$

В различных интервалах времени средняя скорость химической реакции имеет разные значения; истинная (мгновенная) скорость реакции определяется как производная концентрации по времени:

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau}. \quad (\text{I.30})$$

(Знак «минус» означает, что количество реагирующего вещества уменьшается через накопление одного из продуктов реакции).

Скорость реакции меняется с течением времени. Графическое изображение зависимости концентрации реагентов от времени называется *кинетической кривой*  $C = f(\tau)$  (рис. I.1).

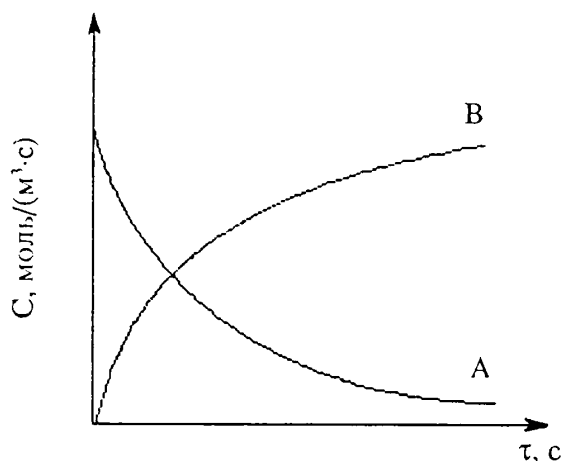


Рис. 1.1. Кинетические кривые для исходных веществ (А) и продуктов реакции (В)

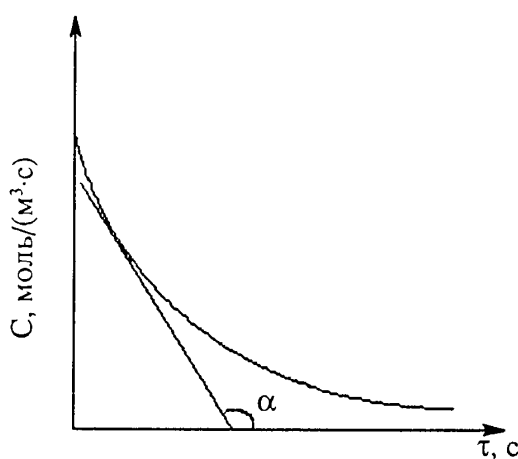


Рис. 1.2. Графическое определение скорости реакции

Графически скорость реакции выражается величиной углового коэффициента касательной в точке кинетической кривой, соответствующей выбранному моменту времени  $\tau$  (рис. 1.2). Истинная скорость реакции в данный момент времени равна по абсолютной величине тангенсу угла наклона касательной:

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau} = \pm \operatorname{tg} \alpha. \quad (I.31)$$

Скорость химических реакций, в том числе реакции горения, зависит от природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, давления, наличия катализаторов, состояния поверхности раздела фаз, условий тепло-, массообмена и т. д.

## **ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС**

Одной из задач химической кинетики является определение состава реакционной смеси (т. е. концентраций всех реагентов) в любой момент времени, для чего необходимо знать зависимость скорости реакции от концентраций. В общем случае, чем больше концентрации реагирующих веществ, тем больше скорость химической реакции.

Различают кинетику гомогенных реакций и кинетику гетерогенных реакций. В гетерогенных системах процесс химического взаимодействия состоит из двух последовательных стадий:

- диффузии реагирующих веществ к поверхности раздела фаз;
- химического взаимодействия на поверхности.

Скорость процесса определяется наиболее медленной стадией, которая называется *лимитирующей* или определяющей стадией. Если скорость процесса определяется химическим взаимодействием веществ на поверхности, то говорят, что реакция протекает в *кинети-*



ческой области. Если же определяющей является стадия диффузии, то считается, что реакция протекает в *диффузионной области*. Скорости в кинетических и диффузных областях могут очень сильно различаться.

Согласно закону действующих масс при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.

Для гомогенных реакций скорость реакции определяется по выражению

$$v = kC_{\text{гор}}^m C_{\text{ок}}^n, \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}), \quad (\text{I.32})$$

где  $k$  — константа скорости реакции (коэффициент пропорциональности, численно равный скорости реакции при концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л);

$C_{\text{гор}}$  — концентрация горючего вещества, кмоль/м<sup>3</sup>;

$C_{\text{ок}}$  — концентрация окислителя, кмоль/м<sup>3</sup>;

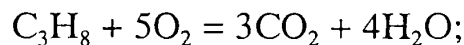
$m, n$  — стехиометрические коэффициенты при концентрациях горючего и окислителя.

Для гетерогенных систем скорость реакции рассчитывают как

$$v = k \cdot C_{\text{ок}}^n, \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}). \quad (\text{I.33})$$

Концентрация твердого вещества в ходе реакции практически не изменяется.

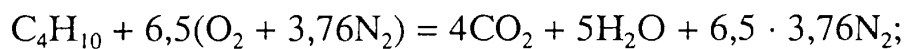
Например, скорость реакции горения пропана в кислороде



выразится уравнением

$$v = k[\text{C}_3\text{H}_8][\text{O}_2]^5.$$

Скорость реакции горения бутана в воздухе

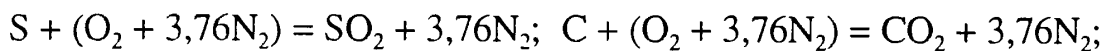


$$v = k[\text{C}_4\text{H}_{10}][(\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2)]^{6,5}.$$

Если в реакции горения наряду с парами и газами участвуют еще и твердые вещества, то скорость реакции, протекающей на поверхности вещества, изменяется только в зависимости от концентрации газообразных компонентов. Эта зависимость выражается уравнением

$$v = k[\text{O}_2]^n. \quad (\text{I.34})$$

Например, скорость горения серы или угля выражается математическим уравнением



$$v = k[\text{O}_2].$$

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ определяется экспериментально и называется *кинетическим уравнением химической реакции*.

Показатель степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении химической реакции (соответственно  $m$  и  $n$ ) называется *частным порядком реакции по данному компоненту*. Знание частных порядков реакции позволяет определить вклад того или иного компонента в скорость химической реакции. Сумма показателей степени в кинетическом уравнении химической реакции ( $m + n$ ) представляет собой *общий порядок реакции*.

Следует подчеркнуть, что порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и не связан со стехиометрическими коэффициентами при реагентах в уравнении реакции. Стехиометрическое уравнение реакции представляет собой уравнение материального баланса и никоим образом не может определять характера протекания этой реакции во времени. Суммарное уравнение реакции горения, которая является многостадийной и зачастую цепной, как правило, не отражает истинного механизма ее протекания, поэтому порядки реакции в уравнении далеко не всегда совпадают со значением стехиометрических коэффициентов в уравнении.

В химической кинетике принято классифицировать реакции по величине общего порядка реакции. Реакции могут быть нулевого, 1-го, 2-го, 3-го, а также дробного порядка (для сложных реакций, протекающих через промежуточные стадии). В случае протекания сложной многостадийной реакции, в частности для процессов горения, порядок реакции может принимать значения выше трех. В этом случае его следует называть *формальным*, не учитывающим механизм, а только отражающим стехиометрические коэффициенты при реагентах в уравнении реакции.

Для определения частных порядков используется несколько методов. Наиболее простой — метод подстановок. Суть его заключается в следующем. Экспериментальные данные зависимости концентрации от времени  $C = f(\tau)$  подставляют в кинетические уравнения для различных порядков и определяют, при использовании какого уравнения константа скорости реакции постоянна ( $k = \text{const}$ ). Иногда используют графический вариант этого метода. При получении прямой в координатах  $\lg C(\tau)$  реакция 1-го порядка,  $1/C(\tau)$  — 2-го порядка,  $1/C^2(\tau)$  — 3-го порядка.

## УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА. ПРАВИЛО ВАНТ-ГОФФА

Скорость реакции горения, как и любой химической реакции, очень сильно зависит от температуры. Это связано с тем, что химическое взаимодействие частиц осуществляется при их столкновениях; однако число столкновений молекул очень велико, и если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию частиц, то все реакции протекали бы практически мгновенно. Аррениус постулировал, что столкновения молекул будут эффективны (т. е. будут приводить к реакции) только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии, чтобы разорвать или ослабить связи в исходных частицах и тем самым создать возможность образования новых молекул, — так называемой *энергией активации*.

*Энергия активации* — это минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию. С ростом температуры число активных молекул быстро увеличивается, что приводит к резкому возрастанию скорости реакции.

Согласно закону Аррениуса константа скорости реакции

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (1.35)$$

где  $k_0$  — фактор эффективности соударений;

$E_a$  — энергия активации, кДж/моль;

$R$  — универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  Дж/(моль·К);

$T$  — значение температуры, К.

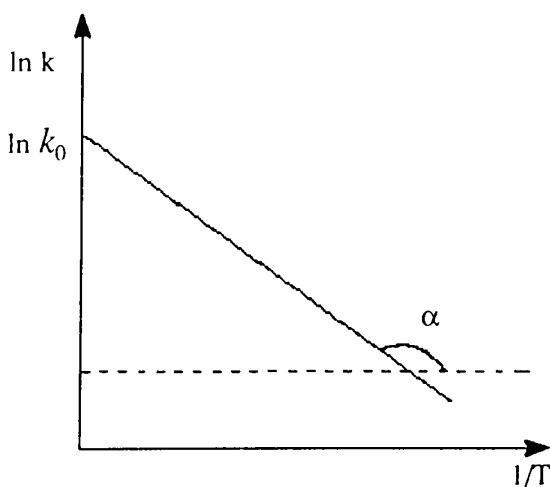
Для большинства реакций  $E_a$  находится в пределах 60—250 кДж/моль, если  $E_a$  близка к нулю, то реакция протекает взрывообразно.

Логарифм константы скорости линейно зависит от обратной температуры (рис. 1.3). Значение энергии активации  $E_a$  и логарифм предэкспоненциального множителя  $k_0$  можно определить графически (тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат):

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_a}{R}.$$

Зная энергию активации реакции и константу скорости при какой-либо температуре  $T_1$ , по

Рис. 1.3. Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры



уравнению Аррениуса можно рассчитать значение константы скорости при любой температуре  $T_2$ , исходя из уравнения

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (\text{I.36})$$

В упрощенном виде для узкого интервала температур можно пользоваться *правилом Вант-Гоффа*: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции увеличивается в 2—4 раза.

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (\text{I.37})$$

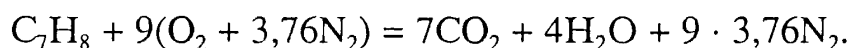
где  $v_1$  и  $v_2$  — скорости реакций при значениях температуры соответственно  $T_1$  и  $T_2$ ;

$\gamma$  — температурный коэффициент реакции, т. е. число, показывающее во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на каждые 10 градусов.

Чем больше скорость реакции, тем меньше времени требуется для ее протекания, т. е.:  $\frac{v_2}{v_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$ .

### ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА

1. Написать формально-кинетическое уравнение скорости реакции горения толуола

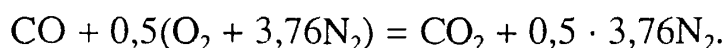


*Решение.* Скорость этой реакции согласно закону действующих масс можно записать  $v = k[\text{C}_7\text{H}_8][\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2]^9$ . Необходимо помнить, что полученный частный порядок реакции по кислороду, равный 9, является формальным.

2. Как изменится скорость реакции горения угарного газа, если концентрацию его увеличить от 0,8 до 1,8 моль/м<sup>3</sup>?

*Решение.*

Составляем уравнение реакции горения угарного газа:



Запишем математическое выражение закона действия масс этой реакции:

$$v = k[\text{CO}][\text{O}_2]^{0,5}.$$

При концентрации CO, равной 0,8 моль/м<sup>3</sup>,  $v = k[0,8][O_2]^{0,5}$ , при увеличении концентрации CO до 1,8 моль/м<sup>3</sup> —  $v = k[1,8][O_2]^{0,5}$ .

Определяем увеличение скорости химической реакции:

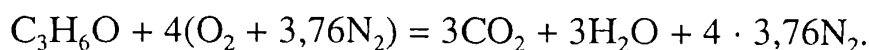
$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{1,8k [O_2]^{0,5}}{0,8k [O_2]^{0,5}} = 2,25 \text{ раза.}$$

*Ответ:* при увеличении концентрации оксида углерода скорость реакции горения возросла в 2,25 раза.

3. Во сколько раз изменится скорость реакции горения ацетона в воздухе, если концентрации реагирующих компонентов возрастут в 3 раза?

*Решение.*

Составляем уравнение горения ацетона в воздухе:



Запишем закон действующих масс для данной (гомогенной) горючей системы:

$$v_1 = k[C_3H_6O][O_2 + 3,76N_2]^4;$$

$$v_2 = k[3 \cdot C_3H_6O][3 \cdot (O_2 + 3,76N_2)]^4 =$$

$$= 3 \cdot 3^4 k[C_3H_6O][O_2 + 3,76N_2]^4 = 3^5 k[C_3H_6O][O_2 + 3,76N_2]^4.$$

Рассчитаем, во сколько раз изменилась скорость реакции горения ацетона в воздухе, если концентрации увеличились в три раза:

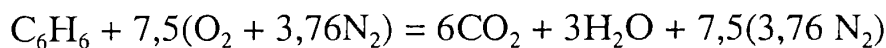
$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{3^5 k [C_3H_6O][O_2 + 3,76N_2]^4}{k [C_3H_6O][O_2 + 3,75N_2]^4} = 3^5 = 243.$$

*Ответ:* при увеличении концентрации ацетона и воздуха в 3 раза скорость реакции горения возросла в 243 раза.

4. Во сколько раз изменится скорость реакции горения бензола в воздухе, если его концентрация увеличится в 2 раза?

*Решение.*

Записываем реакцию горения бензола в воздухе



и математическое выражение закона действующих масс для этой реакции

$$v_1 = k[C_6H_6][O_2]^{7,5}.$$

При увеличении концентрации бензола в 2 раза выражение для скорости реакции запишется, как  $v_2 = k(2[C_6H_6][O_2]^{7.5})$ , тогда

$$\text{отношение скоростей составит } \frac{v_2}{v_1} = \frac{k \cdot 2 [C_6H_6] \cdot [O_2]^{7.5}}{k [C_6H_6] [O_2]^{7.5}} = 2.$$

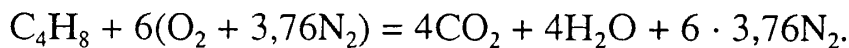
*Ответ:* при увеличении концентрации бензола в 2 раза скорость реакции горения его в воздухе увеличится также в 2 раза.

Концентрация веществ изменяется пропорционально давлению в системе (например, если давление увеличить в 2 раза, то концентрация также увеличится в 2 раза). Согласно закону действия масс скорость реакции с увеличением давления также будет увеличиваться.

5. Во сколько раз изменится скорость реакции горения бутена в кислороде, если давление в системе увеличить в 3 раза?

*Решение.*

Записываем уравнение горения бутена в кислороде



Согласно закону действующих масс,  $v_1 = k[C_4H_8][O_2]^6$ .

При увеличении давления в 3 раза концентрация веществ также увеличится в 3 раза, поскольку концентрация реагирующих веществ изменяется прямо пропорционально давлению  $v_2 = k3[C_4H_8](3[O_2])^6$ , отношение скоростей будет равно

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k3[C_4H_8] \cdot (3[O_2])^6}{k[C_4H_8][O_2]^6} = 3^7 = 2187 \text{ раз.}$$

*Ответ:* при увеличении давления в 3 раза скорость реакции горения бутена в воздухе возрастет в 2187 раз.

6. Энергия активации реакции горения некоего материала в условиях пожара составляет 75,24 кДж/моль. При наличии в его составе  $MnO_2$ , выступающего в качестве катализатора горения, энергия активации снижается до 50,14 кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость реакции горения, если значение температуры составляет 850 °С?

*Решение.*

Обозначим энергию активации реакции без катализатора через  $E_a$ , а с катализатором — через  $E'_a$ ; соответствующие константы скорости реакции обозначим через  $k$  и  $k'$ . Используя уравнение Аррениуса, находим отношение констант скоростей реакций, осуществляемых с катализатором и без катализатора

$$\frac{k'}{k} = \frac{e^{-E'_a/RT}}{e^{-E_a/RT}} = e^{(E_a - E'_a)/RT},$$

отсюда  $\ln \frac{k'}{k} = 2,30 \lg \frac{k'}{k}$  или  $\ln \frac{k'}{k} = 2,30 \lg \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{RT}$ .

Подставляя в последнее уравнение данные задачи, выражая энергию активации в джоулях и учитывая, что  $T = 1123 \text{ К}$ , находим

$$\lg \frac{k'}{k} = 2,30 \lg \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{RT} = \frac{(75,24 - 50,14) \cdot 10^3}{2,30 \cdot 8,314 \cdot 1123} = 1,17.$$

Отсюда находим  $k'/k = 14,79$ .

Таким образом, снижение энергии активации на 25,1 кДж привело к увеличению скорости реакции в 14,79 раз.

*Ответ:* в присутствии катализатора скорость реакции горения увеличивается в 14,79 раза.

7. Для одной из реакций горения опытным путем были определены константы скорости: при 1016 К — 0,0067, при 1081 К — 0,1059. Определить энергию активации данной реакции.

*Решение.* Используя уравнение Аррениуса, получаем

$$2,3 \lg \left( \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right) = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где  $k_{T_1}, k_{T_2}$  — константы скорости реакции при значениях температуры  $T_1$  и  $T_2$ ;

$R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

$E_a$  — энергия активации данной реакции, Дж/моль.

Отсюда энергия активации определяется, как  $E_a = \left[ R \cdot 2,3 \lg \left( \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right) \right] \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ . Преобразуем это выражение и рассчитаем энергию активации

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot 2,3 \lg (k_{T_2}/k_{T_1})}{T_2 - T_1} =$$

$$= \frac{8,31 \cdot 1016 \cdot 1081 \cdot 2,3 \lg (0,1059/0,0067)}{1081 - 1016} = 387,2 \text{ кДж/моль.}$$

*Ответ:* энергия активации реакции составляет 387,2 кДж/моль.

8. Во сколько раз возрастет скорость реакции окисления водорода в кислороде при повышении температуры с 300 до 400 °С? Температурный коэффициент реакции равен 3.

*Решение.* Согласно правилу Вант-Гоффа,  $\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}} = 3^{\frac{400-300}{10}} = 59\,049$ .

*Ответ:* скорость реакции окисления водорода при увеличении температуры на 100 °С возрастет в 59 049 раз.

9. При температуре 300 °С деревянный брусок сгорает за 50 мин. Через какое время он сгорит при увеличении температуры на 50 °С, если температурный коэффициент реакции равен 2.

*Решение.* По правилу Вант-Гоффа

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}} = 2^{\frac{350-300}{10}} = 32; \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2}; \quad \frac{50}{\tau_2} = 32; \quad \tau_2 = 1,6 \text{ мин.}$$

*Ответ:* при увеличении температуры от 300 до 350 °С деревянный брусок сгорит через 1,6 мин.

10. На сколько градусов нужно повысить температуру реакции, чтобы скорость ее возросла в 80 раз? Температурный коэффициент реакции равен 3.

*Решение.* Согласно правилу Вант-Гоффа  $\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}$ ; Логарифмируя это уравнение, получим  $\lg 80 = \frac{t_2-t_1}{10} \lg 3 = (t_2 - t_1) \cdot 0,048$ , тогда

$(t_2 - t_1) = \lg 80 / 0,048 = 39,6 \approx 40$  °С.

*Ответ:* для увеличения скорости реакции в 80 раз необходимо повысить температуру на 40 °С.

### ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Написать формально-кинетические уравнения скоростей следующих химических реакций:

- 1)  $C_3H_9N_{(r)} + \dots (O_2 + 3,76N_2) = \dots$
- 2)  $C_2H_6 + \dots (O_2 + 3,76N_2) = \dots$
- 3)  $Al + \dots Cl_2 = AlCl_3$
- 4)  $CH_3COCH_3 + \dots (O_2 + 3,76N_2) = \dots$
- 5)  $C_4H_9OH + \dots (O_2 + 3,76N_2) = \dots$
- 6)  $Al_{тв} + \dots (O_2 + 3,76N_2) = \dots$
- 7)  $C_{12}H_{22}O_{11} + \dots (O_2 + 3,76N_2) = \dots$
- 8)  $FeS_2 + \dots O_2 + H_2O = FeSO_4 + 2H_2SO_4$
- 9)  $C_{10}H_{16} + \dots Cl_2 = 16HCl + 10C$
- 10)  $CH_4 + \dots (O_2 + 3,76N_2) = \dots$
- 11)  $CO + \dots (O_2 + 3,76N_2) = \dots$



- 12)  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$
- 13)  $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$
- 14)  $\text{C}_2\text{H}_2 + \dots (\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2) = \dots$
- 15)  $\text{C}_6\text{H}_6 + \dots (\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2) = \dots$
- 16)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \dots (\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2) = \dots$
- 17)  $\text{P} + \dots (\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2) = \dots$

2. Во сколько раз изменится скорость химической реакции в огне-тушителе:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$ , если концентрация серной кислоты и бикарбоната натрия уменьшится в 2 раза?

3. Во сколько раз изменится скорость реакции горения этиленгликоля ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ), если давление в системе увеличится в 2,5 раза?

4. Во сколько раз изменится скорость реакции горения ацетиленна в кислороде, если давление смеси увеличить в 4 раза?

5. Во сколько раз изменится скорость горения кислородно-пропановой смеси, если концентрацию пропана увеличить от 10 до 25 %?

6. Как изменится скорость реакции между сернистым ангидридом и кислородом  $\text{SO}_2 + \dots \text{O}_2 = \dots \text{SO}_3$ , если объем газовой смеси уменьшить в 4 раза?

7. Как изменится скорость реакции взаимодействия газовой смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \dots$ , если давление в системе увеличится в 3 раза?

8. Во сколько раз изменится скорость реакции горения этана при повышении давления от 100 кПа до 1000 кПа?

9. Во сколько раз изменится скорость реакции горения этилена при снижении давления от 5 до 2 атмосфер?

10. Записать кинетическое уравнение скорости реакции горения паров ацетона в кислороде, если его концентрация равна 6 %.

11. При какой концентрации кислорода скорость горения этилен-кислородной смеси будет больше: при 92 % или 54 %?

12. Во сколько раз скорость горения ацетиленна на стехиометрической концентрации больше, чем на верхнем концентрационном пределе распространения пламени?

13. Как изменится скорость реакции горения паров пентана в воздухе, если содержание его паров уменьшить в 3,5 раза?

14. Как изменится скорость реакции горения сероводорода, если давление увеличить в 4 раза?

15. Определить, во сколько раз следует увеличить давление в системе, чтобы скорость образования  $\text{NO}_2$  по реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  возросла в 1000 раз?

16. Как изменится скорость реакции горения углерода, если концентрация кислорода в воздухе увеличится от 0,5 моль до 1 моля?

17. Реакция между веществами  $A$  и  $B$  протекает по уравнению:  $A + 2B = C$ . Концентрация вещества  $A$  равна 1,5 моль/м<sup>3</sup>, а вещества  $B$  — соответственно 3 моль/м<sup>3</sup>. Константа скорости реакции равна 0,4.

Вычислить скорость реакции в начальный момент времени и по истечении некоторого времени, когда прореагирует 75 % вещества А.

18. Реакция взаимодействия оксида азота с кислородом протекает по уравнению  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ . Концентрация кислорода в некоторый момент времени составила  $0,05 \text{ моль/м}^3$ , а оксида азота  $0,03 \text{ моль/м}^3$ . Как изменится скорость реакции при увеличении концентрации кислорода до  $0,1 \text{ моль/м}^3$ , а оксида азота до  $0,06 \text{ моль/м}^3$ ?

19. При протекании процесса горения в системе  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$  концентрация угарного газа увеличилась от  $0,03$  до  $0,12 \text{ моль/м}^3$ , а концентрация кислорода — от  $0,02$  до  $0,06 \text{ моль/м}^3$ . Во сколько раз возросла скорость реакции?

20. Определить, сколько вещества прореагирует ко времени  $\tau = 6,2 \cdot 10^3 \text{ с}$ , если начальная концентрация его равна  $0,8 \text{ моль/м}^3$ , константа скорости реакции при температуре  $655 \text{ К}$  равна  $8,8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Реакция протекает по уравнению  $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$ .

21. Найти начальную скорость реакции горения этилена в воздухе и скорость ее по истечении некоторого времени, когда концентрация этилена уменьшится на  $0,01 \text{ моль/м}^3$ , если начальные концентрации этилена и кислорода воздуха составляют соответственно  $0,03$  и  $0,05 \text{ моль/м}^3$ , а константа скорости реакции равна  $0,4$ .

22. Реакция протекает по уравнению  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{S}$ . Как изменится скорость реакции при разбавлении реагирующей смеси в 2 раза?

23. Определите, во сколько раз изменится скорость реакции горения этилацетата, если его концентрация увеличится от  $0,5$  до  $2,7 \text{ кмоль/м}^3$ .

24. Рассчитайте скорость реакции горения бензола в воздухе, если через  $25 \text{ с}$  после начала реакции молярная концентрация бензола была  $0,25 \text{ моль/м}^3$ , а через  $45 \text{ с}$  от начала реакции стала равна  $0,05 \text{ моль/м}^3$ .

25. Рассчитайте скорость реакции горения этилового спирта, если через  $10 \text{ с}$  после начала реакции молярная концентрация окислителя была  $0,56 \text{ моль/м}^3$ , а через  $55 \text{ с}$  от начала реакции стала равна  $0,12 \text{ моль/м}^3$ .

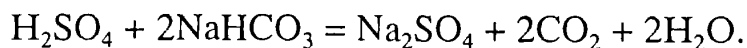
26. Рассчитайте значение константы скорости реакции горения бутилгликоля, если при концентрациях горючего вещества и окислителя, равных соответственно  $0,11 \text{ моль/м}^3$  и  $0,76 \text{ моль/м}^3$ , скорость реакции равна  $0,0043 \text{ моль/(м}^3 \cdot \text{с)}$ .

27. Для реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  найдено, что при  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  константа скорости реакции составляет  $0,00119 \text{ с}^{-1}$ , а при  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  она равна  $3,58 \text{ с}^{-1}$ . Определите, во сколько раз увеличивается скорость реакции.

28. Рассчитайте значение константы скорости реакции горения воздушной смеси паров сероуглерода, если при концентрациях его и кислорода воздуха, равных соответственно  $0,34$  и  $0,76 \text{ моль/м}^3$ , скорость реакции составляет  $0,018 \text{ моль/(м}^3 \cdot \text{с)}$ .

29. Рассчитайте скорость протекания реакции пиролиза древесины, если концентрация продуктов пиролиза через 20 мин после начала реакции была равна  $1,41 \text{ моль/м}^3$ , а через 40 мин увеличилась втрое.

30. Вычислить среднюю скорость реакции, протекающей в химическом огнетушителе, если концентрация серной кислоты была  $1 \text{ моль/м}^3$ , а через 2 мин стала равна  $0,4 \text{ моль/м}^3$ . Реакция протекает по уравнению:



31. Как изменится скорость реакции, протекающей в огнетушителе, если концентрацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$  уменьшить в 2 раза, а концентрацию  $\text{NaHCO}_3$  увеличить в 3 раза?

32. Определить количество йодистого водорода, разложившегося за время  $\tau = 10^3 \text{ с}$  на йод и водород, если исходная концентрация его была  $1,9 \text{ моль/м}^3$ , а константа скорости реакции  $1,35 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

33. Через некоторое время после начала реакции  $3A + B = 2B + \Gamma$  концентрация веществ составила:  $[A] = 0,03 \text{ моль/м}^3$ ,  $[B] = 0,01 \text{ моль/м}^3$ ,  $[\Gamma] = 0,008 \text{ моль/м}^3$ . Каковы исходные концентрации веществ  $A$  и  $\Gamma$ ?

34. Рассчитайте, во сколько раз увеличится скорость реакции горения ацетилена в кислороде, если концентрацию его в смеси увеличить в 4 раза? Для данной реакции по имеющимся экспериментальным данным графически определите порядок и константу скорости реакции.

Время $\tau$ , мин	0	2	4	8
$C_{\text{C}_2\text{H}_2}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,20	0,18	0,16	0,12

35. Рассчитайте, во сколько раз изменится скорость реакции горения бутана в воздухе, если давление смеси увеличить в 1,5 раза? Для данной реакции по имеющимся экспериментальным данным графически определите порядок и константу скорости реакции.

Время $\tau$ , мин	0	2	4	8
$C_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,31	0,29	0,25	0,22

36. В системе протекает реакция термического разложения бензола  $2\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2$ . При температуре  $473 \text{ К}$  давление в системе с течением времени составило:

Время $\tau$ , мин	0	5	10	15
$P$ , кПа	95,5	96,5	97	98,5

Определить порядок реакции и рассчитать константу скорости реакции.

37. Во сколько раз возрастет скорость реакции разложения линолеума при повышении температуры пожара от 275 до 589 °С? Температурный коэффициент этой реакции равен 2,3.

38. Во сколько раз возрастет скорость реакции горения резины при повышении температуры от 1323 до 1373 К, если ее температурный коэффициент равен 2?

39. Температурный коэффициент реакции горения ацетона равен 3, 4. Как изменится скорость данной реакции при понижении температуры в очаге горения на 50 °С?

40. Как повлияет на скорость реакции горения алюминиевой пудры увеличение температуры на 120 °С, если температурный коэффициент данной реакции равен 2,4?

41. При 760 °С некоторая реакция на пожаре протекает за 15 мин. Приняв температурный коэффициент реакции равным 3, рассчитать, через какое время закончится данная реакция, если: а) значение температуры пожара возросло до 1030 °С; б) в результате применения огнетушащих средств значение температуры в зоне реакции упало до 280 °С.

42. Как изменится скорость реакции горения смеси паров пропилового спирта с кислородом, если повысить ее температуру от 460 до 500 °С? Температурный коэффициент реакции принять равным 2.

43. При температуре 150 °С реакция протекает за 25 мин. Через какое время закончится реакция при температуре 0 °С, если температурный коэффициент реакции равен 4?

44. При какой температуре реакция горения кокса закончится за 15 мин, если при температуре 783 К она продолжается 120 мин? Температурный коэффициент реакции равен 3.

45. Рассчитать время протекания реакции самовозгорания промасленной ваты при температуре 90 °С и температурном коэффициенте равном 3, если при температуре 120 °С эта реакция заканчивается за 90 мин.

46. Во сколько раз увеличится скорость реакции горения при повышении температуры на 100 °С, если ее температурный коэффициент равен 3.

47. Во сколько раз увеличится скорость реакции горения при повышении температуры от 700 до 1000 °С, если принять температурный коэффициент реакции равным 2.

48. На сколько градусов повышается значение температуры пожара, если скорость реакции горения возрастает в 50 раз; в 100 раз? Температурный коэффициент реакции равен 2.

49. Реакции горения двух веществ при 750 °С протекают с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент первой реакции равен 2, а второй реакции — 2,5. Найти соотношение скоростей этих реакций при 950 °С.

50. При температуре 500 °С горение некоторого материала заканчивается за 16 мин. Через сколько мин сгорит данный материал, если температуру увеличить на 100 °С; понизить на 150 °С?

51. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции горения каменного угля, если при увеличении температуры на  $50\text{ }^\circ\text{C}$  скорость реакции возрастает в 15,6 раза?

52. Температурный коэффициент скорости реакции горения бензина равен 2,3. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если повысить температуру на  $75\text{ }^\circ\text{C}$ ?

53. Во сколько раз увеличится скорость реакции горения, протекающей при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , если энергию активации ее уменьшить на  $4\text{ кДж/моль}$ ?

54. Чему равна энергия активации реакции пиролиза древесины, если при повышении температуры от  $350$  до  $370\text{ }^\circ\text{C}$  ее скорость увеличивается в 2 раза?

55. Каково значение энергии активации реакции горения, скорость которой при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в 10 раз больше, чем при  $950\text{ }^\circ\text{C}$ ?

56. Энергия активации реакции  $\text{O}_{3(r)} + \text{NO}_{(r)} = \text{O}_{2(r)} + \text{NO}_{2(r)}$  равна  $10\text{ кДж/моль}$ . Во сколько раз изменится скорость реакции при повышении температуры от  $20$  до  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ?

57. Константа скорости реакции горения при  $816\text{ К}$  равна  $0,067\text{ с}^{-1}$ , а при  $891\text{ К}$  — соответственно  $0,1076\text{ с}^{-1}$ . Определить энергию активации данной реакции.

58. При повышении температуры на  $50\text{ }^\circ\text{C}$  скорость реакции возросла в 1200 раз. Вычислить температурный коэффициент реакции по правилу Вант-Гоффа.

59. Вычислить энергию активации реакции  $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$ , если константа скорости при температуре  $855\text{ К}$  равна  $8,8 \cdot 10^{-5}\text{ с}^{-1}$ , а при температуре  $945\text{ К}$  она составляет  $1,1 \cdot 10^{-2}\text{ с}^{-1}$ .

60. Определить энергию активации разложения оксида азота на азот и кислород, если константа скорости реакции при  $1525\text{ К}$  равна  $7,8 \cdot 10^{-7}\text{ с}^{-1}$ , а при  $1245\text{ К}$  она составляет  $1,8 \cdot 10^{-7}\text{ с}^{-1}$ .

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Как называется раздел химии, изучающий скорости и механизмы протекания химических реакций?

2. Что называется общим и частным порядками реакции?

3. От каких факторов зависит скорость реакции горения?

4. Какие реакции относятся к автокаталитическим?

5. Какие виды катализаторов вы знаете? Как называются катализаторы, используемые в пожаротушении? Привести примеры.

6. Изменится ли значение константы скорости реакции:

а) при замене одного катализатора другим;

б) при изменении концентраций реагирующих веществ?

7. Зависит ли тепловой эффект реакции от ее энергии активации? Ответ обосновать.

8. Для какой реакции — прямой или обратной — энергия активации больше, если прямая реакция идет с выделением теплоты?

9. Зависит ли температурный коэффициент скорости реакции от значения энергии активации? Ответ обосновать.

10. Зависит ли значение энергии активации реакции гетерогенного горения от площади поверхности твердого реагента и ее структуры?

11. Реакция взаимодействия смеси водорода с кислородом (гремучего газа) протекает с выделением большого количества теплоты. Однако для того, чтобы реакция началась, смесь необходимо нагреть как это объяснить?

12. Чем главным образом объясняется снижение скорости реакции горения при применении ингибиторов:

- а) увеличением энергии активации;
- б) снижением средней кинетической энергии движения молекул;
- в) уменьшением числа столкновений молекул при разбавлении смеси;
- г) ростом числа активных молекул?

13. Какие из перечисленных действий приведут к изменению константы скорости реакции горения:

- а) изменение давления;
- б) изменение температуры;
- в) изменение объема;
- г) введение ингибитора; изменение концентрации горючего и окислителя;
- д) изменение концентрации продуктов реакции?

14. Увеличение скорости реакции горения с ростом температуры главным образом вызывается:

- а) увеличением средней кинетической энергии молекул;
- б) возрастанием числа активных молекул;
- в) ростом числа столкновений?

15. Скорость, каких реакций увеличивается с ростом температуры:

- а) любых; б) экзотермических; в) эндотермических?

16. Если константа скорости одной реакции горения больше константы скорости второй реакции горения, то какое соотношение наблюдается между энергиями активации этих реакций:

- а)  $E_{a1} > E_{a2}$ ;
- б)  $E_{a1} < E_{a2}$ ;
- в) нельзя определить.

## 1.4. РАСЧЕТ ПЛОЩАДИ ПОЖАРА В УСЛОВИЯХ НЕОГРАНИЧЕННОГО ГАЗООБМЕНА

### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В настоящее время около 90 % пожаров во всем мире происходит внутри различных помещений. Такие пожары наносят наибольший суммарный социальный, экономический и экологический ущерб. На пожарах в помещениях ежегодно погибает людей больше, чем в различных войнах и вооруженных конфликтах. Расчет показывает, что при горении мебели в квартире на рядовом пожаре, который имеет среднестатистическую площадь около 5 м<sup>2</sup>, среднеобъемную температуру 500—600 °С, за время свободного развития (около 20 мин) в окружающую среду выбрасывается 500—900 м<sup>3</sup> продуктов горения. В их состав входит, как известно, целая гамма вредных и отравляющих веществ. Только в Екатеринбурге суммарный объем выбросов в атмосферу от квартирных пожаров ежегодно составляет (2—4) · 10<sup>6</sup> м<sup>3</sup>.

Площадь пожара — это нормативный параметр, используемый для решения целого ряда практических задач, таких как определение сил и средств, привлекаемых для тушения пожара, проектирование автоматических систем пожарной защиты и т. д.

При расчете площади пожара принимается ряд допущений.

*Первое:* пожарная нагрузка в помещении однородна и распределена равномерно по всей площади пола. Это означает, что распространение фронта пламени происходит непрерывно.

*Второе:* газообмен не влияет на скорость и направление распространения пожара, т. е. пожар регулируется нагрузкой.

*Третье:* фронт пламени распространяется во все стороны и с одинаковой скоростью. Следовательно, площадь пожара может иметь форму круга, полукруга, четверти круга, сектора, прямоугольника или квадрата (рис. 1.4).

*Четвертое:* в первые 10 мин свободного развития пожара его линейная скорость  $V_{л}$  равна половине значения, указанного в табл. П.1.7 для соответствующего объекта, т. е. при  $\tau \leq 10$  мин  $V_{л} = 0,5V_{л}^{\text{табл}}$ ; при  $\tau > 10$  мин  $V_{л} = V_{л}^{\text{табл}}$ .

*Пятое:* когда фронт пламени достигает ограждающей конструкции, он принимает форму прямоугольника.

При расчете площади пожара введем следующие условные обозначения:

 — место возникновения пожара;

$\tau$  — время, мин;

$S_{п}^{\tau}$  — площадь пожара в момент времени  $\tau$ , м<sup>2</sup>;

$L_{\tau}$  — путь, пройденный фронтом пламени к моменту времени  $\tau$ , м;

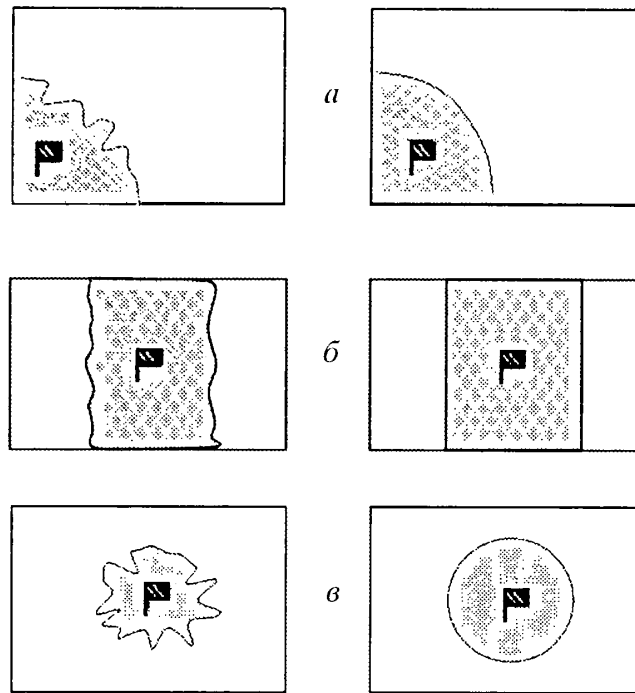


Рис. 1.4. Приведение площади пожара к правильной геометрической форме (а—в)

$V_{\text{л}}^{\text{табл}}$  — табличное значение линейной скорости распространения пожара, м/мин (для некоторых объектов приведено в П. 1.7).

Таким образом, площадь пожара  $S_{\text{п}}$  в каждый из моментов времени рассчитывается по основным формулам, приведенным в табл. 1.5.

Учитывая, что на начальной стадии развития пожара (длительность которой принимается равной 10 мин)  $V_{\text{л}} = 0,5 \cdot V_{\text{л}}^{\text{табл}}$  (м/мин) путь  $L_{\tau}$  (м), пройденный фронтом пламени к моменту  $\tau$ , будет равен

$$L = 0,5 \cdot V_{\text{л}}^{\text{табл}} \tau \quad \text{при } \tau \leq 10 \text{ мин}; \quad (\text{I.38})$$

$$L = L_{10} + L_{\tau-10} \quad \text{при } \tau > 10 \text{ мин}, \quad (\text{I.39})$$

где  $L_{10}$  — путь, который проходит фронт пламени за первые 10 мин,

$$L_{10} = 0,5 \cdot V_{\text{л}}^{\text{табл}} 10 = 5 \cdot V_{\text{л}}^{\text{табл}}; \quad (\text{I.40})$$

$L_{\tau-10}$  — путь, который проходит фронт пламени за оставшееся после 10 мин время ( $\tau - 10$ ),

$$L_{\tau-10} = V_{\text{л}}^{\text{табл}} (\tau - 10). \quad (\text{I.41})$$

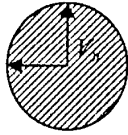

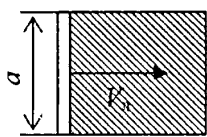
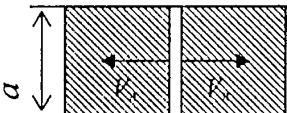
Тогда при  $\tau > 10$  мин:

$$L = L_{10} + L_{\tau-10} = 5V_{\text{л}}^{\text{табл}} + V_{\text{л}}^{\text{табл}} (\tau - 10) \quad (\text{I.42})$$

или 
$$L_{\tau} = V_{\text{л}}^{\text{табл}} \cdot (\tau - 5). \quad (\text{I.43})$$



Основные формулы для расчета площади пожара

Форма площади пожара	Формулы для расчета площади пожара $S_n$ , м <sup>2</sup>	
	$\tau \leq 10$ мин $V_n = 0,5V_n^{табл}\tau$	$\tau > 10$ мин $V_n = 0,5V_n^{табл}$
Круговая 	$S_n = \pi(0,5V_n^{табл}\tau)^2$	$S_n = \pi[5V_n + V_n(\tau - 10)]^2$
Угловая 	$S_n = 0,25\pi(0,5V_n^{табл}\tau)^2$	$S_n = 0,25\pi[5V_n + V_n(\tau - 10)]^2$
Односторонняя прямоугольная 	$S_n = 0,5V_n^{табл}a\tau$	$S_n = [5V_n + V_n(\tau - 10)]a$
Двусторонняя прямоугольная 	$S_n = V_n^{табл}a\tau$	$S_n = [5V_n + V_n(\tau - 10)]2a$

Усредненные значения линейной скорости ( $V_n^{табл}$ ) для разных объектов приведены в табл. П.1.7.

Результаты расчетов представляются в виде плана и графика распространения пожара. Для этого положение фронта пламени отмечается на плане объекта прямыми линиями, на которых указываются расчетные моменты времени. Промежутки между линиями заштриховываются. Полученный таким образом рисунок является планом распространения пожара.

По значениям  $S_n^r$  в масштабе строится зависимость  $S_n = f(\tau)$ , которая называется *графиком изменения площади пожара*, или *графиком распространения пожара в помещении*.

Расчет площади пожара в заданный момент времени целесообразно проводить в следующей последовательности:

- 1) нарисовать план помещения и отметить на нем место возникновения пожара;
- 2) найти  $L$  по формулам (I.38)—(I.43);
- 3) на плане помещения отложить  $L_r$ ; установить, где будет находиться фронт пламени, указать значение  $\tau$ ;
- 4) учитывая, что при достижении ограждающих конструкций фронт пламени спрямляется, определить форму полученной геометрической фигуры;
- 5) найти площадь пожара в соответствии с планом помещения по одной из формул, приведенных в табл. I.5.

Если момент времени заранее не задан, то порядок расчетов, построения плана и графика может быть следующим:

- 1) нарисовать план помещения с указанием на нем места возникновения пожара;
- 2) выбрать характерные точки — детали объекта, до которых будет доходить фронт пламени (ограждающие конструкции, перегородки, проемы и т. п.);
- 3) рассчитать  $L_{10}$  — путь, который проходит фронт пламени за первые 10 мин, т. е. со скоростью  $V_{л} = 0,5 \cdot V_{л}^{\text{табл}}$ ;
- 4) найти расстояние  $L_{\tau}$  до первой опорной точки и найти время  $\tau$ , за которое это расстояние будет пройдено, выразив его из формул (I.40)—(I.41), если  $L_{\tau} \leq L_{10}$ , или (I.41)—(I.42), если  $L_{\tau} > L_{10}$ ;
- 5) определить  $S_{н}^{\tau}$  по описанной выше схеме;
- 6) повторить расчеты для всех остальных опорных точек;
- 7) построить план и график распространения пожара.

### ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА

1. Рассчитать площадь пожара в помещении на 5-й, 15-й и 20-й мин с момента его возникновения и время полного охвата помещения пламенем (рис. I.5), если скорость распространения пожара равна 1,1 м/мин, фактический предел огнестойкости двери — 12 мин.

*Решение.*

1. Пожар возник возле двери, следовательно, отсчет предела ее огнестойкости начнется с первой минуты развития пожара, а значит, в правое помещение пламя проникнет через 12 мин с момента возгорания. До 12-й мин пожар будет распространяться только в одном помещении.

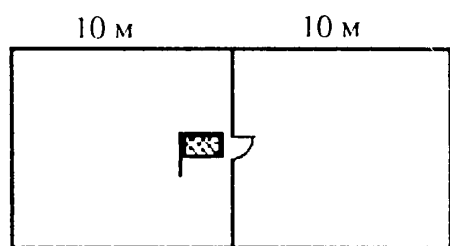
2. Расстояние, пройденное фронтом пламени за первые 5 мин, составит

$$L_5 = 0,5V_{л}^{\text{табл}}\tau = 0,5 \cdot 1,1 \cdot 5 = 2,75 \text{ м.}$$

До ближайших боковых стен — 4 м. Следовательно, фронт пламени на 5-й мин будет иметь форму полукруга (рис. I.6):

$$S_{н}^5 = 3,14 \cdot 2,75^2/2 = 11,9 \text{ м}^2.$$

3. Расстояние, которое фронт пламени проходит за 15 мин, будет равно



$$L_{15} = L_{10} + L_{2-10} = 5V_{л}^{\text{табл}} + V_{л}^{\text{табл}}(\tau - 10) = 5 \cdot 1,1 + 1,1 \cdot (15 - 10) = 11 \text{ м.}$$

Рис. I.5. План помещения и место возникновения пожара

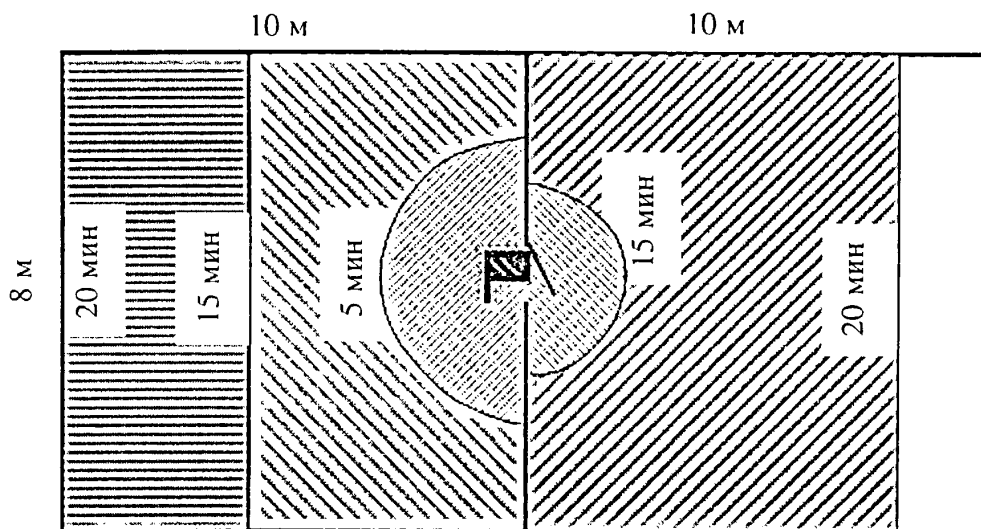


Рис. 1.6. План распространения пожара

К этому времени в левом помещении он уже достигнет боковых стен и примет форму прямоугольника размерами  $8 \times 10$  м, площадью  $S_1 = 80 \text{ м}^2$ .

Тогда все помещение, находящееся слева от двери, к этому моменту времени будет охвачено пламенем (см. рис. 1.6).

После прогорания двери в смежном помещении пожар будет распространяться всего  $15 - 12 = 3$  мин со скоростью  $V_{\text{д}}^{\text{табл}}$ , так как  $\tau > 10$  мин.

Расстояние, пройденное фронтом пламени за эти 3 мин, составит

$$L_3 = 1,1 \cdot 3 = 3,3 \text{ м.}$$

Следовательно, в смежном помещении фронт пламени имеет форму полукруга площадью:

$$S_2 = \pi 3,3^2 / 2 = 17,1 \text{ м}^2.$$

Общая площадь пожара на 15-й мин:

$$S_{\text{п}}^{15} = S_1 + S_2 = 80 + 17,1 = 97,1 \text{ м}^2.$$

К 20-й мин фронт пламени может пройти расстояние

$$L_{20} = 5 \cdot 1,1 + 1,1(20 - 10) = 16,5 \text{ м.}$$

В правом помещении пожар будет распространяться в течение  $20 - 12 = 8$  мин.

Расстояние, пройденное за это время, составит

$$L_8 = 1,1 \cdot 8 = 8,8 \text{ м.}$$

Достигнув боковых стен, фронт пламени примет форму прямоугольника размером  $8 \times 8,8$  м. Общая площадь пожара на 20-й мин составит:

$$S_{\text{п}}^{20} = 8 \cdot 10 + 8 \cdot 8,8 = 150,4 \text{ м}^2.$$

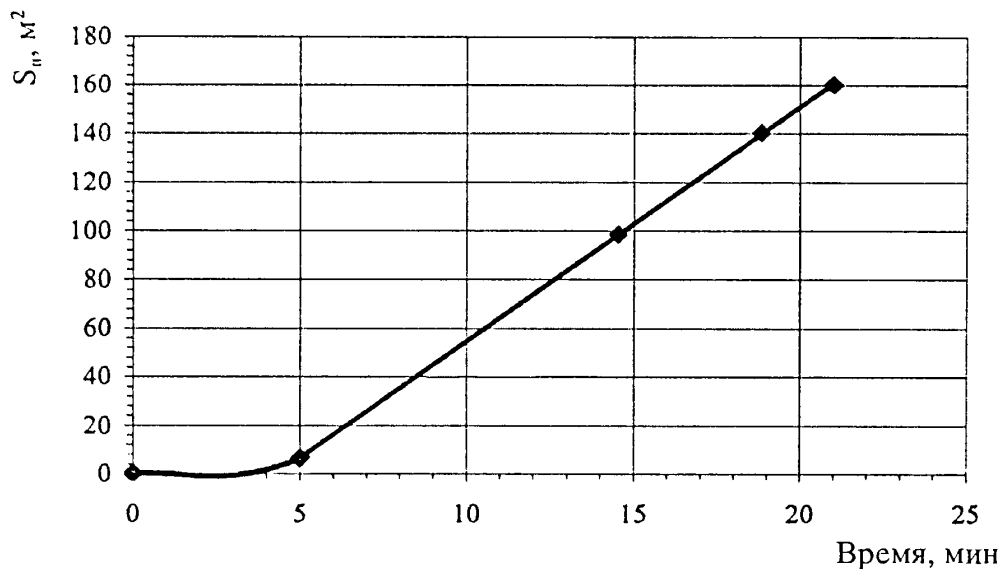


Рис. I.7. График изменения площади пожара

Полный охват всего помещения наступит, когда фронт пламени пройдет оставшиеся  $10 - 8,8 = 1,2$  м (см. рис. 1.6). При скорости  $1,1$  м/мин это произойдет через  $1,2/1,1 = 1,1$  мин.

Расчетное время охвата всего помещения составляет  $20 + 1,1 = 21,1$  мин.

Таким образом,  $S_n^5 = 11,9$  м<sup>2</sup>;  $S_n^{15} = 97,1$  м<sup>2</sup>;  $S_n^{20} = 150,4$  м<sup>2</sup>,  $S_n^{21,1} = 160$  м<sup>2</sup>.

По этим данным строим график изменения площади пожара (рис. I.7).

2. Определить линейную скорость распространения пожара в помещении размерами  $6 \times 14$  м, если на 12-й мин его площадь составила 70 % от площади пола. Пожар возник в нижнем левом углу помещения (рис. I.8).

*Решение.*

1. Определим площадь пожара на 12-й мин:  $S_n^{12} = 0,7 \cdot 6 \cdot 14 = 58,8$  м<sup>2</sup>.

2. Возможно два варианта формы площади пожара — сектор или прямоугольник. Форма сектора получается, если  $L_{12} < a$  (см. рис. I.4а).

Тогда  $S_n^{12} = \pi \cdot L_{12}^2/4 = 58,8$  м<sup>2</sup>. Отсюда  $L_{12} = \sqrt{58,8 \cdot 4/\pi} = 8,6$  м.

Поскольку  $L_{12} > a$ , постольку к данному моменту времени фронт пламени достиг продольной стены и принял форму прямоугольника размерами  $a \cdot L_{12}$  (рис. I.9).

Отсюда  $L_{12} = S_n^{12}/a = 58,8/6 = 9,8$  м.

Зная  $L_{12}$ , выразим  $V_n$  из формулы

$$(I.43) V_n = \frac{L_n}{(\tau - 5)} = \frac{9,8}{12 - 5} = 1,4 \text{ м/мин.}$$

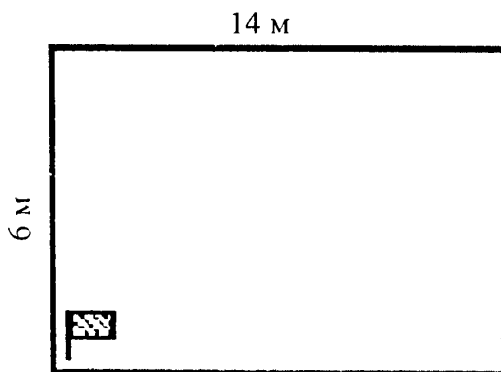


Рис. I.8. План помещения и место возникновения пожара

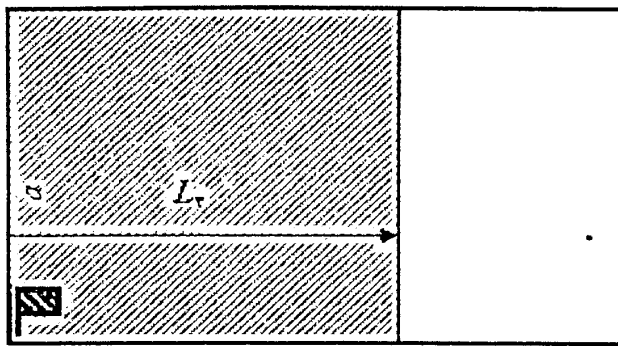


Рис. I.9. Форма площади пожара на 12-й мин

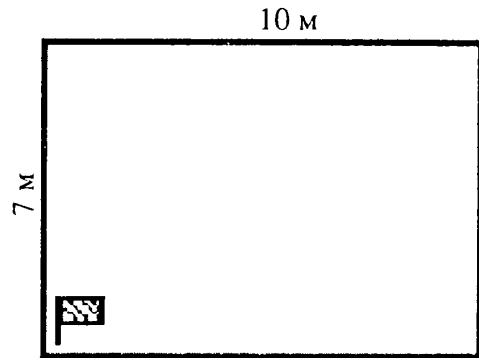


Рис. I.10. План помещения и место возникновения пожара

*Ответ:* линейная скорость распространения пожара в данном помещении составит 1,4 м/мин.

3. Построить график распространения пожара в помещении размерами 7×10 м. Табличное значение линейной скорости составляет 1,2 м/мин, очаг возгорания находится в углу (рис. I.10).

*Решение.*

1. За первые 10 мин фронт пламени пройдет расстояние

$$L_{10} = 0,5V_{л}^{табл} \cdot 10 = V_{л}^{табл} \cdot 5 = 5 \cdot 1,2 = 6 \text{ м.}$$

Это расстояние меньше, чем длина торцевой стены, значит, площадь пожара на 10-й мин будет иметь форму сектора радиусом 6 м (рис. I.11).

Площадь данного сектора равна

$$S_{п}^{10} = \pi L_{10}^2 / 4 = 3,14 \cdot 6^2 / 4 = 28,3 \text{ м}^2.$$

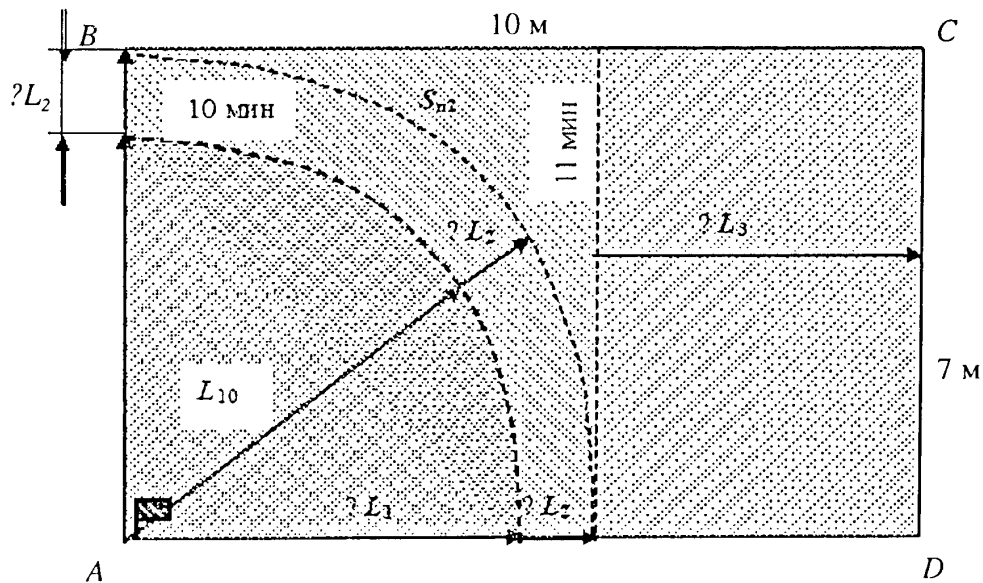


Рис. I.11. Рабочий вариант плана распространения пожара

2. Оставшееся расстояние до продольной стены  $\Delta L_2 = 1$  м. На этом и всех последующих участках пути  $V_n = V_n^{\text{табл}} = 1,2$  м/мин.

Время  $\Delta\tau_2$ , за которое пожар преодолеет расстояние  $\Delta L_2$ , составит

$$\Delta\tau_2 = \Delta L_2 / V_n^{\text{табл}} = 1 / 1,2 = 0,8 \approx 1 \text{ мин.}$$

Время распространения пожара  $\tau = 10 + 1 = 11$  мин.

Путь фронта пламени  $L_{11} = 7$  м.

Фронт пламени в этот момент достигает ограждающей конструкции, он спрямляется, и его площадь  $S_n^{11}$  рассчитывается как площадь квадрата (см. рис. I.11):

$$S_n^{11} = 7 \cdot 7 = 49 \text{ м}^2.$$

3. Из плана пожара (см. рис. I.11) видно, что до противоположной торцевой стены остается расстояние  $\Delta L_3$ , равное  $\Delta L_3 = 10 - 7 = 3$  м.

Это расстояние фронт пламени преодолевает за время  $\Delta\tau_3$ :

$$\Delta\tau_3 = \Delta L_3 / V_n^{\text{табл}} = 3 / 1,2 = 2,5 \approx 2,5 \text{ мин.}$$

Общее время составит  $\tau = 11 + 2,5 = 13,5$  мин. К этому моменту пожар охватит всю площадь помещения:  $S_n^{13,5} = 7 \cdot 10 = 70 \text{ м}^2$ .

Готовый план и график распространения пожара показаны на рис. I.12 и I.13 соответственно.

4. Построить план и график распространения пожара в помещении, разделенном перегородкой с дверным проемом. Дверь расположена по середине перегородки. Размеры помещения указаны на плане (рис. I.14). Очаг возгорания находится возле центра торцевой стены левого помещения. Линейная скорость распространения пожара равна 0,8 м/мин. Фактический предел огнестойкости двери составляет 22 мин.

*Решение.*

1. За первые десять мин фронт пламени пройдет расстояние:

$$L_{10} = 0,5 V_n^{\text{табл}} \cdot 10 = 5 V_n^{\text{табл}} = 5 \cdot 0,8 = 4 \text{ м.}$$

Это расстояние меньше, чем половина длины торцевой стены, значит, площадь пожара на 10-й мин будет иметь форму полукруга радиусом 4 м (рис. I.15). Площадь полукруга равна

$$S_n^{10} = \pi L_{10}^2 / 2 = 3,14 \cdot 4^2 / 2 = 25,12 \approx 25 \text{ м}^2.$$

2. Оставшееся расстояние до продольной стены  $\Delta L_1 = 1$  м. На этом и всех последующих участках пути —  $V_n = V_n^{\text{табл}} = 0,8$  м/мин.

Время  $\Delta\tau_1$ , за которое пожар преодолеет расстояние  $\Delta L_1$ , составит

$$\Delta\tau_1 = \Delta L_1 / V_n^{\text{табл}} = 1 / 0,8 = 1,25 \text{ мин.}$$

Время распространения пожара —  $\tau = 10 + 1,25 = 11,25$  мин.

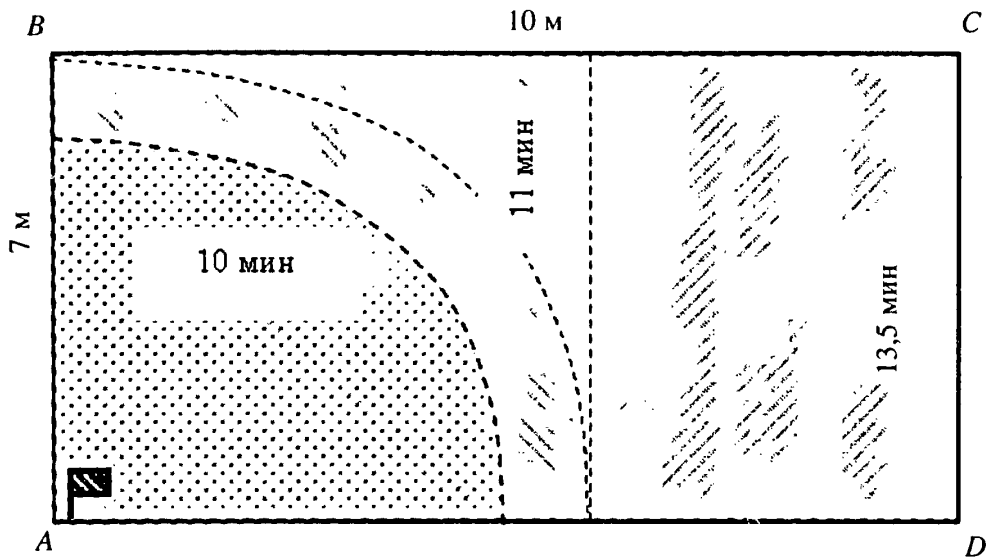


Рис. I.12. План распространения пожара

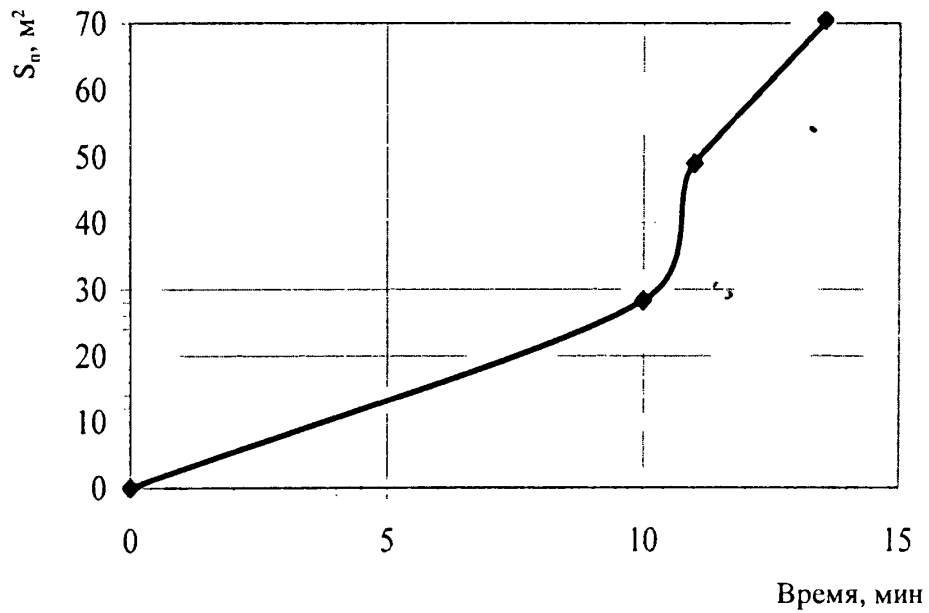


Рис. I.13. График изменения площади пожара

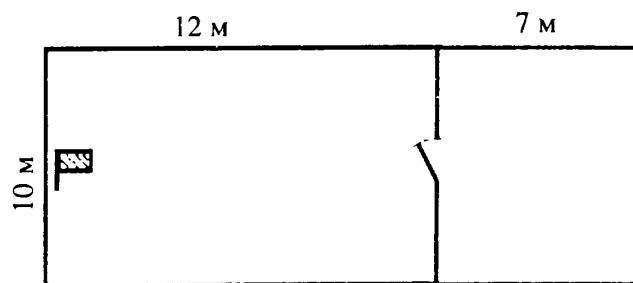


Рис. I.14. План помещения

Путь фронта пламени:

$$L_{11,25} = L_{10} + L_{t-10} = 5V_n^{\text{табл}} + V_n^{\text{табл}}(\tau - 10) = \\ = 5 \cdot 0,8 + 0,8(11,25 - 10) = 5 \text{ м.}$$

Фронт пламени в этот момент достигает ограждающей конструкции, он спрямляется, и его площадь  $S_n^{11,5}$  рассчитывается как площадь прямоугольника (рис. I.15):

$$S_n^{11,25} = 10 \cdot 5 = 50 \text{ м}^2.$$

3. Из плана пожара (рис. I.15) видно, что до перегородки остается расстояние  $\Delta L_2$ :

$$\Delta L_2 = 12 - 5 = 7 \text{ м.}$$

Это расстояние фронт пламени преодолет за время  $\Delta\tau_2$ :

$$\Delta\tau_2 = \Delta L_2 / V_n^{\text{табл}} = 7 / 0,8 = 8,75 \text{ мин.}$$

Время распространения составит  $\tau = 11,25 + 8,75 = 20$  мин.

К этому моменту пожар охватит всю левую часть помещения:

$$S_n^{20} = 10 \cdot 12 = 120 \text{ м}^2.$$

4. Предел огнестойкости двери — 22 мин. В этот промежуток времени площадь пожара будет неизменной. Рост площади пожара продолжится через  $20 + 22 = 42$  мин. Поэтому  $S_n^{20} = S_n^{42} = 120 \text{ м}^2$ .

5. Принимается, что в правой части помещения распространение фронта пламени начнется от центра двери. Пожар к этому времени уже в стадии полного развития,  $V_n = V_n^{\text{табл}}$ .

Расстояние от центра двери до ближайшей стены  $\Delta L_3 = 5$  м.

Фронт пламени его пройдет за время  $\Delta\tau_3$ :

$$\Delta\tau_3 = \Delta L_3 / V_n^{\text{табл}} = 5 / 0,8 = 6,3 \text{ мин.}$$

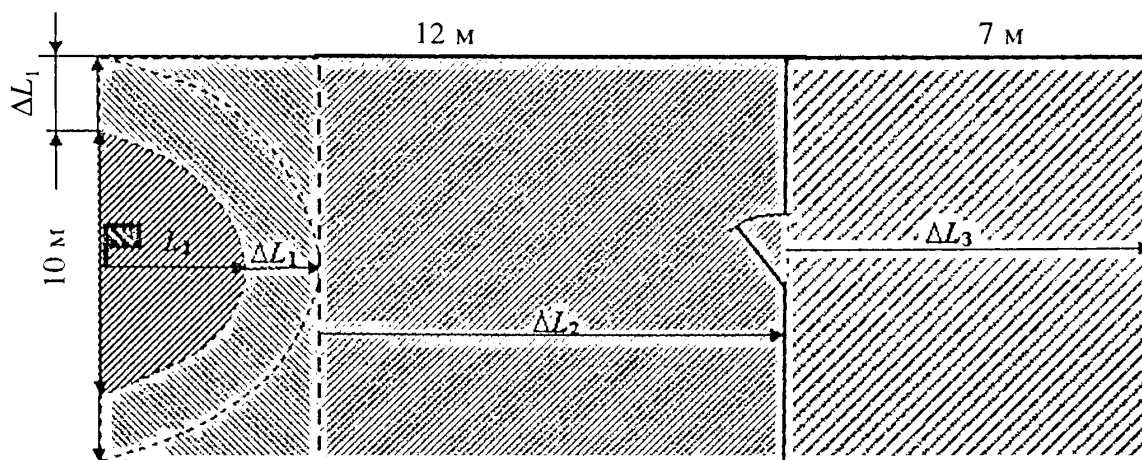


Рис. I.15. Промежуточный вариант плана распространения пожара



Время распространения пожара  $\tau = 42 + 6,3 = 48,3$  мин.

Так как фронт пламени в этот момент достигает ограждающей конструкции, он спрямляется, и его площадь в данной части помещения

$$\Delta S_3 = 10 \cdot \Delta L_3 = 10 \cdot 5 = 50 \text{ м}^2.$$

Площадь пожара на данный момент времени (см. рис. I.15):

$$S_n^{48,3} = 120 + 50 = 170 \text{ м}^2.$$

6. Из плана пожара (см. рис. I.15) видно, что до правой торцевой стены остается расстояние  $\Delta L_4$ :

$$\Delta L_4 = 7 - 5 = 2,0 \text{ м.}$$

Это расстояние фронт пламени преодолет за время  $\Delta \tau_4$ :

$$\Delta \tau_4 = \Delta L_4 / V_{\text{д}}^{\text{табл}} = 2 / 0,8 = 2,5 \text{ мин.}$$

Общее время составит  $\tau = 48,3 + 2,5 = 50,8 \approx 51$  мин. К данному моменту времени пожар охватит всю площадь помещения:

$$S_n^{51} = 10 \cdot (12 + 7) = 190 \text{ м}^2.$$

Готовый план и график распространения пожара показаны на рис. I.16 и I.17.

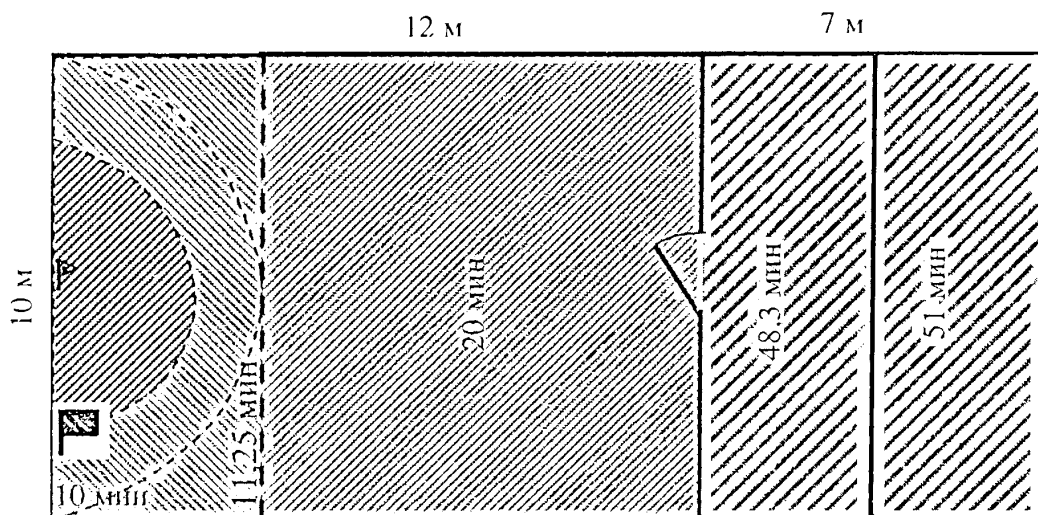


Рис. I.16. План распространения пожара

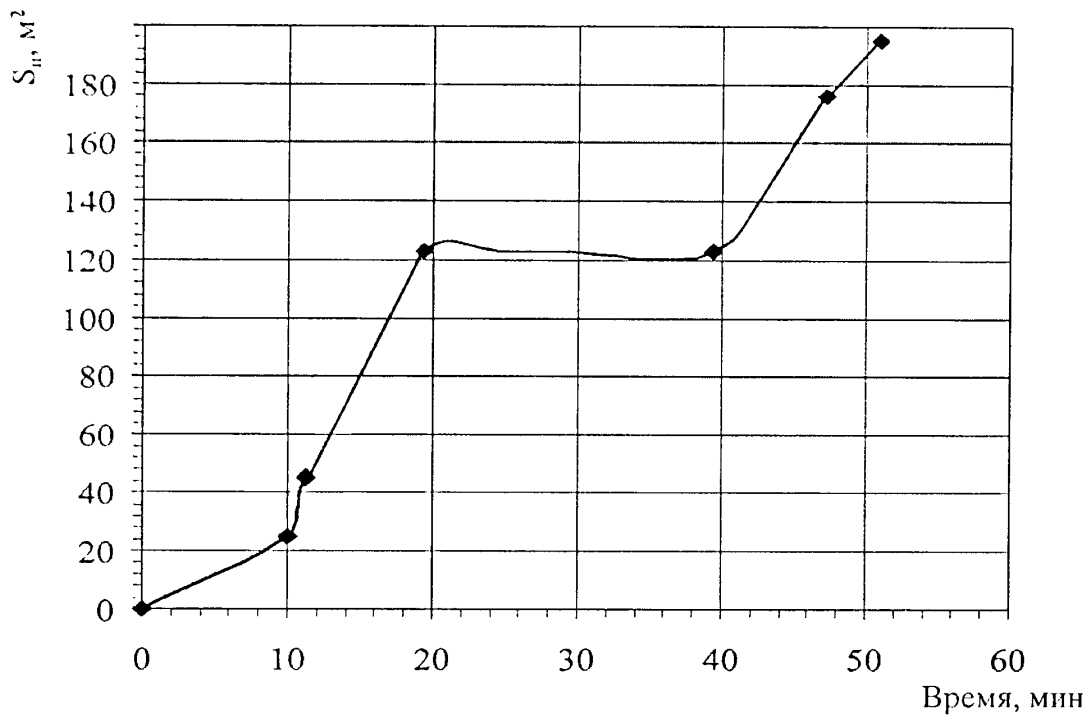
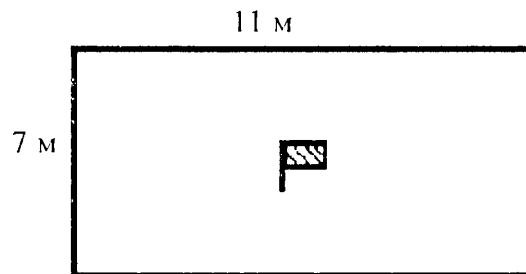


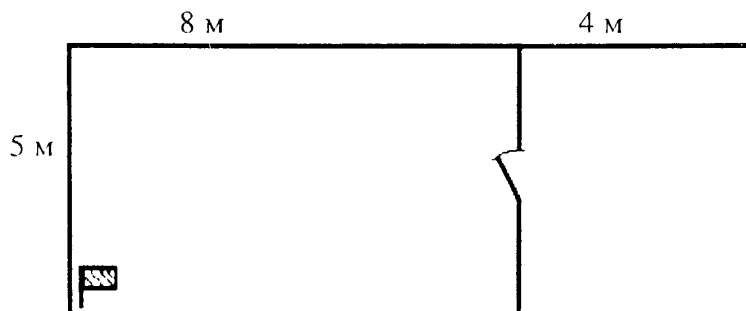
Рис. I.17. График изменения площади пожара

### ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

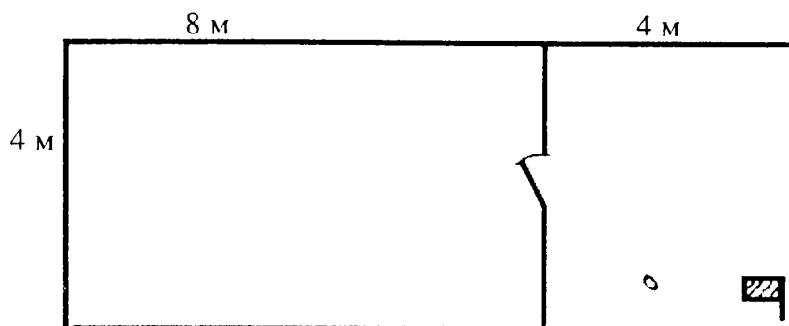
1. Построить план и график распространения пожара в помещении размерами  $7 \times 11$  м, если линейная скорость составляет  $0,9$  м/мин, очаг возгорания находится в центре помещения.



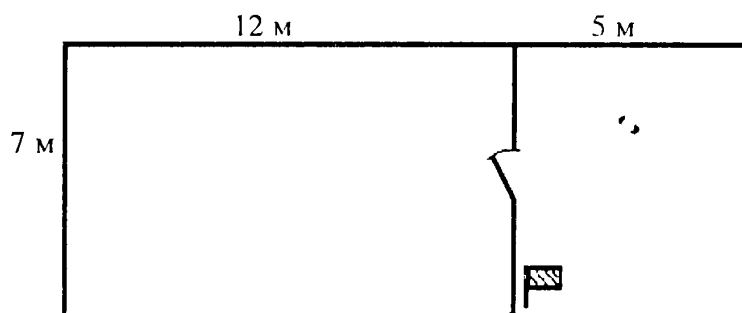
2. Построить план и график распространения пожара в помещении, разделенном перегородкой с дверным проемом. Дверь расположена посередине перегородки. Размеры помещения указаны на плане. Очаг возгорания находится в углу левой части помещения. Линейная скорость распространения равна  $0,6$  м/мин. Предел огнестойкости двери составляет  $15$  мин.



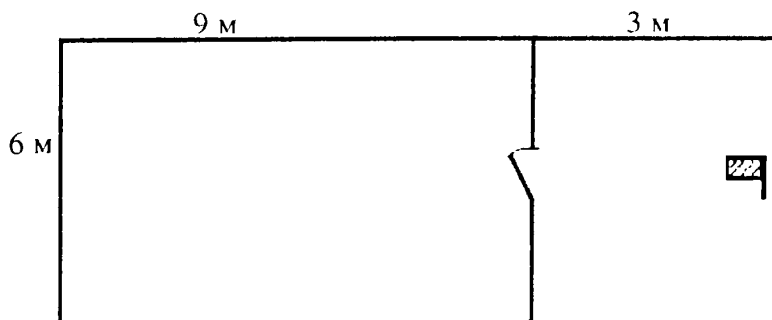
3. Построить план и график распространения пожара в помещении, разделенном перегородкой с дверным проемом. Дверь расположена посередине перегородки. Размеры помещения указаны на плане. Очаг возгорания находится в дальнем углу правой части помещения. Линейная скорость распространения равна 0,9 м/мин. Предел огнестойкости двери составляет 30 мин.



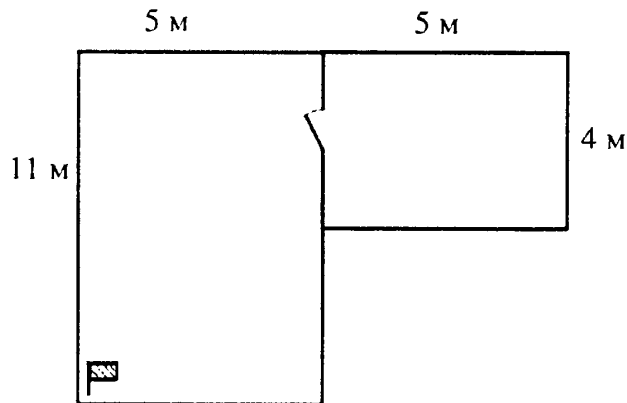
4. Построить план и график распространения пожара в помещении, разделенном перегородкой с дверным проемом. Дверь расположена посередине перегородки. Размеры помещения указаны на плане. Очаг возгорания находится в ближнем углу правой части помещения. Линейная скорость распространения равна 0,8 м/мин. Предел огнестойкости двери составляет 15 мин.



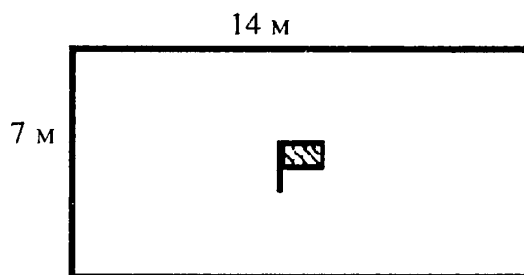
5. Построить план и график распространения пожара в помещении, разделенном перегородкой с дверным проемом. Дверь расположена посередине перегородки. Размеры помещения указаны на плане. Очаг возгорания находится в середине торцевой стены правой части помещения. Фактический предел огнестойкости двери составляет 12 мин.



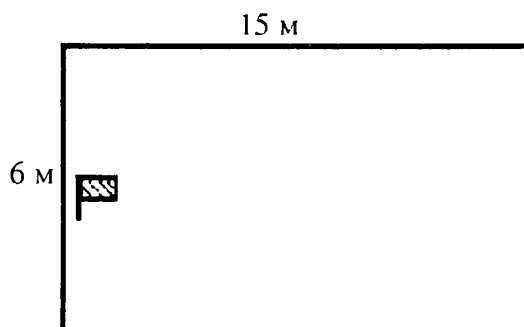
6. Построить план и график распространения пожара в помещении, разделенном перегородкой с дверным проемом. Дверь расположена посередине перегородки. Размеры помещения указаны на плане. Очаг возгорания находится в углу левой части помещения. Линейная скорость распространения равна 1,1 м/мин. Предел огнестойкости двери составляет 45 мин.



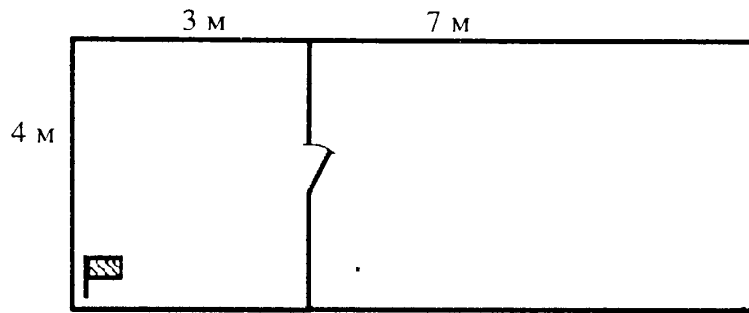
7. Определить линейную скорость распространения пожара в помещении размерами 7×14 м, если на 15-й мин площадь пожара составила 65 % от площади пола. Пожар возник в центре помещения.



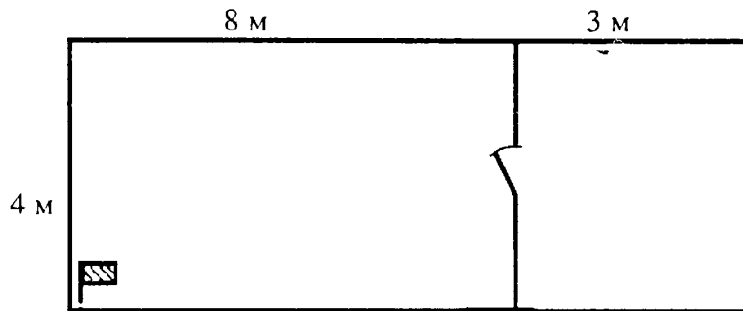
8. Определить линейную скорость распространения пожара в помещении размерами 6×15 м, если на 12-й мин площадь пожара составила 70 % от площади пола. Пожар возник возле левой торцевой стены.



9. Определить площадь пожара в помещении (см. рис.) через 5, 15, 30 мин после его начала, если линейная скорость выгорания составила 0,9 м/мин. Предел огнестойкости двери — 0,3 ч. Построить план и график развития пожара.



10. Определить площадь пожара в помещении (см. рис.) через 8, 16, 32 мин после его начала, если линейная скорость выгорания составила 1,2 м/мин. Фактический предел огнестойкости двери — 0,25 ч. Построить план и график развития пожара.



11. Построить план и график распространения пожара в помещении (см. рис. I.18) на моменты времени  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ . Определить время

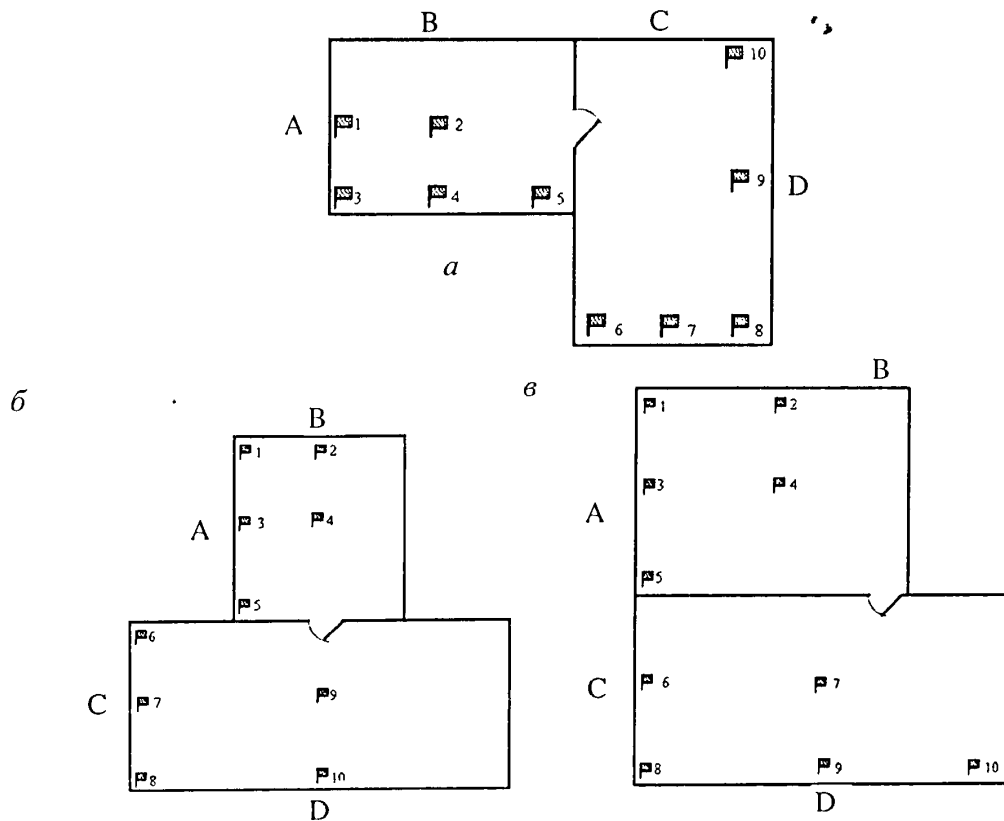



Рис. I.18. Построение площади пожара в помещении (а—в)

Параметры помещения для задачи 11

Номер варианта	Рисунок	A, м	B, м	C, м	D, м
1	<i>a</i>	5	6	5	10
2		6	7	5	9
3		5	8	6	10
4		8	8	6	8
5		5	6	7	7
6		7	7	7	14
7		7	8	8	12
8		6	8	7	14
9		5	6	5	10
10		8	8	6	12
11	<i>б</i>	6	5	5	10
12		7	6	6	9
13		8	5	8	12
14		8	8	6	10
15		6	5	7	16
16		7	7	8	14
17		8	7	7	12
18		8	6	5	10
19		6	5	8	16
20		8	10	6	14
21	<i>в</i>	5	6	5	10
22		6	7	5	9
23		5	8	6	10
24		8	8	6	8
25		5	6	7	7
26		7	7	7	14
27		7	8	8	12
28		6	8	7	14
29		5	6	5	10
30		8	8	6	12
31	<i>a</i>	7	6	7	16
32	<i>б</i>	5	5	3	14

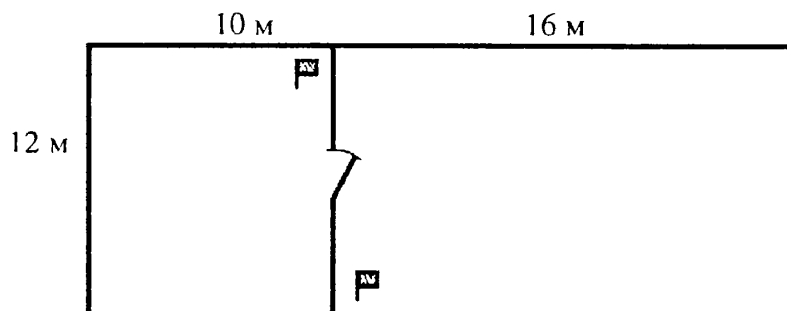
Таблица I.7

Табличная линейная скорость, моменты времени и местоположение очага возгорания  
для задачи 11

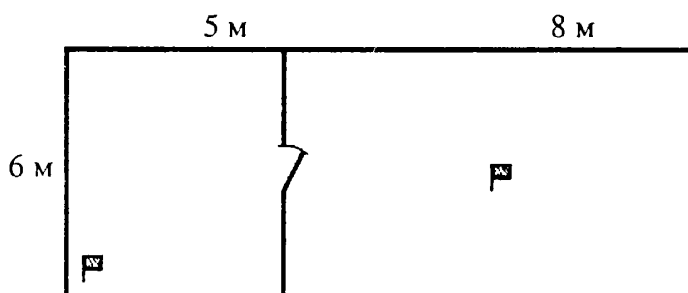
Номер варианта	Положение очага 	Линейная скорость распространения, м/мин	Время $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ , мин
1	1	0,6	5, 12, 17, 30
2	3	0,5	6, 16, 20, 35
3	2	0,4	4, 10, 19, 33
4	5	0,4	5, 8, 16, 34
5	6	1,0	5, 14, 28, 36
6	4	0,5	6, 12, 15, 40
7	7	0,6	3, 18, 24, 37
8	8	0,5	7, 17, 20, 35
9	9	1,0	4, 12, 18, 38
10	10	0,8	5, 15, 20, 30
11	1	0,6	5, 12, 17, 39
12	3	0,5	6, 16, 30, 42
13	2	0,4	4, 10, 19, 34
14	5	0,4	6, 8, 16, 36
15	6	1,0	5, 14, 18, 38
16	4	0,5	6, 12, 15, 32
17	7	0,6	3, 17, 27, 31
18	8	0,5	10, 20, 30, 45
19	9	1,0	4, 12, 18, 24
20	10	0,8	5, 15, 20, 25
21	1	0,6	5, 12, 17, 23
22	3	0,5	6, 20, 36, 44
23	2	0,4	4, 10, 19, 38
24	5	0,4	5, 8, 16, 30
25	6	1,0	5, 14, 18, 32
26	4	0,5	6, 12, 15, 37
27	7	0,6	3, 15, 17, 33
28	8	0,5	7, 17, 20, 35
29	9	1,0	4, 12, 18, 39
30	10	0,8	5, 15, 20, 30
31	5	0,7	4, 11, 22, 44
32	2	0,5	5, 20, 35, 45

полного охвата пожаром помещения. Размеры комнат помещения приведены в табл. I.6, табличная линейная скорость, очаг возгорания, значения  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$  приведены в табл. I.7. Предел огнестойкости двери — 15 мин.

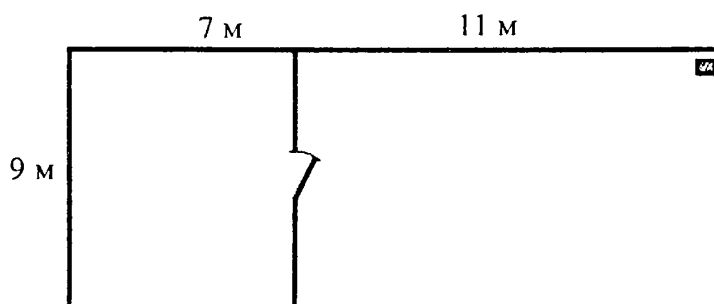
12. Определить, в каком случае по истечении 20 мин пожаром будут охвачены оба помещения, если линейная скорость выгорания составила 1,1 м/мин. Варианты расположения очага возгорания показаны на рисунке. Предел огнестойкости двери — 45 мин.



13. Определить, в каком случае по истечении 20 мин пожаром будет охвачено все помещение, если линейная скорость выгорания составила 1,1 м/мин. Варианты расположения очага возгорания показаны на рисунке. Предел огнестойкости двери — 15 мин.

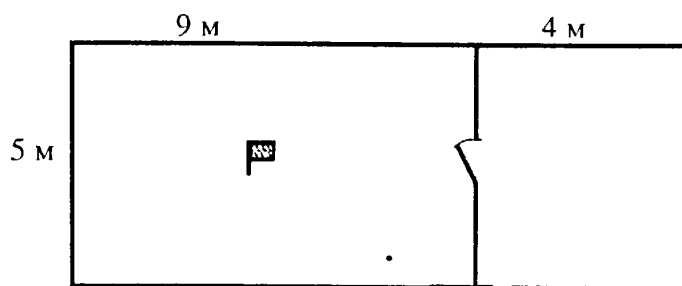


14. Определить время, за которое пожаром будет охвачено все помещение, если линейная скорость выгорания составила 0,5 м/мин. Предел огнестойкости двери — 0,25 ч.

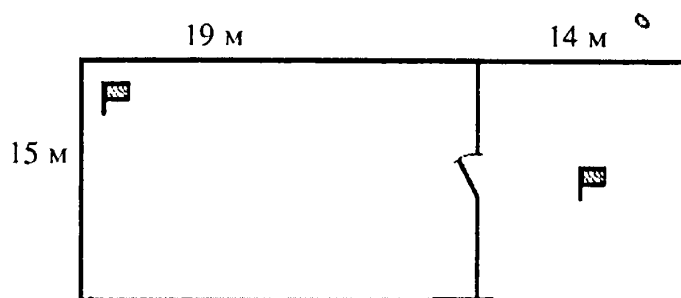


15. Определить время, за которое пожаром будет охвачено все помещение, если линейная скорость выгорания составила 1 м/мин. Предел огнестойкости двери — 0,25 ч.

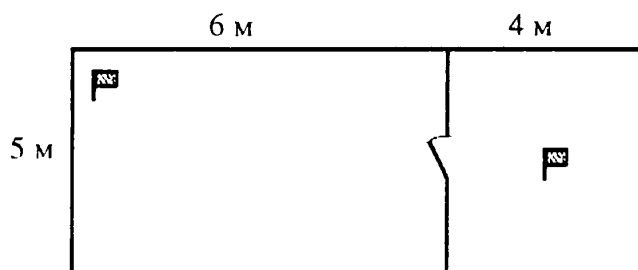




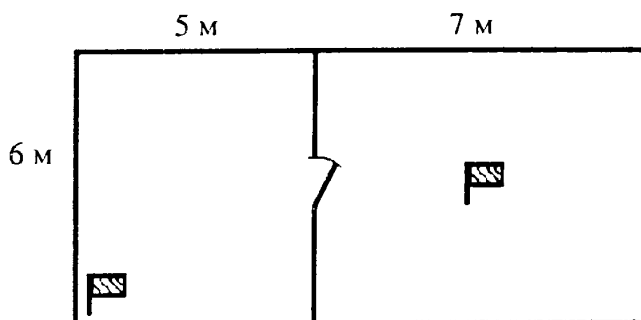
16. Как отличается время, в течение которого возникший пожар полностью охватит оба помещения (см. рис.) в зависимости от места возгорания? Линейная скорость распространения фронта пламени — 0,9 м/мин, предел огнестойкости двери — 30 мин. Места возгорания обозначены на рисунке.



17. Как отличается время, в течение которого возникший пожар полностью охватит оба помещения (см. рис.) в зависимости от места возгорания? Линейная скорость распространения фронта пламени — 0,75 м/мин, предел огнестойкости двери — 0,6 часа.



18. Какое из помещений (см. рис.) будет быстрее охвачено пламенем, если линейная скорость распространения фронта пламени 0,3 м/мин. Места возгорания обозначены на рисунке.



19. В каком из помещений (см. рис. к задаче 18) линейная скорость распространения фронта пламени будет больше, если правое помещение было полностью охвачено пламенем за 32 мин, а второе — за 26 мин.

20. В течение какого времени пожар полностью охватит лесополосу общей протяженностью 520 м, если пожар начался: на краю лесополосы; в ее центре? Линейная скорость распространения пожара — 2,7 м/мин.

21. В течение какого времени склад пиломатериалов общей протяженностью 120 м окажется полностью охвачен пламенем, если пожар начался: на расстоянии 30 м от края склада; в центре склада? Линейная скорость распространения пожара — 1,5 м/мин.

22. В течение какого времени пожар полностью охватит пламенем деревянные сараи плотной застройки протяженностью 56 м, если он начался: в крайнем сарае; на расстоянии 24 м от края застройки? Линейная скорость распространения пламени — 0,93 м/мин.

23. С какой скоростью распространялся пожар по территории лесного массива общей протяженностью 350 м, если до момента полного охвата участка пламенем прошло 45 мин.

24. Определить среднюю скорость распространения степного пожара, если территория протяженностью 0,5 км была полностью охвачена пламенем за 1,5 ч.

### **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ**

1. Сформулируйте определение внутреннего пожара и укажите основные его стадии.

2. Какова динамика основных параметров внутреннего пожара во время его свободного развития?

3. Как влияют размеры помещения и проемов на динамику пожара?

4. Какие геометрические формы может принимать площадь пожара?

5. Как определяется фактическая линейная скорость распространения фронта пламени в зависимости от времени развития пожара?

6. Какую форму принимает фронт пламени, достигая ограждающих конструкций?

7. Назовите основные пути распространения пожара за пределы помещения и обоснуйте их.

8. Назовите факторы, ведущие к полному охвату помещения пламенем.

9. Что такое объемная вспышка? Укажите основные причины этого явления и его возможные последствия.

10. В чем опасность прекращения пламенного горения из-за недостатка кислорода при высокой температуре в помещении при пожаре?

11. Перечислите основные компоненты теплового баланса внутреннего пожара.

12. Что понимают под температурой внутреннего пожара? От чего она зависит?

13. Что является движущей силой газообмена на внутреннем пожаре?

14. Что такое коэффициент избытка воздуха на внутреннем пожаре? Как он изменяется за время свободного развития пожара?

## 1.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ПОДАЧИ ОГNETУШАЩИХ СРЕДСТВ

### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В практических расчетах количество огнетушащих средств, требуемых для прекращения горения, определяют по интенсивности их подачи. Под *интенсивностью подачи* ( $I$ ) понимается количество огнетушащего средства, подаваемого в единицу времени на единицу соответствующего геометрического параметра пожара (площади, объема, периметра или фронта).

Интенсивность подачи огнетушащих средств можно определить опытным путем, а также расчетами при анализе уже потушенных пожаров.

$$I = \frac{g_{\text{ов}}}{60\tau_{\text{т}}\Pi}, \quad (\text{I.44})$$

где  $I$  — интенсивность подачи огнетушащего средства, л/(м<sup>2</sup>·с), кг/(м<sup>2</sup>·с), кг/(м<sup>3</sup>·с), м<sup>3</sup>/(м<sup>3</sup>·с), л/(м·с);

$g_{\text{ов}}$  — расчетный расход огнетушащего вещества во время тушения пожара или проведения опыта, л, кг, м<sup>3</sup>;

$\tau_{\text{т}}$  — время, затраченное на тушение пожара или проведение опыта, мин;

$\Pi$  — величина расчетного параметра пожара: площадь, м<sup>2</sup>; объем, м<sup>3</sup>; периметр или фронт, м.

Интенсивность подачи можно определять через фактический удельный расход огнетушащего средства

$$I = \frac{g_{\text{уд}}}{60\tau_{\text{т}}\Pi}, \quad (\text{I.45})$$

где  $g_{\text{уд}}$  — фактический удельный расход огнетушащего средства за время прекращения горения, л, кг, м<sup>3</sup>.

Для зданий и помещений интенсивность подачи определяют по фактическим расходам огнетушащих средств на имевших место пожарах

$$I = \frac{g_{\text{ф}}}{\Pi}, \quad (\text{I.46})$$

где  $g_{\text{ф}}$  — фактический расход огнетушащего средства за время прекращения горения, л, кг, м<sup>3</sup>.

В зависимости от расчетной единицы параметра пожара (м<sup>2</sup>, м<sup>3</sup>, м), интенсивность подачи огнетушащих средств подразделяют на *поверхностную*  $I_{\text{с}}$  [л/(м<sup>2</sup>·с)], *объемную*  $I_{\text{в}}$  [кг/(м<sup>3</sup>·с)] и *линейную*  $I_{\text{л}}$  [л/(м·с)].

Чаще всего интенсивность подачи рассчитывают на единицу площади пожара

$$I = \frac{g_{\text{ов}}}{S_{\text{п}}}, \quad (\text{I.47})$$

где  $g_{\text{ов}}$  — секундный расход огнетушащего вещества, л/с, кг/с;

$S_{\text{п}}$  — площадь пожара, м<sup>2</sup>.

Этой формулой мы будем пользоваться и при решении задач.

В том случае, если в нормативных документах и справочной литературе отсутствуют данные по интенсивности подачи огнетушащих средств на защиту объектов ( $I_3$ ), например при пожарах в зданиях, то ее устанавливают, исходя из характеристик объекта, обстановки на пожаре и условий осуществления боевых действий или принимают уменьшенной в 4 раза по сравнению с требуемой интенсивностью подачи на тушение пожара

$$I_3 = 0,25I_{\text{тр}}. \quad (\text{I.48})$$

Линейная интенсивность подачи огнетушащих средств в справочной литературе, как правило, не приводится. Она зависит от обстановки на пожаре и, если используется при расчете огнетушащих средств, ее находят как производный показатель от поверхностной интенсивности подачи

$$I_{\text{л}} = I_{\text{с}} h_{\text{т}}, \quad (\text{I.49})$$

где  $h_{\text{т}}$  — глубина тушения, м (принимается для лафетных стволов 10 м, для ручных — 5 м).

Общая интенсивность подачи огнетушащих средств складывается из интенсивности подачи огнетушащего средства, непосредственно участвующего в прекращении горения  $I_{\text{пр.г}}$ , и интенсивности потерь  $I_{\text{пот}}$

$$I = I_{\text{пр.г}} + I_{\text{пот}}. \quad (\text{I.50})$$

Средние практически целесообразные интенсивности подачи огнетушащих средств, называемые оптимальными (требуемыми), установленные опытным путем и практикой тушения пожаров, приведены в табл. I.4.

Удельный расход огнетушащего вещества  $g_{\text{уд}}$  (л/м<sup>2</sup>, кг/м<sup>2</sup>, л/м<sup>3</sup>, кг/м<sup>3</sup>) при тушении по поверхности определяется по формуле

$$g_{\text{уд}} = I \tau_{\text{т}} = \frac{g_{\text{ов}}}{S_{\text{п}}} \tau_{\text{т}}, \quad (\text{I.51})$$

При объемном тушении удельный расход определяется по формуле

$$g_{\text{уд}} = I \tau_{\text{т}} = \frac{g_{\text{ов}}}{V_{\text{помещ}}} \tau_{\text{т}}, \quad (\text{I.52})$$

где  $V_{\text{помещ}}$  — объем помещения, м<sup>3</sup>.

Теоретический удельный расход  $g_{уд}^{теор}$ , л/м<sup>3</sup>, л/м<sup>2</sup>, кг/м<sup>2</sup>, кг/м<sup>3</sup>,

$$g_{уд}^{теор} = \frac{Q_{треб}}{Q_{охл}}, \quad (I.53)$$

где  $Q_{треб}$  — количество тепла, которое требуется отвести от зоны горения или поверхности материала для снижения температуры пламени до температуры потухания (кДж/м<sup>3</sup>, кДж/м<sup>2</sup>);

$Q_{охл}$  — охлаждающий эффект огнетушащего вещества (кДж/л, кДж/кг, кДж/м<sup>3</sup>).

Теоретическая интенсивность подачи  $I_{теор}$  при тушении пламени над поверхностью, л/(с·м<sup>2</sup>), кг/(с·м<sup>2</sup>):

$$I_{теор} = \frac{g_{отв}^{треб}}{Q_{охл}}, \quad (I.54)$$

где  $g_{отв}^{треб}$  — удельная интенсивность теплоотвода от пламени, требуемая для его охлаждения до температуры потухания, кВт/м<sup>2</sup>.

Требуемую интенсивность теплоотвода можно приближенно оценить по формуле

$$g_{отв}^{треб} = (1 - f)kQ_{н}', \quad (I.55)$$

где  $f$  — коэффициент теплотерь излучением;

$k$  — коэффициент снижения температуры пламени до температуры потухания;

$Q_{н}'$  — приведенная теплота пожара

$$Q_{н}' = \beta V_{м}' Q_{н}, \quad (I.56)$$

Здесь  $Q_{н}$  — низшая теплота сгорания пожарной нагрузки, кДж/кг (для некоторых веществ и материалов приведена в табл. П.1.8—П.1.12;

$\beta$  — коэффициент недожога;

$V_{м}'$  — приведенная массовая скорость выгорания пожарной нагрузки для данного вида горючего материала, кг/(м<sup>2</sup>·с), для некоторых веществ указана в табл. П.1.13., П.1.14.

Для жидкостей  $f \approx 0,3$ ;  $k \approx 0,28$ , для твердых материалов  $f \approx 0,4$ ;  $k \approx 0,22$ .

Интенсивность подачи огнетушащих средств определяет время тушения пожара и затраты огнетушащего вещества.

Время тушения  $\tau_t$  — время от начала подачи огнетушащего вещества до момента прекращения горения.

Графическая зависимость времени тушения и удельного расхода огнетушащего вещества от интенсивности подачи называется *кривой тушения* (см. рис. I.19).

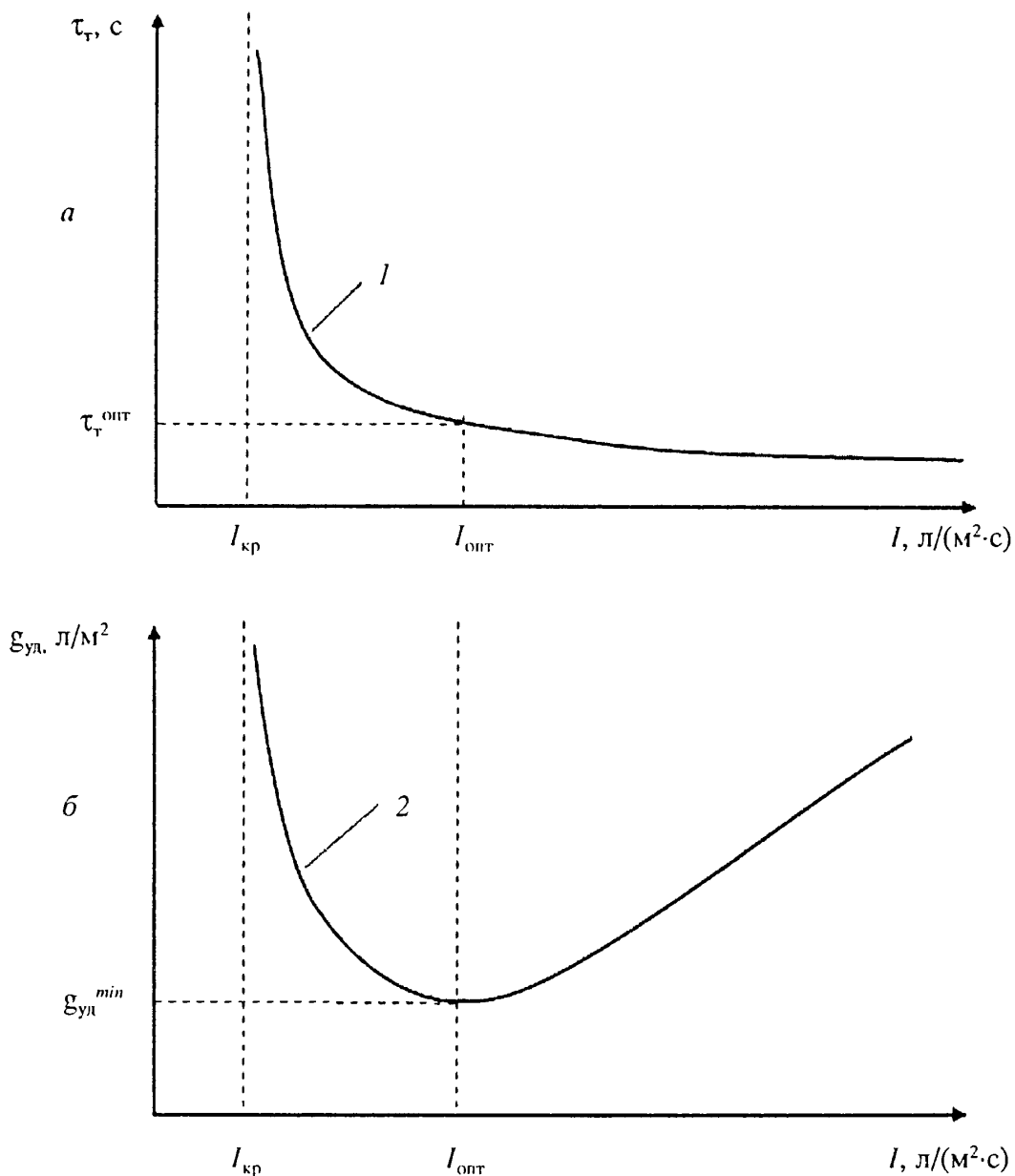


Рис. 1.19. Зависимость времени тушения (а) и удельного расхода (б) от интенсивности подачи огнетушащего вещества

Время тушения зависит от соотношения фактической и критической интенсивностей подачи вещества. Если фактическая интенсивность подачи огнетушащего вещества равна критической, то тушение не достигается. При тушении пенами критической является интенсивность подачи, равная интенсивности разрушения пены; при тушении газовыми составами и аэрозолями — интенсивность утечки огнетушащего вещества из заполняемого объема помещения; при тушении водой по поверхности — интенсивность подачи, компенсирующая лучистый тепловой поток к горячей поверхности от собственного пламени и внешних источников излучения.

Интенсивность подачи, при которой удельный расход огнетушащего вещества минимален, считается *оптимальной*  $I_{\text{опт}}$ .

Эффективность применяемого огнетушащего вещества и способа подачи можно оценить с помощью показателя эффективности тушения  $\Pi_{\text{эт}}$  и коэффициента использования  $K_{\text{и}}$ . Показатель эффективности тушения  $\Pi_{\text{эт}}$  определяется следующим образом:

$$\Pi_{\text{эт}} = \frac{1}{I\tau_{\text{т}}^2} = \frac{1}{g_{\text{уд}}\tau}. \quad (\text{I.57})$$

Теоретический коэффициент использования огнетушащего вещества  $K_{\text{и}}$  определяется из соотношения теоретического и фактического удельного расхода

$$K_{\text{и}} = \frac{g_{\text{теор}}}{g_{\text{факт}}}, \quad (\text{I.58})$$

где  $g_{\text{теор}}$  — теоретический удельный расход, л/м<sup>2</sup>;

$g_{\text{факт}}$  — фактический удельный расход, л/м<sup>2</sup>.

Практический коэффициент использования огнетушащего вещества  $K_{\text{и}}$

$$K_{\text{и}} = \frac{g_{\text{уд}}^{\text{мин}}}{g_{\text{факт}}}, \quad (\text{I.59})$$

где  $g_{\text{уд}}^{\text{мин}}$  — минимальный при данной площади пожара удельный расход огнетушащего вещества, полученный при тушении реальных пожаров, л/м<sup>2</sup>.

При тушении ординарных пожаров водой

$$\lg g_{\text{уд}}^{\text{мин}} = 1,11gS_{\text{п}} + 0,302. \quad (\text{I.60})$$

При площади пожара  $S_{\text{п}} \geq 40$  м<sup>2</sup> минимальный удельный расход огнетушащего вещества для прекращения горения на реальном пожаре составляет

$$g_{\text{уд}}^{\text{мин}} = 0,5S_{\text{п}}, \text{ л/м}^2. \quad (\text{I.61})$$

### **РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТИ ПОДАЧИ ВОДЫ, ТРЕБУЕМОЙ ДЛЯ ПРЕКРАЩЕНИЯ ПЛАМЕННОГО ГОРЕНИЯ**

Согласно тепловой теории потухания пламени, прекращение пламенного горения наступает в результате понижения температуры пламени до некоторой критической величины, называемой *температурой потухания* ( $T_{\text{пот}}$ ). Это достигается путем увеличения интенсив-

ности теплоотвода от зоны горения и (или) уменьшения интенсивности тепловыделения за счет снижения скорости реакции горения.

По механизму прекращения горения вода относится к категории охлаждающих огнетушащих средств. В результате попадания воды в зону горения часть тепла химической реакции начинает затрачиваться на нагрев, испарение воды и нагрев образующегося пара. В этом заключается механизм охлаждения зоны горения. Образующийся водяной пар уменьшает концентрацию молекул горючего и окислителя в зоне горения, что приводит к снижению скорости химической реакции и соответственно — интенсивности тепловыделения.

Количество теплоты, отведенное водой от зоны горения  $Q_{\text{отв. H}_2\text{O}}$ , будет равно

$$Q_{\text{отв. H}_2\text{O}} = Q_{\text{нагр}}^* + Q_{\text{исп}} + Q_{\text{нагр}}^{\text{п}}, \quad (\text{I.62})$$

где  $Q_{\text{нагр}}^*$  — теплота, идущая на нагревание воды от исходной температуры до температуры кипения;

$Q_{\text{исп}}$  — теплота, идущая на парообразование (испарение);

$Q_{\text{нагр}}^{\text{п}}$  — теплота, идущая на нагревание паров воды до температуры среды в зоне реакции.

$$Q_{\text{отв. H}_2\text{O}} = C_{\text{p, H}_2\text{O}}^* \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}^* (t_{\text{кип}} - t_0) + r_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}^* + C_{\text{p, H}_2\text{O}}^{\text{пар}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{пар}} (t_{\text{пот}} - t_{\text{кип}}), \quad (\text{I.63})$$

где  $C_{\text{p, H}_2\text{O}}^*$  — изобарная теплоемкость воды, при 20 °С  $C_{\text{p, H}_2\text{O}}^* = 4,18$  кДж/(кг·К);

$m_{\text{H}_2\text{O}}^*$  — масса воды, кг;

$r_{\text{H}_2\text{O}}$  — удельная теплота парообразования,  $r_{\text{H}_2\text{O}} = 2256$  кДж/кг;

$C_{\text{p, H}_2\text{O}}^{\text{пар}}$  — средняя изобарная теплоемкость пара, в диапазоне температур 100÷1000 °С;  $C_{\text{p, H}_2\text{O}}^{\text{п}} = 2,2$  кДж/(кг·К);

$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{пар}}$  — масса пара, численно равная массе воды в килограммах;

$t_0$ ,  $t_{\text{кип}}$ ,  $t_{\text{пот}}$  — исходная температура, температура кипения (100 °С) и температура потухания (1000 °С) соответственно.

Тогда теоретическое количество теплоты, отводимое 1 кг воды, имеющей начальную температуру 20 °С, будет равно:

$$Q_{\text{отв. H}_2\text{O}} = 4,18 \cdot 1 \cdot (100 - 20) + 2256 \cdot 1 + 2,2 \cdot 1 \cdot (1000 - 100) \cong 4750 \text{ кДж/кг},$$

т. е. 1 л воды, введенной в зону горения при полном ее испарении и нагревании паров до температуры потухания, способен отнять от факела пламени 4570 кДж/кг тепла.

*Количество теплоты, которое необходимо отвести из очага для прекращения пламенного горения большинства парогазовоздушных смесей, может быть рассчитано по уравнению*



$$q_{\text{п}} = 0,6\beta Q_{\text{н}} \frac{t_{\text{пл}} - t_{\text{пот}}}{t_{\text{пл}}} S_{\text{п}} v'_{\text{м}}, \quad (\text{I.64})$$

где 0,6 — коэффициент, характеризующий долю теплоты, затрачиваемую на повышение температуры зоны горения, за вычетом потерь на излучение в окружающую среду;

$\beta$  — коэффициент полноты сгорания;

$Q_{\text{н}}$  — низшая теплота сгорания горючего вещества, кДж/кг;

$t_{\text{пл}}$  — температура пламени, °С;

$t_{\text{пот}}$  — температура потухания, °С;

$S_{\text{п}}$  — площадь горения (пожара);

$v'_{\text{м}}$  — приведенная массовая скорость выгорания (см. табл. П.1.13, П.1.14).

Отношение  $\frac{t_{\text{пл}} - t_{\text{пот}}}{t_{\text{пл}}}$  характеризует долю всего выделившегося

тепла, которую необходимо отвести для прекращения пламенного горения.

*Теоретическим условием для прекращения пламенного горения является соотношение*

$$g_{\text{H}_2\text{O}} \cdot Q_{\text{отв, H}_2\text{O}} \geq q_{\text{п}}, \quad (\text{I.65})$$

где  $g_{\text{H}_2\text{O}}$  — расход воды, теоретически необходимый для прекращения пламенного горения вещества или материала, кг/мин или кг/с. Интенсивность подачи воды на тушение характерных видов пожаров представлена в табл. П.1.15.

### **РАСЧЕТ РАСХОДА ВОДЫ, ТРЕБУЕМОГО ДЛЯ ПРЕКРАЩЕНИЯ ГОРЕНИЯ ГАЗОВОГО ФОНТАНА**

При тушении пожаров мощных газовых фонтанов возникает необходимость в оценке дебита ( $D$ ) горящего фонтана, так как расход газа определяет расход воды на тушение пожара. Непосредственное измерение расхода горящего фонтана в большинстве случаев невозможно, а эффективных дистанционных способов определения расхода струи не существует. Достаточно точно расход мощных газовых фонтанов (млн м<sup>3</sup>/сут.) может быть определен по высоте факела ( $H$ ),

$$D = 0,0025 \cdot H_{\text{ф}}^2, \quad (\text{I.66})$$

Секундный расход воды  $V_{\text{в}}$  для прекращения пламенного горения газового фонтана можно определить по эмпирической формуле

$$V_{\text{в}} = \frac{V_{\text{г}} g_{\text{уд.Н}_2\text{О}}}{K_{\text{н}}}, \quad (\text{I.67})$$

где  $V_{\text{г}}$  — секундный расход газа, м<sup>3</sup>/с;

$g_{\text{уд.Н}_2\text{О}}$  — удельный расход воды на тушение факела пламени л/м<sup>3</sup> ( $g_{\text{уд.Н}_2\text{О}} \cong 1$  л/м<sup>3</sup> для метано-воздушной смеси);

$K_{\text{н}}$  — коэффициент запаса.

Горение газового фонтана характеризуется высоким уровнем теплового излучения. Интенсивность лучистого потока от факела пламени, приходящаяся на единицу площади поверхности окружающих тел, называют *плотностью лучистого потока*, или *облученностью* ( $E$ ). Ее обычно выражают в кВт/м<sup>2</sup>.

Величина облученности определяет границы локальных зон теплового воздействия факела пламени, в пределах которого предъявляются определенные требования к экипировке личного состава, выполняющего боевые действия по тушению пожара, и ко времени пребывания в данных зонах.

Величину облученности от факела пламени горящего фонтана в зависимости от расстояния до устья скважины можно рассчитать следующим образом

$$E = \frac{\eta_{\text{л}} Q_{\text{с}}'' V_{\text{г}}}{4\pi R^2}, \quad (\text{I.68})$$

где  $\eta_{\text{л}}$  — коэффициент потерь тепла излучением;

$Q_{\text{с}}''$  — низшая теплота сгорания фонтанирующего газа, кДж/м<sup>3</sup>;

$R$  — длина гипотенузы в треугольнике, катетами которого являются половина высоты факела фонтана и расстояние от устья скважины до места облучения ( $L$ ), м (рис. I.20).

$$\text{Очевидно, что } R^2 = \left(\frac{H_{\text{ф}}}{2}\right)^2 + L^2. \quad (\text{I.69})$$

$$\text{Тогда из (I.68) следует, что } E = \frac{\eta_{\text{л}} Q_{\text{с}}'' V_{\text{г}}}{4\pi \left[\left(\frac{H_{\text{ф}}}{2}\right)^2 + L^2\right]}. \quad (\text{I.70})$$

Расстояние от устья скважины, в пределах которого облученность не превышает 1,6 кВт/м<sup>2</sup>, является *безопасным* для нахождения людей в течение неопределенно долгого времени.

При граничном уровне облученности 4,2 кВт/м<sup>2</sup> допустимо нахождение в данной зоне бойцов без специального теплозащитного снаряжения не более 15 мин при условии защиты открытых кожных покровов (перчатки, защитные щитки). Специальное теплозащитное снаряжение и защита с использованием распыленных водян-

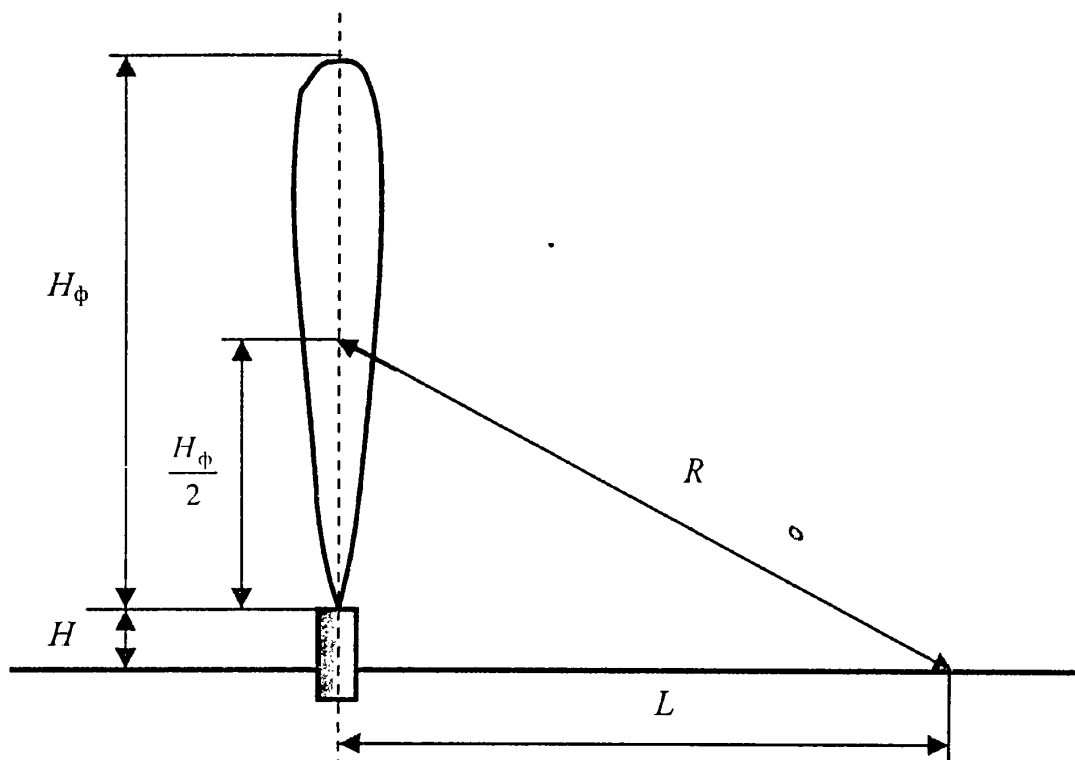


Рис. 1.20. Схема для определения облученности от факела пламени газового фонтана.  $H$  — расстояние от поверхности земли до точки пламенного горения

ных струй позволяют вести работу в течение 5 мин при облученности  $14 \text{ кВт/м}^2$ .

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ И ОПТИМАЛЬНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ПОДАЧИ РАСТВОРА ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ**

Процесс прекращения горения пеной можно условно разделить на две стадии: растекание пены по поверхности горения и накапливание изолирующего слоя. На обеих стадиях происходит разрушение пены под действием различных факторов. Накопление пены на поверхности горючего происходит, если интенсивность ее подачи больше интенсивности разрушения. Необходимо помнить, что интенсивность подачи  $I$ , л/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ) всегда задается по пенообразующему раствору и ее можно определить по формуле

$$I = qn/S_r, \quad (1.71)$$

где  $q$  — производительность пеногенератора по раствору, л/с;

$n$  — число пеногенераторов;

$S_r$  — площадь поверхности горения,  $\text{м}^2$ .

Интенсивность подачи, при которой количество подаваемой пены равно количеству разрушаемой, называется *критической*  $I_{\text{кр}}$ .

Очевидно, что объем слоя пены, накопленного за время тушения, равен разности объемов пены поданной и разрушенной. Соответственно интенсивность накопления пены ( $I_{\text{нак}}$ ) равна  $I - I_{\text{кр}}$ . Отсюда критическая интенсивность подачи раствора

$$I_{\text{кр}} = I - I_{\text{нак}} \quad (\text{I.72})$$

Интенсивность накопления пены вычисляют

$$I_{\text{нак}} = \frac{h}{\tau K_{\text{п}}}, \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}), \quad (\text{I.73})$$

где  $h$  — толщина слоя пены;

$K_{\text{п}}$  — кратность пены;

$\tau$  — время подачи пены.

Оптимальной является интенсивность подачи  $I_{\text{опт}}$ , при которой удельный расход раствора пенообразователя минимален. Ее значение рекомендуется определять по эмпирической формуле:

$$I_{\text{опт}} = 2,3 I_{\text{кр}} \quad (\text{I.74})$$

Для более точного определения  $I_{\text{опт}}$  строят график зависимости удельной подачи пены как функции подачи пенообразователя в единицу времени  $g_{\text{уд}} = f(I)$  и находят значение  $I$ , при котором  $g_{\text{уд}}$  минимален.

Характеристикой изолирующей способности пены является высота тушащего слоя  $h_{\text{т}}$ , м,

$$h_{\text{т}} = 10^{-3}(I - I_{\text{кр}})K_{\text{п}}\tau_{\text{т}}, \quad (\text{I.75})$$

где  $I_{\text{кр}}$  — критическая интенсивность подачи, л/(м<sup>2</sup>·с);

$K_{\text{п}}$  — кратность пены,

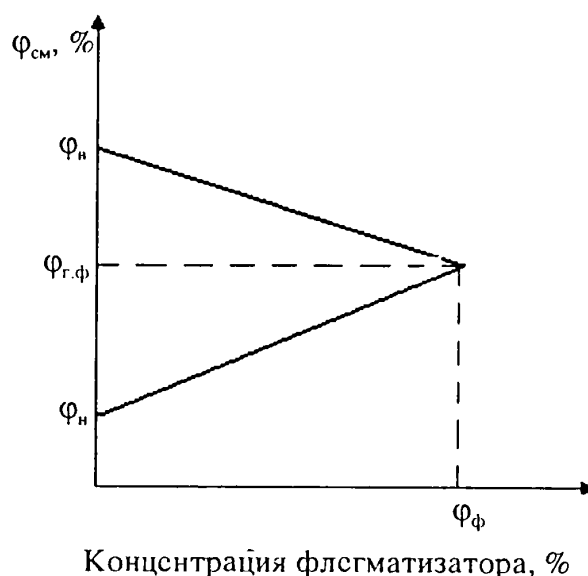
$\tau_{\text{т}}$  — время тушения, с;

$10^{-3}$  — коэффициент перевода литров в кубические метры.

### **РАСЧЕТ МИНИМАЛЬНОЙ ФЛЕГМАТИЗИРУЮЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ И МИНИМАЛЬНОГО ВЗРЫВООПАСНОГО СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА**

Добавление в горючую смесь инертных разбавителей (азот, диоксид углерода, аргона, гелия, паров воды) приводит к значительному снижению области ее воспламенения. Такое влияние нейтральных, а также инертных газов называют флегматизирующим, а вещества, обладающие этим качеством, — *флегматизаторами*. Существует минимальная концентрация флегматизаторов в горючей смеси, при которой и выше которой смесь теряет способность к воспламенению при любом соотношении горючего и окислителя. Изменение концен-

Рис. I.21. Зависимость концентрационных пределов распространения пламени от концентрации флегматизатора в газозвушной смеси



трационных пределов распространения пламени (КПРП) при этом зависит от природы и концентрации негорючего вещества, используемого в качестве флегматизатора. Влияние флегматизаторов на КПРП зависит от тепловых характеристик газов — теплоемкости и теплопроводности. Чем выше теплоемкость газа при одной и той же теплопроводности, тем выше эффективность его действия. При увеличении концентрации флегматизатора в горючей смеси верхний КПРП ( $\varphi_n$ ) уменьшается, а нижний КПРП ( $\varphi_{н}$ ), как правило, незначительно увеличивается. При некоторой определенной для каждого флегматизатора концентрации нижний и верхний концентрационные пределы сливаются (рис. I.21). Эта точка называется экстремальной точкой области распространения пламени, или *точкой флегматизации*.

Концентрация флегматизатора, при которой происходит слияние нижнего и верхнего пределов, называется *минимальной флегматизирующей концентрацией* (МФК). МФК — это наименьшая концентрация флегматизатора в смеси с горючим и окислителем, при которой смесь становится неспособной к распространению пламени при любом соотношении горючего и окислителя. По сути МФК — это минимальное количество флегматизатора, которое необходимо ввести в газозвушную смесь стехиометрического состава, чтобы она стала негорючей. Значения МФК для некоторых веществ приведены в табл. П.1.16.

Минимальную флегматизирующую концентрацию можно рассчитать исходя из того, что адиабатная температура горения смеси стехиометрического состава не может быть меньше 1500 К.

Уравнение для расчета адиабатной температуры горения  $T_r$  стехиометрической смеси, содержащей флегматизатор, имеет вид

$$T_r = T_0 + \frac{Q_{н}}{\sum C_{p_{пгi}} V_{пгi} + C_{p_{\phi}} V_{\phi}}, \quad (I.76)$$

где  $T_0$  — стандартная температура, равная 298 К;

$C_{p_{пгi}}$  — изобарная теплоемкость  $i$ -го продукта горения, кДж/(м<sup>3</sup>·Т);

$C_{p\phi}$  — изобарная теплоемкость флегматизатора, кДж/(м<sup>3</sup>·Т);

$V_{\text{пр}i}$  — объем  $i$ -го продукта горения, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;

$V_{\phi}$  — объем флегматизатора, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Тогда объем флегматизатора будет равен

$$V_{\phi} = \frac{Q_{\text{н}} - (T_{\text{г}} - T_0) \sum C_{p_i} V_{\text{пр}i}}{(T_{\text{г}} - T_0) C_{p_{\phi}}}, \quad (\text{I.77})$$

а его минимальная флегматизирующая концентрация в стехиометрической смеси составит

$$\varphi_{\phi} = \frac{V_{\phi} \cdot 100}{V_{\text{г}} + V_{\text{O}_2} + V_{\text{N}_2} + V_{\phi}}, \quad (\text{I.78})$$

где  $V_{\text{г}}$  — объем горючего в смеси, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;

$V_{\text{O}_2}$ ,  $V_{\text{N}_2}$  — объем кислорода и азота соответственно, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Концентрация горючего в смеси, соответствующая точке флегматизации ( $\varphi_{\text{г}\phi}$ ) рассчитывается по уравнению:

$$\varphi_{\text{г}\phi} = \frac{V_{\text{г}} \cdot 100}{V_{\text{г}} + V_{\text{O}_2} + V_{\text{N}_2} + V_{\phi}}. \quad (\text{I.79})$$

Концентрация кислорода в этой же смеси (в точке флегматизации) называется *минимальным взрывоопасным содержанием кислорода* (МВСК) — такая концентрация кислорода в горючей смеси, состоящей из горючего вещества, воздуха и флегматизатора, меньше которой распространение пламени в горючей смеси становится невозможным при любой концентрации горючего в смеси, разбавленной данным флегматизатором.

МВСК рассчитывается по формуле:

$$\varphi_{\text{O}_2\phi} = \frac{100 - \varphi_{\phi}}{4,844}. \quad (\text{I.80})$$

Значения МВСК для некоторых газо- и паровоздушных смесей приведены в табл. П.1.9. и табл. П.1.11.

Безопасная концентрация кислорода принимается с некоторым запасом и рассчитывается по формуле  $\varphi_{\text{O}_2\text{без}} = 1,2\varphi_{\text{O}_2\phi} - 4,2$ .

### ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА

1. Сравнить эффективность двух способов тушения пожара в жилом помещении по данным табл. I.8.

*Решение.*

Для сравнительной оценки эффективности разных способов и средств тушения используется показатель  $\Pi_{\text{э}\tau}$  (I.57):  $\Pi_{\text{э}\tau} =$

$$= \frac{1}{l\tau_{\text{т}}^2} = \frac{1}{g_{\text{уд}}\tau}.$$

Способы тушения пожара в жилом помещении

Характеристики	Способ тушения 1	Способ тушения 2
Площадь пожара, м <sup>2</sup>	20	20
Огнетушащие вещества	Порошок + водопенный раствор	Вода
Средства тушения	Переносные огнетушители	Ручные стволы
Время тушения*, с	292	300
Затраты огнетушащих веществ	16 кг порошка + 35 л раствора ( $\rho_{р-ра} = 1000 \text{ кг/м}^3$ )	2200 л

\* Включая разборку, проливку.

Удельные расходы огнетушащих веществ равны:

при способе тушения № 1  $g_{уд} = (16 + 35)/20 = 51/20 = 2,55 \text{ кг/м}^2$ ;

при способе тушения № 2  $g_{уд} = 2200/20 = 110 \text{ кг/м}^2$ .

Интенсивности подачи огнетушащих веществ равны:

при способе тушения № 1  $I = 51/(20 \cdot 292) = 0,0087 \text{ кг/(с} \cdot \text{м}^2)$ ;

при способе тушения № 2  $I = 2200/(20 \cdot 300) = 0,37 \text{ кг/(с} \cdot \text{м}^2)$ .

$$P_{эт1} = \frac{1}{g_{уд} \tau} = \frac{1}{2,55 \cdot 292} = 1,34 \cdot 10^{-3}, \text{ м}^2/(\text{кг} \cdot \text{с})$$

$$P_{эт2} = \frac{1}{g_{уд} \tau} = \frac{1}{110 \cdot 300} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/(\text{кг} \cdot \text{с}), P_{эт1} > P_{эт2}.$$

*Ответ:* способ тушения № 1 более эффективен, чем способ № 2.

2. Определить интенсивность подачи тонкораспыленной воды, теоретически необходимой для тушения пламени стирола в резервуаре диаметром 3 м. Приведенная массовая скорость выгорания составляет  $0,087 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{мин)}$ , низшая теплота сгорания —  $4439 \text{ кДж/моль}$ , коэффициент полноты сгорания  $0,85$ . Температура пламени стирола —  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Коэффициент запаса воды  $K_{и} = 0,06$ .

*Решение.*

Определим площадь горения стирола  $F_{г,ж} = \pi R^2 = 3,14 \cdot 1,5^2 = 7,1 \text{ м}^2$ .

Определим интенсивность теплоотвода для обеспечения прекращения горения стирола. Предварительно переведем низшую теплоту сгорания  $Q_{и}$  из  $\text{кДж/моль}$  в  $\text{кДж/кг}$ :

$$Q'_{и} = \frac{Q_{и} \cdot 1000}{M} = \frac{4439 \cdot 1000}{104} = 42\,681 \text{ кДж/кг} \quad (M_{C_8H_{18}} = 104 \text{ кг/кмоль}).$$

Площадь резервуара с горящим стиролом  $F_{\text{п}} = \pi D^2/4 = 3,14 \cdot 3^2/4 \approx 7,1 \text{ м}^2$ .

(Нижние теплоты сгорания веществ приведены в табл. П.1.8. Температура пламени приведена в табл. П.1.2).

Количество теплоты (I.64), которое необходимо отвести из очага для прекращения пламенного горения, равно

$$q_{\text{п}} = 0,6\beta Q_{\text{п}} \frac{t_{\text{пл}} - t_{\text{пот}}}{t_{\text{пл}}} F_{\text{п}} v'_{\text{м}} = 0,6 \cdot 0,85 \cdot 42\,681 \cdot \frac{1300 - 1000}{1300} \times \\ \times 0,087 \cdot 7,1 = 3031 \text{ кДж/мин.}$$

Здесь  $t_{\text{пот}}$  приблизительно равна  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Определим теоретическое количество воды, кг/мин (I.65):

$$g_{\text{H}_2\text{O}} Q_{\text{отв, H}_2\text{O}} = q_{\text{п}}, \text{ отсюда } g_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{q_{\text{п}}}{Q_{\text{отв, H}_2\text{O}}} = \frac{3031}{4570} = 0,66, \text{ кг/мин.}$$

Часто фактический расход воды превышает теоретическую величину в  $10 \div 20$  и более раз, что указывает на необходимость ее более эффективного использования, т. е. интенсивность подачи может составить

$$0,66/K_{\text{п}} = 0,66/0,05 = 13,2 \text{ кг/мин (л/мин).}$$

*Ответ:* интенсивность подачи воды составляет  $13,2 \text{ л/мин}$ .

3. Определить количество воды, которое необходимо подать на раскаленные стальные конструкции, чтобы снизить их температуру с  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Масса конструкций  $150 \text{ т}$ , изобарная теплоемкость стали  $C_{p,\text{сталь}} = 0,46 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{град)}$ . Принять коэффициент запаса воды равным  $K_{\text{п}} = 0,3$ .

*Решение.*

Найдем количество теплоты, которое необходимо отвести от стальных конструкций

$$Q_{\text{отв,ст.конст}} = C_{p,\text{ст.конст}} m_{\text{ст.конст}} \Delta t = 0,46 \cdot 1,5 \cdot 10^5 (1200 - 200) = 6,9 \cdot 10^7 \text{ кДж.}$$

Теплоемкости веществ приведены в табл. П.1.1.

Определим теоретическое количество воды, которое необходимо подать для охлаждения конструкций с  $1200$  до  $200 \text{ }^\circ\text{C}$

$$g_{\text{H}_2\text{O}} Q_{\text{отв, H}_2\text{O}} = Q_{\text{отв, ст. конст}}$$

$$\text{отсюда } g_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{Q_{\text{отв,ст.конст}}}{Q_{\text{отв, H}_2\text{O}}} = \frac{6,9 \cdot 10^7}{4570} = 1,51 \cdot 10^4 \text{ кг} = 15 \text{ т.}$$



Определим количество воды, которое надо подать для охлаждения конструкций с учетом коэффициента запаса

$$g_{H_2O} = \frac{1,51 \cdot 10^4}{0,3} = 5 \cdot 10^4 \text{ кг} = 50 \text{ т.}$$

На практике часть воды испаряется, а образовавшийся пар не весь нагревается до температуры стальных конструкций.

*Ответ:* количество воды, необходимое для охлаждения раскаленных стальных конструкций, равно 50 т.

4. Определить коэффициент использования воды, если для тушения пожара площадью  $60 \text{ м}^2$  было подано 2 ручных ствола с расходом 3,5 л/с каждый. Время тушения 18 мин.

*Решение.*

Фактический удельный расход воды согласно формуле (I.51) составит:

$$g_{\text{факт}} = \frac{g_{\text{ств}} N_{\text{ств}} \tau_{\text{туш}}}{S_{\text{п}}} = \frac{3,5 \cdot 2 \cdot (18 \cdot 60)}{60} = 126 \text{ л/м}^2.$$

Минимальный удельный расход воды на тушения определим по формуле (I.61)

$$g_{\text{уд}}^{\text{мин}} = 0,5 \cdot 60 = 30 \text{ л/м}^2.$$

Коэффициент использования воды (I.58) равен

$$K_{\text{и}} = \frac{g_{\text{уд}}^{\text{мин}}}{g_{\text{факт}}} = \frac{30}{126} = 0,24.$$

*Ответ:* коэффициент использования воды составляет 0,24.

5. Рассчитать требуемый секундный расход воды и количество ручных стволов на тушение пожара площадью  $150 \text{ м}^2$ , если требуемая для тушения интенсивность подачи составляет  $0,12 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ .

*Решение.*

Требуемый секундный расход воды определяется по формуле (1.47):

$$g_{\text{ов}} = IS_{\text{п}} = 0,12 \cdot 150 = 18 \text{ л/с.}$$

При подаче стволов с расходом  $g_{\text{ств}} = 3,5 \text{ л/с}$  требуемое их количество  $N_{\text{ств}}$  составит  $N_{\text{ств}} = \frac{g_{\text{ов}}}{g_{\text{ств}}} = \frac{18}{3,5} = 5$ .

При подаче ручных стволов с расходом воды  $g_{\text{ств}} = 7 \text{ л/с}$  их требуется

$$N_{\text{ств}} = \frac{g}{g_{\text{ств}}} = \frac{18}{7} = 2,57 \approx 3.$$

*Ответ:* для тушения данного пожара необходимо 5 стволов с расходом 3,5 л/с каждый или 3 ствола с расходом 7 л/с.

6. Определить фактическую интенсивность подачи и удельный расход воды, если на тушение пожара площадью 80 м<sup>2</sup> было подано 2 ручных ствола с расходом  $g_{\text{ств}} = 7$  л/с, время тушения — 7 мин.

*Решение.*

Суммарный секундный расход воды составляет

$$g_{\text{ов}} = \Sigma g_{\text{ств}} = 2 \cdot 7 = 14 \text{ л/с.}$$

Фактическая интенсивность подачи равна

$$I = \frac{g_{\text{ов}}}{F_{\text{п}}} = \frac{14}{80} = 0,175 \text{ л/(м}^2 \cdot \text{с)}.$$

Удельный расход воды (I.51) за все время тушения составит

$$g_{\text{уд}} = I \tau_{\text{т}} = 0,175(7 \cdot 60) = 73,5 \text{ л/м}^2.$$

*Ответ:* фактическая интенсивность подачи воды на тушение — 0,175 л/(с·м<sup>2</sup>); удельный расход воды на тушения пожара равен 73,5 л/м<sup>2</sup>.

7. Определить секундный расход воды для прекращения пламенного горения газового фонтана мощностью 4,5 млн м<sup>3</sup>/сут при коэффициенте запаса воды, равном  $K_{\text{н}} = 0,3$ .

*Решение.*

Расчет секундного расхода воды для прекращения пламенного горения газового фонтана проведем по эмпирической формуле (I.67):

$$V_{\text{в}} = \frac{V_{\text{г}} g_{\text{уд, H}_2\text{O}}}{K_{\text{н}}} = \frac{4,5 \cdot 10^6 \cdot 1}{24 \cdot 3600 \cdot 0,3} = 174 \text{ л/с.}$$

Обычно на практике эта величина в 5—6 раз больше, т. е. не менее 870 л/с.

*Ответ:* секундный расход воды для прекращения пламенного горения газового фонтана равен 174 л/с.

8. Дайте обоснованное заключение о необходимости применения специального теплозащитного снаряжения при тушении пожара газового фонтана мощностью 3 млн м<sup>3</sup>/сут., если расстояние от места нахождения бойцов до устья скважины составляет 17 м. Высота факела пламени 38 м. Потери тепла излучением составляют 21 %. Состав фонтанирующего газа: CH<sub>4</sub> — 80 об. %, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> — 15 об. %, CO<sub>2</sub> — 5 об. %.

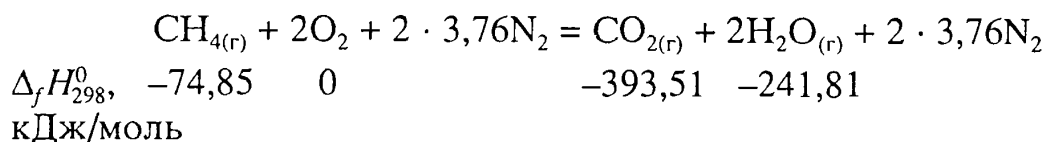
*Решение.*

Если значение облученности от пожара более 14 кВт/м<sup>2</sup>, то при тушении необходимо применять дополнительное теплозащитное снаряжение. Следовательно, определив величину облученности при по-

жаре газового фонтана с заданными параметрами и сравнив ее с предельным значением, можно сделать вывод о необходимости применения дополнительных средств защиты от теплового излучения.

Величину облученности от факела пламени горящего фонтана можно рассчитать по формуле (I.70). Для использования данной формулы сначала необходимо определить низшую теплоту сгорания газовой смеси. Для этого воспользуемся следствием из закона Гесса.

Рассчитаем теплоту сгорания ( $-\Delta_c H_T^0 = Q_{II}$ ) метана и этана. Запишем термохимические уравнения реакции их окисления:



Согласно первому следствию из закона Гесса, теплота сгорания метана будет равна

$$\begin{aligned} Q_{II}^c &= -\{\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{CH}_4)\} = \\ &= -\{(-393,51) + 2 \cdot (-241,81) - (-74,85)\} = 802,29 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Значение низшей теплоты сгорания 1 м<sup>3</sup> метана рассчитаем по формуле

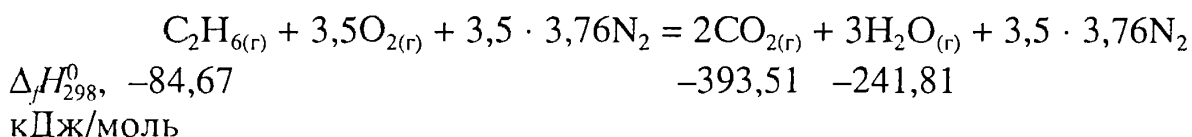
$$Q_{c,об}^H = -Q_c^H \frac{1000}{24,45},$$

где 24,45 л — объем одного моля газа при  $T = 298 \text{ К}$ .

Отсюда низшая теплота сгорания 1 м<sup>3</sup> метана будет равна

$$Q_{c,об(\text{CH}_4)}^H = 802,29 \cdot 1000/24,45 = 32\,813,5 \text{ кДж/м}^3.$$

Запишем термохимическое уравнение реакции горения этана



Низшая теплота сгорания 1 моля этана составит:

$$\begin{aligned} Q_{II}^c &= -\{\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_6)\} = \\ &= -\{2 \cdot (-393,51) + 3 \cdot (-241,81) - (-84,67)\} = 1\,427,81 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Рассчитанная по аналогии с метаном теплота сгорания 1 м<sup>3</sup> этана будет равна 58 397,1 кДж/м<sup>3</sup>.

Поскольку в 1 м<sup>3</sup> исходной газовой смеси содержится 80 об. % (0,80) метана и 15 об. % (0,15) этана, то общая теплота сгорания 1 м<sup>3</sup> смеси составит

$$Q_{H,об}^c = 32\,813,5 \cdot 0,80 + 58\,397,1 \cdot 0,15 = 35\,010 \text{ кДж/м}^3.$$

Переводим суточный расход газа в секундный

$$V_r = 3 / (24 \cdot 60 \cdot 60) = 34,7 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Подставляем известные параметры горения фонтана в формулу (I.70):

$$E = \frac{\eta_{\text{л}} Q_{\text{н,об}}^c V_r}{4\pi \left[ \left( H_{\text{ф}}/2 \right)^2 + L^2 \right]} = \frac{0,21 \cdot 35\,010 \cdot 34,7}{4 \cdot 3,14 \cdot \left[ \left( \frac{38}{2} \right)^2 + 17^2 \right]} = 29 \text{ кВт/м}^2 > 14 \text{ кВт/м}^2.$$

Сравнив величину облученности с предельным значением, делаем вывод о необходимости использования средств защиты от теплового излучения.

*Ответ:* при тушении пожара газового фонтана мощностью 3 млн м<sup>3</sup>/сут. на расстоянии 17 м необходимо применять специальное теплозащитное снаряжение.

9. Расчетным путем определить границы локальной зоны теплового воздействия факела пламени газового фонтана, на котором личный состав может вести боевую работу без дополнительных средств защиты от теплового излучения. Потери тепла излучением — 23 %, высота факела пламени — 19 м. Состав газового фонтана: CH<sub>4</sub> — 93 об. %, H<sub>2</sub>S — 7 %.

*Решение.*

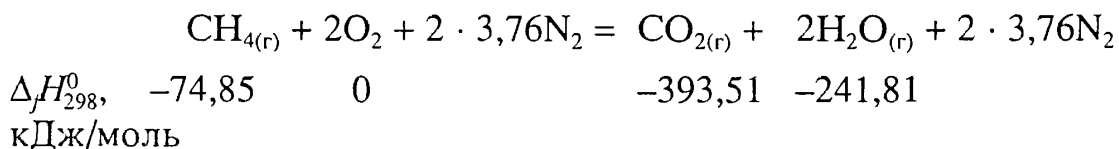
По эмпирической формуле (I.66) определим дебит газового фонтана

$$D = 0,0025 H_{\text{ф}}^2 = 0,0025 \cdot 19^2 = 0,9 \text{ млн м}^3/\text{сут}.$$

Переводим суточный расход газа в секундный

$$V_r = 0,9 / (24 \cdot 60 \cdot 60) = 10,4 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Рассчитаем теплоту сгорания ( $-\Delta_c H_T^0 = Q_{\text{н}}$ ) метана и сероводорода, опираясь на первое следствие из закона Гесса. Запишем их реакции окисления:



Тогда теплота сгорания метана равна

$$Q_{\text{н}} = -\{ \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2) + 2\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{f,298}^0(\text{CH}_4) \} = (-393,51) + 2(-241,81) - (-74,85) = 802,29 \text{ кДж/моль}.$$

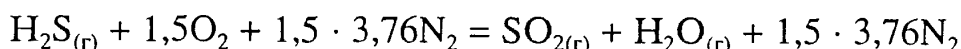
Удельная теплота сгорания  $Q_{\tau}$  равна количеству теплоты, выделяющейся при сгорании  $1 \text{ м}^3$  газообразного вещества до образования высших оксидов,

$$Q_{\text{с.об}}^{\text{н}} = -Q_{\text{с}}^{\text{н}} \frac{1000}{24,45},$$

где  $24,45 \text{ л}$  — объем одного моля газа при  $T = 298 \text{ К}$ .

Таким образом, теплота сгорания  $1 \text{ м}^3$  метана будет равна

$$Q_{\text{с.об}(\text{CH}_4)}^{\text{н}} = 802,29 \cdot 1000/24,45 = 32\,813,5 \text{ кДж/м}^3.$$



$$\begin{aligned} Q_{\text{н}} &= -\{\Delta H_{f,298}^0(\text{SO}_2) + \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{S})\} = \\ &= -\{(-241,8) + (-296,9) - (-20,6)\} = 518,1 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Теплота сгорания  $1 \text{ м}^3$  сероводорода будет равна  $21\,190,2 \text{ кДж/м}^3$ .

Поскольку в  $1 \text{ м}^3$  исходной газовой смеси содержится  $93 \text{ об. \%}$  ( $0,93$ ) метана  $\text{CH}_4$  и  $7 \text{ об. \%}$  ( $0,07$ ) сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ , постольку общая теплота сгорания  $1 \text{ м}^3$  смеси составит

$$32\,813,5 \cdot 0,93 + 21\,190,2 \cdot 0,07 = 31\,999,9 \text{ кДж/м}^3.$$

При граничном уровне облученности  $4,2 \text{ кВт/м}^2$  допустимо нахождение бойцов без специального теплозащитного снаряжения. Из формулы (I.70) для расчета величины облученности выражаем расстояние, на котором находится локальная зона теплового воздействия факела пламени фонтана

$$L = \sqrt{\frac{\eta_{\text{л}} Q_{\text{с.об}}^{\text{н}} V_{\text{г}}}{4\pi E} - \left(\frac{H}{2}\right)^2} = \sqrt{\frac{0,23 \cdot 31999,9 \cdot 10,4}{4 \cdot 3,14 \cdot 4,2} - \left(\frac{19}{2}\right)^2} = 37 \text{ м}.$$

*Ответ:* граница локальной зоны теплового воздействия факела пламени газового фонтана, на которой личный состав может работать без специального теплозащитного снаряжения, находится на расстоянии  $37 \text{ м}$  от устья скважины.

**10.** Определить критическую и оптимальную интенсивность подачи раствора пенообразователя в резервуар с горящим керосином. Пена подавалась в течение  $30 \text{ с}$  двумя ГПС-600. Площадь зеркала жидкости —  $30 \text{ м}^2$ . Толщина слоя пены после тушения составила  $0,24 \text{ м}$ . Производительность ГПС-200 —  $6 \text{ л/с}$ . Кратность пены  $K_{\text{п}} = 80$ .

*Решение.*

По формуле (I.71) находим интенсивность подачи раствора,  $\text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$

$$I = qn/S_{\text{г.ж}} = 6 \cdot 2/30 = 0,4.$$

Определяем интенсивность накопления пены по формуле (I.73)

$$I_{\text{нак}} = \frac{h}{\tau K_{\text{п}}} = \frac{0,24}{30 \cdot 80} = 0,0001 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с}) = 0,1 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}).$$

По формуле (I.72) находим критическую интенсивность подачи

$$I_{\text{кр}} = I - I_{\text{нак}} = 0,4 - 0,1 = 0,3 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}).$$

Определяем оптимальную интенсивность подачи пены по формуле (I.74)

$$I_{\text{опт}} = 2,3I_{\text{кр}} = 2,3 \cdot 0,3 = 0,69 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}).$$

*Ответ:* критическая интенсивность подачи раствора пенообразователя 0,3 л/(м<sup>2</sup>·с), оптимальная — 0,7 л/(м<sup>2</sup>·с).

**11.** Определить значение МФК и безопасную концентрацию кислорода при разбавлении бутано-воздушной смеси азотом. Построить зависимость концентрационных пределов распространения пламени от концентрации флегматизатора.

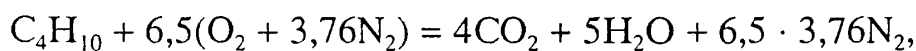
*Решение.*

Минимальную флегматизирующую концентрацию находим из условия минимальной адиабатной температуры горения стехиометрической бутано-воздушной смеси, где  $T_r = 1500 \text{ К}$ .

$$\varphi_{\text{ф}} = \frac{V_r \cdot 100}{V_r + V_{\text{O}_2} + V_{\text{N}_2} + V_{\text{ф}}}.$$

Низшая теплота сгорания бутана  $Q_{\text{н}} = 2665 \text{ кДж/моль}$  (табл. П.1.9).

Согласно уравнению материального баланса:



$$V_{\text{CO}_2} = 4 \text{ м}^3/\text{м}^3; V_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ м}^3/\text{м}^3; V_{\text{N}_2} = 6,5 \cdot 3,76 = 24,44 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Значения теплоемкостей веществ можно взять в табл. П.1.1, П.1.5. и П.1.6.

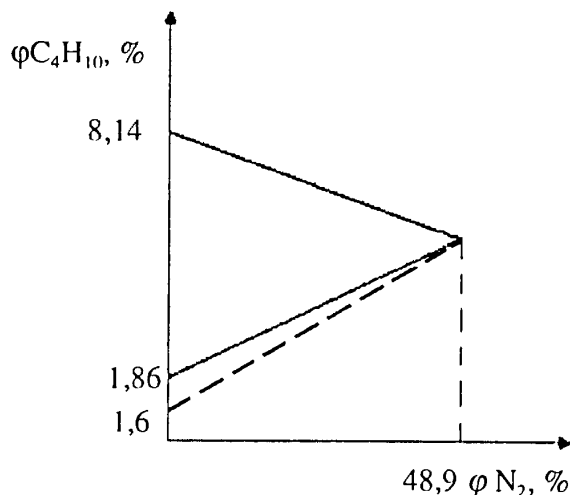
Объем флегматизатора в предельной по горючести стехиометрической смеси, рассчитанный по уравнению (1.77), составит

$$\begin{aligned} V_{\text{ф}} &= \frac{2665 - (1500 - 273) \cdot (4 \cdot 5,08 \cdot 10^{-2} + 5 \cdot 3,99 \cdot 10^{-2} + 24,44 \cdot 3,18 \cdot 10^{-2})}{(1500 - 273) \cdot 3,18 \cdot 10^{-2}} = \\ &= 31,2 \text{ м}^3/\text{м}^3. \end{aligned}$$

Рис. 1.22. Зависимость КППРП бутана от концентрации флегматизатора (азот)

Минимальная флегматизирующая концентрация паров азота составит

$$\varphi_{\text{ф}} = \frac{V_{\text{ф}} \cdot 100}{V_{\text{г}} + V_{\text{O}_2} + V_{\text{N}_2} + V_{\text{ф}}} = \frac{31,2 \cdot 100}{1 + 6,5 + 24,44 + 31,2} = 49,4 \%$$



Концентрация горючего в точке флегматизации

$$\varphi_{\text{гр}} = \frac{V_{\text{г}} \cdot 100}{V_{\text{г}} + V_{\text{O}_2} + V_{\text{N}_2} + V_{\text{ф}}} = \frac{1 \cdot 100}{1 + 6,5 + 24,44 + 31,2} = 1,6 \%$$

КППРП бутана в воздухе равны 1,86—8,14 об. % (табл. П.1.9). По полученным данным строим зависимость КППРП от концентрации флегматизатора (см. рис. 1.22).

МВСК (концентрация кислорода в точке флегматизации)

$$\varphi_{\text{O}_2\text{ф}} = \frac{100 - \varphi_{\text{ф}}}{4,844} = \frac{100 - 49,4}{4,844} = 10,4 \%$$

Значение безопасной концентрации кислорода для бутановоздушной смеси с азотом составит

$$\varphi_{\text{O}_2\text{без}} = 1,2 \cdot \varphi_{\text{O}_2\text{ф}} - 4,2 = 1,2 \cdot 10,4 - 4,2 = 8,28 \%$$

### ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определить количество воды, которое необходимо подать для охлаждения стен цеха из огнеупорного кирпича, чтобы снизить их температуру в три раза, если их исходная температура составила 900 °С. Масса стен 150 т, изобарная теплоемкость кирпича  $C_p^{\text{кирп}} = 0,837$  кДж/(кг·град). Принять коэффициент запаса воды равным  $K_{\text{н}} = 0,25$ .

2. Определить количество воды, которое необходимо подать на железобетонные конструкции, чтобы снизить их температуру на 200 °С, если их исходная температура составила 350 °С. Масса конструкции 7 т, изобарная теплоемкость железобетона  $C_p^{\text{ж/б}} = 1,16$  кДж/(кг·град). Принять коэффициент запаса воды равным  $K_{\text{н}} = 0,2$ .

3. Определить количество воды, которое необходимо подать на раскаленные стальные конструкции, чтобы снизить их температуру в четыре раза, если их исходная температура составила 1300 °С. Масса конструкции 12 т, изобарная теплоемкость стали  $C_p^{\text{стали}} = 0,46$  кДж/(кг·град). Принять коэффициент запаса воды равным  $K_{\text{н}} = 0,3$ .

4. Определить количество воды, которое необходимо подать на раскаленную кирпичную стену, чтобы снизить ее температуру с 900 до 100 °С. Масса стены 50 т, изобарная теплоемкость кирпича  $C_{p,\text{кирп}} = 0,74$  кДж/(кг·град). Принять коэффициент запаса воды равным  $K_{\text{н}} = 0,44$ .

5. Определить интенсивность подачи воды для тушения пламени кип хлопковой ткани общими размерами 4×5 м, если приведенная массовая скорость выгорания их 3,78 кг/(м<sup>2</sup>·мин), низшая теплота сгорания 32 175 кДж/кг, коэффициент полноты сгорания 0,95, а температура пламени — 1040 °С.

6. Определить интенсивность подачи воды для тушения пламени штабеля древесины размерами 4×6 м, если приведенная массовая скорость выгорания древесины 2,52 кг/(м<sup>2</sup>·мин), низшая теплота сгорания 29 786 кДж/кг, коэффициент полноты сгорания 0,87, а температура пламени 875 °С. Температура тления древесины 310 °С.

7. Определить интенсивность подачи тонкораспыленной воды, теоретически необходимой для тушения пламени керосина в резервуаре диаметром 4 м. Приведенная массовая скорость выгорания составляет 3,27 (кг/м<sup>2</sup>·мин), низшая теплота сгорания 1985 кДж/моль, коэффициент полноты сгорания  $\beta = 0,85$ . Температура пламени керосина 1010 °С.

8. Определить интенсивность подачи тонкораспыленной воды, теоретически необходимой для тушения пламени гептана в резервуаре диаметром 6 м. Приведенная массовая скорость выгорания составляет 0,09 кг/(м<sup>2</sup>·с), низшая теплота сгорания — 4501 кДж/моль, коэффициент полноты сгорания  $\beta = 0,8$ . Температура пламени гептана 1050 °С.

9. Определить теоретически необходимую интенсивность подачи тонкораспыленной воды для тушения пламени бутилового спирта в резервуаре диаметром 3,5 м. Приведенная массовая скорость выгорания составляет 0,0135 кг/(м<sup>2</sup>·с); низшая теплота сгорания — 36 145 кДж/кг; коэффициент полноты сгорания  $\beta = 0,85$ . Температура пламени бутилового спирта 1015 °С.

10. Определить интенсивность подачи тонкораспыленной воды, теоретически необходимой для тушения пламени этилбензола. Площадь разлива жидкости 13 м<sup>2</sup>. Приведенная массовая скорость выгорания составляет 0,057 кг/(м<sup>2</sup>·с), низшая теплота сгорания 4387 кДж/моль, коэффициент полноты сгорания  $\beta = 0,81$ . Температура пламени этилбензола 1075 °С.

11. Определить интенсивность подачи тонкораспыленной воды, теоретически необходимой для тушения пламени кумола. Общая пло-



щадь горения  $19 \text{ м}^2$ . Приведенная массовая скорость выгорания составляет  $0,06 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , низшая теплота сгорания  $5609 \text{ кДж}/\text{моль}$ , коэффициент полноты сгорания  $\beta = 0,85$ . Температура пламени кумола  $1020 \text{ }^\circ\text{С}$ .

**12.** Определить интенсивность подачи тонкораспыленной воды, теоретически необходимой для тушения пламени ацетона. Приведенная массовая скорость выгорания —  $0,047 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ; низшая теплота сгорания  $31\,403 \text{ кДж}/\text{кг}$ ; коэффициент полноты сгорания —  $0,85$ ; температура потухания ацетона —  $1160 \text{ }^\circ\text{С}$ .

**13.** Для прекращения горения твердого горючего материала от  $1 \text{ м}^2$  его поверхности необходимо отвести  $4000 \text{ кДж}$  тепла в течение  $2 \text{ мин}$ . Определить требуемые удельный расход и интенсивность подачи воды, если коэффициент ее использования равен  $0,1$ .

**14.** Определить коэффициент использования воды, если для тушения пожара дровяных сараев общей площадью  $120 \text{ м}^2$  было подано  $4$  ручных ствола с расходом  $3,5 \text{ л}/\text{с}$  каждый. Время тушения  $25 \text{ мин}$ .

**15.** Определить коэффициент использования воды, если для тушения пожара на заводе «Уралцветметремонт» площадью  $2000 \text{ м}^2$  было подано  $36$  ручных стволов с расходом  $7 \text{ л}/\text{с}$  каждый. Время тушения  $1 \text{ ч } 17 \text{ мин}$ .

**16.** Определить коэффициент использования воды, если для тушения пожара частных домов общей площадью  $760 \text{ м}^2$  было подано  $2$  ручных ствола с расходом  $3,5 \text{ л}/\text{с}$  и  $4$  ствола расходом  $7 \text{ л}/\text{с}$  каждый. Время тушения пожара  $39 \text{ мин}$ .

**17.** Рассчитать требуемый секундный расход воды и количество ручных стволов на тушение пожара площадью  $1150 \text{ м}^2$ , если требуемая для тушения интенсивность подачи составляет  $0,25 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ .

**18.** Рассчитать требуемый секундный расход воды и количество ручных стволов на тушение пожара площадью  $70 \text{ м}^2$ , если требуемая для тушения интенсивность подачи составляет  $0,1 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ .

**19.** Рассчитать требуемый секундный расход воды и количество ручных стволов на тушение пожара площадью  $312 \text{ м}^2$ , если требуемая для тушения интенсивность подачи составляет  $0,16 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ .

**20.** Определить фактическую интенсивность подачи и удельный расход воды, если на тушение пожара товарного склада площадью  $700 \text{ м}^2$  было подано  $18$  ручных стволов с расходом  $g_{\text{ств}} = 7 \text{ л}/\text{с}$ , время тушения  $80 \text{ мин}$ .

**21.** Определить фактическую интенсивность подачи и удельный расход воды, если на тушение пожара квартиры общей площадью  $54,2 \text{ м}^2$  было подано  $3$  ручных ствола с расходом  $g_{\text{ств}} = 3,5 \text{ л}/\text{с}$ , время тушения —  $11 \text{ мин}$ .

**22.** Определить фактическую интенсивность подачи и удельный расход воды, если на тушение пожара склада древесины общей площадью  $160 \text{ м}^2$  было подано  $4$  ручных ствола с расходом  $g_{\text{ств}} = 7 \text{ л}/\text{с}$ , время тушения —  $43 \text{ мин}$ .

23. Определить площадь тушения водяного ствола с расходом 3,5 л/с, если требуемая интенсивность подачи 0,12 л/(м<sup>2</sup>·с).

24. Определить площадь тушения водяного ствола с расходом 7 л/с, если требуемая интенсивность подачи 0,24 л/(м<sup>2</sup>·с).

25. Определить площадь тушения водяных стволов с общим расходом 17,5 л/с, если требуемая интенсивность подачи 0,35 л/(м<sup>2</sup>·с).

26. Определить секундный расход воды для прекращения пламенного горения газового фонтана мощностью 2,5 млн м<sup>3</sup>/сут. при коэффициенте запаса воды  $K_{\text{н}} = 0,4$ .

27. Определить секундный расход воды для прекращения пламенного горения газового фонтана мощностью 10,6 млн м<sup>3</sup>/сут. при коэффициенте запаса воды  $K_{\text{н}} = 0,5$ .

28. Определить секундный расход воды для прекращения пламенного горения газового фонтана мощностью 1,2 млн м<sup>3</sup>/сут. при коэффициенте запаса воды  $K_{\text{н}} = 0,3$ .

29. Определить секундный расход воды для прекращения пламенного горения газового фонтана мощностью 2,4 млн м<sup>3</sup>/сут. при коэффициенте запаса воды, равном  $K_{\text{н}} = 0,3$ . Принять удельный расход воды на тушение факела пламени 1 л/м<sup>3</sup>.

30. Какова мощность газового фонтана (млн м<sup>3</sup>/сут.), если секундный расход воды для прекращения его пламенного горения при коэффициенте запаса воды  $K_{\text{н}} = 0,35$  составил 170 л/с.

31. Расчетным путем определить границы локальной зоны теплового воздействия факела пламени газового фонтана мощностью 12,3 млн м<sup>3</sup>/сут., на которой личный состав может вести боевую работу без дополнительных средств защиты от теплового излучения в течение неограниченного времени. Потери тепла излучением 19 %, высота факела пламени 46 м. Состав газового фонтана: CH<sub>4</sub> — 78 об. %, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> — 18 об. %, H<sub>2</sub>S — 4 %.

32. Расчетным путем определить границы локальной зоны теплового воздействия факела пламени газового фонтана мощностью 1,35 млн м<sup>3</sup>/сут., на которой личный состав может вести боевую работу без дополнительных средств защиты от теплового излучения не более 15 мин. Потери тепла излучением 23 %, высота факела пламени 32 м. Состав газового фонтана: CH<sub>4</sub> — 80 об. %, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> — 11 об. %, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> — 9 об. %.

33. Расчетным путем определить границы локальной зоны теплового воздействия факела пламени газового фонтана мощностью 6,2 млн м<sup>3</sup>/сут., на которой личный состав может вести боевую работу в специальном теплозащитном снаряжении, если потери тепла излучением 26 %, высота факела пламени — 24 м. Состав газового фонтана: CH<sub>4</sub> — 82 об. %, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> — 10 об. %, SO<sub>2</sub> — 8 %.

34. Расчетным путем определить границы локальной зоны теплового воздействия факела пламени газового фонтана мощностью 12,5 млн м<sup>3</sup>/сут., на которой личный состав может вести боевую рабо-

ту без специального теплозащитного снаряжения не более 15 мин, если потери тепла излучением 21 %, высота факела пламени — 17 м. Состав газового фонтана:  $\text{CH}_4$  — 92 об. %,  $\text{H}_2\text{S}$  — 5 об. %,  $\text{SO}_2$  — 3 %.

35. Дайте обоснованное заключение о необходимости применения специального теплозащитного снаряжения при тушении пожара газового фонтана мощностью 4,2 млн  $\text{м}^3/\text{сут.}$ , если расстояние от места нахождения бойцов до устья скважины составляет 20 м. Высота факела пламени 41 м. Потери тепла излучением составляют 20 %. Состав фонтанирующего газа:  $\text{CH}_4$  — 75 об. %,  $\text{C}_2\text{H}_6$  — 22 об. %,  $\text{CO}$  — 3 об. %.

36. Дайте обоснованное заключение о необходимости применения специального теплозащитного снаряжения при тушении пожара газового фонтана, если расстояние от места нахождения бойцов до устья скважины составляет 31 м. Высота факела пламени 29 м. Потери тепла излучением составляют 17 %. Состав фонтанирующего газа:  $\text{CH}_4$  — 75 об. %,  $\text{C}_2\text{H}_6$  — 22 об. %,  $\text{SO}_2$  — 3 об. %.

37. Какова критическая и оптимальная интенсивность подачи пены кратностью 90 на тушение дизельного топлива, если радиус его разлива 5,4 м? Тушение осуществлялось двумя пеногенераторами ГПС-600 (производительность 6 л/с) в течение 4 мин, а толщина слоя пены после тушения составила 0,63 м.

38. Определить критическую и оптимальную интенсивности подачи раствора пенообразователя в резервуар с горящим керосином. Пена подавалась в течение 40 с двумя ГПС-2000. Площадь зеркала жидкости — 51  $\text{м}^2$ . Толщина слоя пены после тушения 0,49 м. Производительность ГПС-2000 — 20 л/с. Кратность пены — 120.

39. Определить критическую и оптимальную интенсивности подачи раствора пенообразователя в резервуар с горящим нефтепродуктом. Пена подавалась в течение 120 с одним ГПС-2000. Диаметр резервуара 6 м. Толщина слоя пены после тушения составила 0,58 м. Производительность ГПС-2000 — 20 л/с. Кратность пены  $K_n = 100$ .

40. Определить критическую и оптимальную интенсивности подачи раствора пенообразователя в резервуар с горящим мазутом, если пена подавалась в течение 60 с двумя ГПС-2000. Площадь горячей жидкости — 63  $\text{м}^2$ . Толщина слоя пены после тушения составила 0,45 м. Производительность ГПС-2000 — 20 л/с. Кратность пены  $K_n = 120$ .

41. Определить толщину слоя пены, образующегося при тушении штабеля каменного угля размерами 8×12 м, если пена средней кратности ( $K_n = 110$ ) подавалась двумя генераторами ГПС-600 (производительность 6 л/с) в течение 3 мин. Интенсивность накопления пены 0,054 л/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ). Какова оптимальная интенсивность подачи пены на тушение?

42. Определить толщину слоя пены, образующегося при тушении кучи резиновых покрышек размерами 4×7 м, если пена средней кратности ( $K_n = 100$ ) подавалась одним генератором ГПС-600 (производительность 6 л/с) в течение 2,5 мин. Интенсивность накопления пены

0,047 л/(м<sup>2</sup>·с). Какова оптимальная интенсивность подачи пены на тушение?

43. Рассчитать толщину слоя пены на поверхности ГЖ в резервуаре после тушения. Интенсивность подачи составляла 0,087 л/(м<sup>2</sup>·с), критическая интенсивность — 0,056 л/(м<sup>2</sup>·с), время тушения — 4 мин, кратность пены — 100.

44. По данным полевых наблюдений определить критическую и оптимальную интенсивность подачи раствора пенообразователя на тушение жидкости в резервуаре. Время подачи пенообразователя  $\tau$ , пена подавалась  $n$  генераторами, площадь резервуара  $F_p$ , а толщина слоя пены по окончании тушения  $h$  (табл. I.9).

45. Определить интенсивность разрушения пены, если толщина ее слоя в резервуаре после тушения составила 0,38 м. Диаметр резервуара — 4 м, интенсивность подачи — 0,82 л/(м<sup>2</sup>·с), время подачи — 40 с, кратность пены — 110.

46. Определить интенсивность разрушения пены, если толщина ее слоя в резервуаре после тушения составила 0,46 м. Площадь резервуара — 34 м<sup>2</sup>, интенсивность подачи — 0,09 л/(м<sup>2</sup>·с), время подачи — 0 с, кратность пены  $K_n = 100$ .

47. Определить критическую интенсивность подачи раствора пенообразователя, если толщина слоя пены в опытном резервуаре после тушения составила 0,35 м. Площадь резервуара — 26 м<sup>2</sup>. Пена подавалась двумя ГПС-200 в течение 50 с.

48. При тушении разлива ЛВЖ пеной можно обеспечить интенсивность подачи 0,062, 0,072 и 0,082 л/(м<sup>2</sup>·с). Время тушения составит 675, 635 и 585 с соответственно. Какая интенсивность подачи является предпочтительной?

49. Сравнить эффективность двух способов тушения пожара в жилом помещении по результатам табл. I.10.

50. Рассчитать минимальную флегматизирующую концентрацию инертного разбавителя, об. %, исходя из значения минимальной адиа-

Таблица I.9

Данные к задаче 44

Номер задания	Марка пеногенератора	$n$	$F_p, \text{ м}^2$	$\tau, \text{ с}$	$h, \text{ м}$
1	ГПС-200	2	28	30	0,35
2	ГПС-2000	1	113	60	0,45
3	ГПС-600	4	315	80	0,50
4	ГПС-600	2	104	50	0,25
5	ГПС-200	2	78	60	0,30
6	ГПС-2000	2	456	120	0,60
7	ГПС-600	3	128	70	0,40
8	ГПС-600	2	34	40	0,25
9	ГПС-2000	1	276	90	0,55
10	ГПС-200	1	25	30	0,20

Таблица I.10

## Характеристики способов тушения пожара в жилом помещении

Характеристики	Способ 1	Способ 2
Площадь пожара, м <sup>2</sup>	110	110
Огнетушащие вещества	Порошок + водопенный раствор	Вода
Средства тушения	Переносные огнетушители	Ручные стволы
Время тушения*, с	21	23
Затраты огнетушащих веществ	52 кг порошка + + 140 л раствора ( $\rho_{p-ра} = 1010 \text{ кг/м}^3$ )	10 200 л

\* Включая разборку, проливку.

Таблица I.11

## Данные к задаче 50

Номер задания	Название вещества А	Химическая формула	Флегматизатор Ф
1	Пентан	$C_5H_{12}$	Азот
2	Гексан	$C_6H_{14}$	Водяной пар
3	Пропанол-1	$C_3H_8O$	Диоксид углерода
4	Водород	$H_2$	Азот
5	Бутан	$C_4H_{10}$	Водяной пар
6	Метилловый спирт	$CH_4O$	Диоксид углерода
7	Ацетон	$CH_3COCH_3$	Азот
8	Амиловый спирт	$C_5H_{12}O$	Диоксид углерода
9	Пропилен	$C_3H_6$	Диоксид углерода
10	Аммиак	$NH_3$	Водяной пар
11	Пропан	$C_3H_8$	Диоксид углерода
12	Ацетилен	$C_2H_2$	Азот
13	Толуол	$C_7H_8$	Диоксид углерода
14	Бензол	$C_6H_6$	Азот
15	Этан	$C_2H_4$	Диоксид углерода
16	Этиловый спирт	$C_2H_6O$	Диоксид углерода
17	Этилен	$C_2H_4$	Азот
18	Сероводород	$H_2S$	Водяной пар
19	Диэтиловый эфир	$C_4H_{10}O$	Диоксид углерода
20	Окись углерода	$CO$	Азот
21	Уксусноэтиловый эфир	$C_4H_8O_2$	Диоксид углерода
22	Бутанол-1	$C_4H_{10}O$	Водяной пар
23	Метан	$CH_4$	Диоксид углерода
24	Этиленгликоль	$C_2H_6O_2$	Азот
25	Бензилбензоат	$C_{14}H_{12}O_2$	Азот
26	Диэтилмалсат	$C_8H_{12}O_4$	Водяной пар
27	Кетен	$C_2H_2O$	Диоксид углерода
28	Нонилбензол	$C_{15}H_{24}$	Водяной пар
29	Этилпропиловый эфир	$C_5H_{12}O$	Диоксид углерода
30	Фенол	$C_6H_6O$	Азот
31	Цитронеллол	$C_{10}H_{20}O$	Водяной пар

батической температуры горения паровоздушной смеси вещества А при разбавлении ее флегматизатором Ф (табл. I.11), а также минимальное взрывоопасное содержание кислорода и безопасную концентрацию кислорода.

### **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ**

1. Перечислите основные способы прекращения горения на пожаре.
2. На какие группы подразделяются огнетушащие вещества? Приведите примеры.
3. Какие основные механизмы действия огнетушащих веществ вы знаете? Приведите примеры.
4. Перечислите основные требования, предъявляемые к огнетушащим веществам.
5. В чем заключается физический смысл интенсивности подачи огнетушащих веществ?
6. Как изменяется эффективность использования огнетушащих веществ при увеличении интенсивности подачи?
7. Каким образом зависит критическая интенсивность подачи воды от времени свободного развития пожара?
8. Каковы преимущества и недостатки воды как огнетушащего средства?
9. Сочетание каких физико-химических свойств воды обеспечивает прекращение горения на пожаре?
10. В каких случаях используется подача воды сплошными струями в зону горения, а в каких — путем ее распыления?
11. В чем заключается огнетушащее действие распыленной воды при тушении ЛВЖ и ГЖ?
12. Как влияет на расход воды и время тушения пожара введение ПАВ?
13. В каких случаях нельзя применять воду и водопенные средства?
14. Назовите основные огнегасящие свойства противопожарных пен.
15. От чего зависит устойчивость пены, нанесенной на горящую поверхность?
16. Что понимают под критической и оптимальной интенсивностью подачи пены в очаг пожара?
17. Объясните, как влияет подача пены на температуру пламени очага горения?
18. Какие вещества называют флегматизаторами? В чем заключается механизм их огнетушащего действия?
19. Для пожаров каких классов не рекомендуется применять в качестве разбавителя реакционной смеси диоксид углерода?
20. Какова предельно допустимая концентрация углекислого газа в воздухе?
21. Что такое МВСК и безопасная концентрация кислорода? Для чего необходимо знать значения этих параметров?

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Абдурагимов И.М.* Физико-химические основы развития и тушения пожаров: учеб. пособие / И.М. Абдурагимов, В.Ю. Говоров, В.Е. Макаров. М.: ВИПТШ МВД СССР, 1980. 255 с.
2. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия: учеб. для химико-технол. вузов / Н.С. Ахметов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1988. 640 с.
3. *Баратов А.Н.* Горение — пожар — взрыв — безопасность / А.Н. Баратов. М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2003. 363 с.
4. *Бобков С.* Примеры и задачи по курсу «Физико-химические основы развития и тушения пожара»: учеб. пособие / С.А. Бобков, А.В. Бабурин, П.В. Комраков. М.: Академия ГПС МЧС России, 2010. 90 с.
5. *Варнац Ю.* Горение. Физико-химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл. М.: Физматлит, 2003, 320 с.
6. ГОСТ 12.1.004—91. Пожарная безопасность. Общие требования / Комитет стандартизации и метрологии СССР. М.: Изд-во стандартов, 1992. 78 с.
7. *Драйздел Д.* Введение в динамику пожаров / Д. Драйздел. М.: Стройиздат, 1990. 424 с.
8. *Жуховицкий А.А.* Физическая химия / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. М.: Металлургия, 2001. 688 с.
9. *Иванников В.П.* Справочник руководителя тушения пожара / В.П. Иванников, П.П. Ключ. М.: Стройиздат, 1987. 288 с.
10. *Коровин Н.В.* Общая химия: учеб. для технич. напрлений и специальностей вузов / Н.В. Коровин. 3-е изд., испр. М.: Высш. шк., 2002. 558 с.
11. *Корольченко А.Я.* Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справ.: в 2 ч., ч. 1 / А.Я. Корольченко. — М.: Асс. Пожнаука, 2000. 709 с.
12. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 2002. 332 с.
13. Физико-химические основы развития и тушения пожаров: учеб. пособие / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, М.П. Миронов, С.Н. Пазникова С.Н. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН. 2009. 274 с.
14. *Миронов М.П.* Расчет изменений термодинамических свойств системы в результате протекания реакции горения: метод. пособие к курс. работе по физ.-хим. основам развития и тушения пожаров / М.П. Миронов, Л.Н. Маскаева. Екатеринбург: Урал. ин-т ГПС МЧС России, 2005. 28 с.
15. НПБ 251—98. Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на их основе. Общие требования. Методы испытаний. М.: МВД России, 1998. 9 с.

16. Основы практической теории горения / под ред. В.В. Померанцева. Л.: Энергоатомиздат, 1986. 312 с.

17. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности. Федеральный закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ.

18. *Тихомиров В.К.* Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия, 1983. 264 с.

19. Физико-химические основы развития и тушения пожаров: курс лекций / С.А. Бобков. М.: Академия ГПС МЧС России, 2006. 138 с.

20. *Шукин Е.Д.* Коллоидная химия / Е.Д. Шукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. М.: Высш. шк., 2004. 445 с.



## ПРИЛОЖЕНИЯ

### ПРИЛОЖЕНИЕ 1

**Соотношение между единицами некоторых величин**

Название	Величина в системе СИ	Название	Величина в системе СИ
Ангстрем (Å)	$1 \cdot 10^{-10}$ м	Атмосфера физическая (атм)	$1,01325 \cdot 10^5$ Па
Микрон (мк)	$1 \cdot 10^{-6}$ м	Бар (бар)	$1 \cdot 10^5$ Па
Дюйм	$2,54 \cdot 10^{-2}$ м	Миллиметр ртутного столба (мм рт. ст.)	133,322 Па
Литр (л)	$1 \cdot 10^{-3}$ м <sup>3</sup>		
$x$ °С (Цельсия)	$(x + 273,15)$ К	Киловатт-час (кВт·час)	$3,6 \cdot 10^6$ Дж
$x$ °F (Фаренгейта)	$(0,556x + 255,38)$	Калория термохимическая (кал <sub>ТХ</sub> )	4,1840 Дж
Дебай (Д)	$3,33564 \cdot 10^{-30}$ Кл·м		
Атомная единица массы (а.с.м.)	$1,66056 \cdot 10^{-27}$ кг	Электрон-вольт (эВ)	$1,60206 \cdot 10^{-19}$ Дж

**Десятичные приставки к названиям единиц**

Множитель	Приставка	Обозначение	Множитель	Приставка	Обозначение
$10^{-1}$	деци	д	$10^1$	дека	дк
$10^{-2}$	санти	с	$10^2$	гекто	г
$10^{-3}$	милли	м	$10^3$	кило	к
$10^{-6}$	микро	мк	$10^6$	Мега	М
$10^{-9}$	нано	н	$10^9$	Гига	Г
$10^{-12}$	пико	п	$10^{12}$	Тера	Т

Таблица П.1.1

**Плотность, коэффициент теплопроводности, изобарная теплоемкость и коэффициент температуропроводности различных материалов**

Наименование материала	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$t$ , °С	$\lambda$ , Вт/м·град	$C_p$ , кДж/кг·град	$\alpha \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с
Асбест листовой	770,000	30	0,116	0,816	0,186
Асфальт	2 110,000	20	0,698	2,090	0,156
Бетон	2 300,000	20	1,279	1,130	0,622
Глина огнеупорная	1 850,000	450	1,035	1,089	0,051
Дуб	800,000	20	0,207	1,758	0,147
Земля (влажная)	1 700,000	17	0,657	2,010	0,192
Каменный уголь	1 400,000	20	0,186	1,310	0,103
Кирпич красный	1 800,000	0	0,768	0,879	—
Кирпич огнеупорный	1 900,000	0	0,814	0,837	0,514
Лед	920,000	0	2,250	2,260	1,080
Песок (сухой)	1 500,000	20	0,326	0,795	2,740
Резина	1 200,000	0	0,169	1,382	0,098
Стекло	2 500,000	20	0,744	0,670	0,444
Штукатурка известковая	1 600,000	0	0,698	0,837	—
Алюминий	2 670,000	0	204,000	0,921	86,700
Латунь	8 600,000	0	85,000	0,377	33,800
Медь	8 800,000	0	384,000	0,381	112,500
Олово	7 230,000	0	64,000	0,221	41,100
Ртуть	13 600,000	0	7,900	0,138	4,300
Свинец	11 400,000	0	35,000	0,130	23,600
Серебро	10 500,000	0	458,000	0,234	170,000
Сталь углеродистая ( $C = 0,5 \%$ )	7 900,000	20	45,000	0,461	14,700
Чугун	7 220,000	20	63,000	0,502	17,000
Вода	999,900	0	0,551	4,212	0,131
Воздух	1,293	0	0,024	1,005	18,800
Кислород	1,429	0	0,025	0,915	18,900
Азот	1,250	0	0,024	1,030	18,900
Водород	0,099	0	0,172	14,192	135,000
Окись углерода	1,250	0	0,023	1,039	17,900

Таблица П.1.2

**Температура пламени при горении некоторых веществ и материалов**

Вещества и материалы	Температура, °С
Ацетилен в кислороде	3100—3300
Ацетилен в воздухе	2150—2200
Водород	2130
Газонефтяной фонтан	До 1100
Древесина в различных агрегатных состояниях	700—1000
Спирты	900—1200
Спирт этиловый (винный)	1180
Стеарин	640—940
Терлин	3000
Торф	770—790
Метан	1950
Нефть и нефтепродукты в резервуарах	1100—1300
Парафин (свеча)	1430
Сера	1820
Сероводород	2195
Целлулоид	1100—1300
Электрон, магний	Около 3000
Спичка горящая	750—850
Керосин в лампе	780—1030

Таблица П.1.3  
Термодинамические свойства некоторых веществ (температурный интервал 298—1000 К)

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$\Delta_f C_{p,298}^0$ , кДж/моль	Коэффициенты уравнения $C_{p,i}^0 = f(T)$			
				$a$	$b_i \cdot 10^3$	$c_i \cdot 10^6$	$c_i' \cdot 10^{-5}$
O <sub>2</sub> (г) кислород	0,00	205,04	0	31,46	3,39	—	-3,77
CO <sub>2</sub> (г) углекислый газ	-393,51	213,66	-394,37	44,14	9,04	—	-8,54
H <sub>2</sub> O (г) вода	-241,81	188,72	-228,61	30,00	10,71	—	0,33
CH <sub>4</sub> (г) метан	-74,85	186,27	-50,85	14,32	74,66	-17,43	0,00
CH <sub>2</sub> O (г) формальдегид	-115,90	218,78	-109,94	18,82	58,38	-15,61	0,00
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (г) муравьиная кислота	-424,76	128,95	-361,74	—	—	—	0,00
CH <sub>4</sub> O (г) метанол	-201,00	239,76	-162,38	15,28	105,20	-31,04	0,00
CCl <sub>4</sub> (г) тетрахлорметан	-100,42	310,12	-58,23	59,36	97,00	-49,57	0,00
CHCl <sub>3</sub> (г) трихлорметан	-101,25	295,64	-68,52	29,50	148,90	-90,70	0,00
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (г) дихлорметан	-95,39	270,24	-68,87	22,09	111,30	-46,36	0,00
CH <sub>3</sub> Cl (г) хлорметан	-86,31	234,47	-62,90	15,57	92,74	-28,31	0,00
CH <sub>3</sub> N (г) метиламин	-23,01	242,59	32,18	14,70	132,60	-41,08	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г) этан	-84,67	229,49	-32,93	5,75	175,11	-57,85	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г) этилен	52,30	219,45	68,14	11,32	122,01	-37,90	—
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г) ацетилен	226,75	200,82	209,20	23,46	85,77	-58,34	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (г) уксусная кислота	-434,84	282,50	-376,68	14,82	196,70	-77,70	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (г) этанол	-276,98	160,67	-174,15	—	—	—	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (г) диметиловый эфир	-184,05	267,06	-112,94	16,18	183,90	-58,70	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N (г) диметиламин	-18,83	272,96	67,91	4,54	242,10	-86,84	0,00

$C_3H_8$ (г) пропан	-103,85	269,91
$C_3H_6$ (г) циклопропан	53,30	237,44
$C_3H_6O$ (г) ацетон	-217,57	294,93
$C_3H_9N$ (г) триметиламин	-23,85	288,78
$C_4H_{10}$ (г) бутан	-126,15	310,12
$C_4H_8$ (г) циклобутан	26,65	265,39
$C_4H_{10}O$ (г) бутанол	-274,43	363,17
$C_5H_{12}$ (г) пентан	-146,44	348,95
$C_5H_{10}$ (г) циклопентан	-77,24	292,88
$C_6H_{14}$ (г) гексан	-167,19	388,40
$C_6H_{12}$ (г) циклогексан	-123,14	298,24
$C_6H_6$ (г) бензол	82,93	269,20
$C_6H_5Cl$ (г) хлорбензол	51,84	313,46
$C_6H_5N$ (г) пиридин	140,16	282,80
$C_6H_7N$ (г) анилин	86,86	319,20
$C_7H_8$ (г) толуол	50,00	320,66
$o-C_8H_{10}$ (г) о-ксилол	19,00	352,75
$H_2S$ (г) сероводород	-20,6	205,70
$CS_2$ (г) сероуглерод	115,30	237,80

## Окончание табл. П.1.3

-23,53	1,72	270,75	-94,48	0,00
104,38	-14,94	268,91	-105,90	0,00
-153,05	22,47	201,80	-63,50	0,00
98,79	1,60	341,00	-129,30	0,00
-17,19	18,23	303,56	-92,65	0,00
110,03	-24,43	365,97	-140,88	0,00
-15073,00	14,68	358,10	-129,00	0,00
-8,44	6,90	425,93	-154,39	0,00
38,57	-42,43	475,30	-182,51	0,00
-0,32	8,66	505,85	-184,43	0,00
31,70	-51,71	598,77	-230,00	0,00
129,68	-21,09	400,12	-169,87	0,00
99,15	-3,09	388,92	-166,25	0,00
190,23	-18,45	370,10	-154,30	0,00
166,67	-6,00	439,40	-185,30	0,00
122,03	-21,59	476,85	-190,33	0,00
122,09	0,04	504,59	-193,55	0,00
-33,50	29,37	15,40	—	0,00
66,55	52,09	6,69	-7,53	0,00

Таблица П.1.4

**Температура возгорания от пламенного источника и значение критического теплового потока для твердых горючих материалов**

Материал	$t_{\text{возг}}, ^\circ\text{C}$	$q_d, \text{кВт/м}^2$
Обычная фанера, 12,7 мм	390	16
Древесно-волоконистая плита, 6,35 мм	298	10
Древесно-волоконистая плита, 3,175 мм	365	14
Древесно-волоконистая плита, 3,4 мм, окрашенная глянцевой краской	400	17
Древесно-стружечная плита, 12,7 мм	412	18
Жесткий пенопласт, 25,4 мм	435	20
Мягкий пенопласт, 25,4 мм	390	16
Полистирол, 50,8	630	46
Поликарбонат, 1,52 мм	528 <sup>о</sup>	30
Шерстяной ковер	465	23
Акриловый ковер	300	10
Гипсокартон, 1,27 мм	565	35
Гипсокартон, обои	412	18
Рубероид кровельный	378	15
Полиэфирный стеклопластик, 2,24 мм	390	16
То же, 1,14 мм	400	17
Эпоксидный фиберит (панель самолета)	505	28

Таблица П.1.5

**Средние значения изобарной теплоемкости основных продуктов горения в интервале температур 273—1500 К**

Вещество	Удельная теплоемкость, $C_p$	
	кДж/(м <sup>3</sup> ·К)	кДж/(моль·К)
Диоксид углерода	2,27	$5,08 \cdot 10^{-2}$
Диоксид серы	2,28	$5,11 \cdot 10^{-2}$
Вода (пар)	1,78	$3,99 \cdot 10^{-2}$
Азот	1,42	$3,18 \cdot 10^{-2}$
Воздух	1,44	$3,23 \cdot 10^{-2}$

## Средняя объемная теплоемкость

Температура, К	$C_p$ , кДж/м <sup>3</sup> ·К						
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
500	1,79	1,52	1,30	1,37	1,89	1,30	1,76
600	1,86	1,54	1,31	1,37	1,96	1,30	1,89
700	1,93	1,57	1,32	1,38	2,01	1,30	2,01
800	1,99	1,59	1,33	1,40	2,07	1,31	2,14
900	2,04	1,63	1,34	1,41	2,12	1,31	2,26
1000	2,09	1,64	1,35	1,44	2,15	1,31	2,38
1100	2,13	1,67	1,37	1,45	2,18	1,32	2,50
1200	2,17	1,70	1,38	1,47	2,22	1,33	2,60
1300	2,20	1,72	1,39	1,48	2,24	1,33	2,70
1400	2,24	1,75	1,40	1,49	2,26	1,34	2,80
1500	2,26	1,78	1,41	1,50	2,28	1,34	2,86
1600	2,29	1,80	1,42	1,51	2,29	1,35	—
1700	2,30	1,83	1,43	1,52	2,31	1,36	—
1800	2,34	1,85	1,44	1,53	2,32	1,37	—
1900	2,36	1,88	1,45	1,54	2,34	1,38	—
2000	2,38	1,90	1,46	1,55	2,35	1,38	—
2100	2,39	1,92	1,47	1,55	2,36	1,39	—
2200	2,41	1,94	1,48	1,56	2,38	1,40	—
2300	2,42	1,96	1,48	1,57	2,40	1,41	—
2400	2,44	1,98	1,49	1,58	2,41	1,42	—
2500	2,45	2,00	1,50	1,58	2,43	1,42	—

*Примечание.* Средняя теплоемкость приводится для температурного интервала от 273 К до указанной в таблице температуры.



Таблица П.1.7

**Линейная скорость распространения горения на некоторых объектах**

Объекты, материалы	Линейная скорость распространения горения, м/мин
<i>Административные здания</i>	1—1,5
<i>Больницы:</i> здание II степени огнестойкости	0,6—1,0
здание III степени огнестойкости	2,0—3,0
<i>Жилые дома</i> (здание III степени огнестойкости)	0,5—0,8
<i>Лесопильные цехи:</i> здание III степени огнестойкости	1,0—3,0
здание V степени огнестойкости	2,0—5,0
<i>Склады:</i>	
торфа в штабелях	0,8—1,0
круглого леса в штабелях	0,6—1,0
льноволокна	3,0—0,4
бумаги в рулонах	0,2—0,3
синтетического каучука	0,6—1,0
<i>Сушильные отделения кожзавода</i> (здание III степени огнестойкости)	1,5—2,2
Сгораемые покрытия больших площадей (в т. ч. пустоты)	1,7—3,2
<i>Типографии</i> (здание III степени огнестойкости)	0,5—0,8
<i>Театр</i> (сцена)	1,0—3,0
<i>Холодильники</i>	0,5—0,7
<i>Цехи</i>	
текстильного производства	0,3—0,6
деревобрабатывающего комбината	1,0—1,6
<i>Древесина</i> (доски в штабеле при толщине 2—4 см) при влажности, %	
8—10	4,0
16—18	2,3
18—20	1,6
20—30	1,2
более 30	1,0
Пенополиуретан	0,7—0,8
Резинотехнические изделия (штабеля на открытой площадке)	1,0—1,2
Волокнистые материалы во взрыхленном состоянии	7,0—8,0

## Низшая теплота сгорания некоторых веществ и материалов

Вещества и материалы	Химическая формула	Теплота сгорания, кДж/кг
<i>Газы</i>		
Аммиак	$\text{NH}_3$	18 585
Ацетилен	$\text{C}_2\text{H}_2$	49 965
н-Бутан	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	45 713
Водород	$\text{H}_2$	119 841
1,2-Дихлорэтан	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	10 873
Метан	$\text{CH}_4$	50 000
Оксид углерода	$\text{CO}$	10 104
Пропан	$\text{C}_3\text{H}_8$	46 353
Пропилен	$\text{C}_3\text{H}_6$	45 604
Сероводород	$\text{H}_2\text{S}$	31 341
Этан	$\text{C}_2\text{H}_6$	52 413
Этилен	$\text{C}_2\text{H}_4$	46 988
<i>Жидкости</i>		
н-Амилловый спирт	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	38 385
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	32 386
Ацетон	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	31 360
Бензин АИ-93 летний (ГОСТ 2084—67)	$\text{C}_{7,024}\text{H}_{13,706}$	46 341
Бензин АИ-93 зимний (ГОСТ 2084—67)	$\text{C}_{6,911}\text{H}_{12,168}$	43 641
Бензол	$\text{C}_6\text{H}_6$	40 576
1,3-Бутадиен	$\text{C}_4\text{H}_6$	44 573
н-Бутиловый спирт	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	36 805
н-Гексан	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	45 105
н-Гексиловый спирт	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	39 587
Гептан	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	44 919
Глицерин	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	16 102
Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	44 602
Дизельное топливо «З» (ГОСТ 305—73)	$\text{C}_{12,343}\text{H}_{23,889}$	43 590
Дизельное топливо «Л» (ГОСТ 305—73)	$\text{C}_{14,511}\text{H}_{26,120}$	43 419
Диэтиловый эфир	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	34 147
н-Додекан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	44 470
Изобутиловый спирт	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	36 743
Изопентан	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	45 239
Изопропиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	34 139
Керосин осветительный КО-20 (ГОСТ 4753—68)	$\text{C}_{13,595}\text{H}_{26,860}$	43 692
п-Ксилол	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	41 207
Масло трансформаторное (ГОСТ 10121—62)	$\text{C}_{21,74}\text{H}_{42,28}\text{S}_{0,04}$	43 111
Метиловый спирт	$\text{CH}_4\text{O}$	23 839
Нафталин	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	39 435
н-Нонан	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	44 684
н-Октан	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	44 787
н-Пентан	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	45 350
н-Пропиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	34 405
Толуол	$\text{C}_7\text{H}_8$	40 936

Окончание табл. П.1.8

Вещества и материалы	Химическая формула	Теплота сгорания, кДж/кг
Сероуглерод	$CS_2$	14 020
Стирол	$C_8H_8$	43 888
Уайт-спирит (ГОСТ 3134—52)	$C_{10,5}H_{21,0}$	43 966
Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	13 097
Этиловый спирт	$C_2H_6O$	30 562
Бумага	—	15 100
Древесина в изделиях	—	13 800
Линолеум		
поливинилхлоридный	—	14 310
то же двухслойный	—	17 910
то же на войлочной основе	—	6570
то же на тканевой основе	—	20 290
<i>Твердые вещества</i>		
Поликарбонат	—	3100
Полиметилметакрилат (оргстекло)	—	27 670
Полипропилен	—	45 670
Полистирол	—	39 800—40 700
Полиэтилен	—	46 588
Пенополистирол ПСБ	—	41 630,8
Пенопласт ФФ	—	31 384
Пенополиуретан	—	24 853—27 363
Резина	—	36 000
Фанера	—	16 100
Хлопок	—	16 700
Шерсть	—	21 800

Таблица П.1.9

## Показатели пожарной опасности некоторых газов

Название	$T_{\text{смп}}, \text{K}$	КПРП, %	$U_{\text{н}}, \text{м/с}$	МВСК ( $\text{CO}_2$ ), %	$E_{\text{мин}}, \text{мДж}$	Огнетушащая концентрация, %		$T_{\text{г}}, \text{K}$	$\varphi_{\text{стек}} \text{ горюче-го}, \%$	$Q_{\text{н}}, \text{кДж/моль}$
						$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$			
Аммиак	923	15—28	0,23	16,2	680,00	—	—	1777	21,90	317,7
Ацетилен	608	2—81	1,35	9,0	—	57	70	2307	7,70	1260,0
Оксид углерода	883	12,5—74,5	0,42	5,9	—	53	69	2000	28,50	283,9
Водород	783	4—74,2	2,67	7,9	0,02	62	76	2072	29,50	242,2
Метан	810	5—15	0,37	15,6	0,26	26	39	1927	9,50	806,0
Этан	745	3,22—12,45	0,40	13,8	0,24	34	46	1922	5,64	1 431,0
Пропан	739	2,37—9,5	0,38	14,3	0,25	32	45	1987	4,02	2 049,0
Бутан	678	1,86—8,41	0,37	14,9	0,25	29	41	2010	3,12	2 665,0
Этилен	813	3,75—26,9	0,63	12,1	0,12	42	52	2067	6,50	1 326,0
Сероводород	519	4,3—45,5	0,41	14,0	0,07	62	—	—	12,24	—
Коксовый газ	913	5,6—30,8	—	—	—	—	—	—	—	—
Природный газ	823—1023	5,1—12,1	0,18	—	—	—	—	—	—	—
Доменный газ	—	6,5—73,9	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание: 1. Состав газовых смесей: коксовый газ  $\text{CO}—6,8\%$ ,  $\text{CO}_2—2,8\%$ ,  $\text{N}_2—2,8\%$ ,  $\text{H}_2—7,8\%$ ,  $\text{H}_2—58\%$ ,  $\text{CH}_4—22,5\%$ ; природный газ  $\text{CO}—3,3\%$ ,  $\text{CH}_4—94\%$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6—2,5\%$ ; доменный газ  $\text{CO}—28\%$ ,  $\text{CO}_2—10,5\%$ ,  $\text{N}_2—58,5\%$ ,  $\text{H}_2—2,7\%$ ,  $\text{CH}_4—0,3\%$ .

2. Условные обозначения:  $T_{\text{смп}}$  — температура самовоспламенения;  $Q_{\text{н}}$  — низшая теплота сгорания вещества;  $E_{\text{мин}}$  — минимальная энергия зажигания;  $U_{\text{н}}$  — линейная скорость выгорания;  $T_{\text{г}}$  — температура горения;  $\varphi_{\text{стек}}$  — стехиометрическая концентрация.

Таблица П.1.10

## Физико-химические константы некоторых горючих жидкостей

Название	Химическая формула	$M_r$ , кг/кмоль	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{пл}$ , К	$T_{кип}$ , К	$D \cdot 10^{-4}$ , м <sup>2</sup> /с	$\Delta H_{98}^{ж}$ , кДж/моль
Ацетон	$C_3H_6O$	58,08	790,8	177,6	329,2	0,086	-0307,19
Бензол	$C_6H_6$	78,11	879,0	278,5	353,1	0,096	82,98
Гексан	$C_6H_{14}$	86,18	659,3	177,7	341,7	—	-167,30
Глицерин	$C_3H_8O_3$	98,09	1260,4	299,9	563,0	0,080	-669,05
Пентан	$C_5H_{12}$	72,15	621,4	143,3	309,1	0,073	-146,54
Метанол	$CH_3OH$	32,04	795,0	175,2	337,1	0,162	-238,73
Этанол	$C_2H_5OH$	46,07	789,3	158,4	351,4	0,132	-277,82
Пропанол-1	$C_3H_7OH$	60,10	804,4	146,0	371,8	0,080	-307,19
Бутанол-1	$C_4H_9OH$	74,12	809,8	193,1	390,5	0,068	341,50
Амиловый спирт	$C_5H_{11}OH$	88,15	814,4	194,5	411,0	0,089	-332,18
Толуол	$C_6H_5CH_3$	92,14	866,9	178,0	383,6	0,084	50,03
Диэтиловый эфир	$C_4H_{10}O$	74,12	713,5	155,4	308,6	0,896	-273,40
Этилацетат	$C_4H_8O_2$	88,10	881,0	189,4	350,1	—	-471,31
Этиленгликоль	$C_2H_6O_2$	62,07	1114,0	257,4	470,8	—	-455,40
Бензин А-76	—	—	745,0	—	0	—	—
Керосин тракторный	—	—	809,0—823,0	—	—	—	—
Трансформаторное масло	—	—	860,0—880,0	228,0	—	—	—
Вазелиновое масло	—	—	869,0*	—	—	—	—
Масло подсолнечное	—	91,00	920,0—927,0	254,0	573,0	—	—
Нефть	—	—	730,0—1040,0	—	293,0	—	—
Скипидар	—	—	870,0	—	425,0—453,0	—	—

Таблица П.1.11

## Показатели пожарной опасности некоторых горючих жидкостей

Название	$T_{\text{всп}}^*$ , К	$T_{\text{вспл}}^*$ , К	ТПРП, К	$T_{\text{сип}}^*$ , К	КПРП, %	$T_r$ , К	$Q_r$ , кДж/моль	$E_{\text{мин}}$ , мДж	МВСК (по $\text{CO}_2$ )
Ацетон	255	268	253—278	738	2,20—13,00	2160	1668	0,220	14,90
Бензол	262	—	259—286	807	1,40—7,10	2375	3141	0,250	14,40
Гексан	250	—	247—277	507	1,24—7,50	2238	3864	—	14,60
Глицерин	411	476	455—480	668	2,60—11,30	—	1483	—	—
Пентан	229	239	225—250	560	1,40—7,80	2007	3272	0,220	14,80
Метанол	279	286	280—312	737	6,00—34,70	—	642	0,140	13,40
Этанол	286	291	284—314	677	3,60—19,00	—	1242	0,246	14,90
Пропанол-1	296	302	294—328	644	2,10—13,50	—	1852	—	11,34
Бутанол-1	307	314	307—341	618	1,70—12,00	—	2456	0,276	28,00
Амиловый спирт	300—316	330	321—353	573	1,20—10,00	—	3077	11,500	28,00
Толуол	277	—	273—303	763	1,30—6,70	2344	3741	0,260	11,10
Диэтиловый эфир	232	—	228—286	437	1,70—49,00	—	2514	0,200	13,00
Уксусноэтиловый эфир	275	—	274—304	673	3,50—16,80	—	2075	—	—
Этиленгликоль	393	—	385—397	663	3,80—6,40	—	1064	—	—
Бензин А-76	239	—	239—269	573	0,79—5,16	2375	46 928*	0,460	—
Керосин тракторный	300	—	300—324	533	1,40—7,50	—	41 481— 46 090*	—	—
Трансформаторное масло	408—413	—	398—466	573	—	—	—	—	—
Вазелиновое масло	420	—	397—463	563	—	—	—	—	—
Масло подсолнечное	502	—	477—502	643	—	—	—	—	—
Нефть	252	—	252—298	593	—	1373	43 514— 46 024*	—	—
Скипидар	307	—	305—326	573	0,80	—	—	0,396	—

Примечание: 1. \* — в кДж/кг. 2. Условные обозначения:  $T_{\text{всп}}$  — температура вспышки;  $T_{\text{вспл}}$  — температура воспламенения; ТПРП — температурные пределы распро-  
странения пламени.

Таблица П.1.12

## Показатели пожарной опасности некоторых твердых горючих материалов

Название	$T_{всп}$	$T_{смп}$ , К	$Q_{ц}$ , кДж/кг
Антрацит	—	773	34 400
Винипласт	623	723	18 105
Волокно ацетатное	593	718	—
Волокно вискозное	508	733	—
Волокно лавсан	663	713	—
Волокно капрон	668	713	—
Древесина сосновая ( $W = 9 \%$ )	528	672	18 731—20 853
Картон	632	713	31 087
Каучук натуральный	402	648	44 769
Линолеум ПВХ	603	683	13 690—14 309
Пенопласт ПХВ	699	774	18 325—19 493
Парафин ( $C_{13}$ — $C_{15}$ )	371—385	473	—
Полистирол	618	763	39 800—40 700
Полиэтилен	—	653	46 588
Стекло органическое	533	733	27 702
Хлопок ( $W = 4,5 \%$ )	483	680	15 712

Таблица П.1.13

## Приведенные массовые скорости выгорания некоторых горючих жидкостей

Горючие жидкости	Горючие жидкости		Горючие жидкости	Горючие жидкости	
	массовая, кг/(м <sup>2</sup> ·с)	линейная, мм/с		массовая, кг/(м <sup>2</sup> ·с)	линейная, м/с
Ацетон	0,047	0,055	Нефть	0,02	0,0267
Бензол	0,038	0,052	Мазут	0,035	0,036
Бензин	0,045— 0,053	0,063—0,075	Керосин	0,0483	0,06
Бутиловый спирт	0,0135	0,0186	Сероуглерод	0,036	0,0284
Диэтиловый эфир	0,06	0,083	Толуол	0,038	0,045
Изопентан	0,105	0,167	Этиловый спирт	0,027— 0,033	0,033— 0,042

Таблица П.1.14

## Приведенные массовые скорости выгорания некоторых твердых горючих материалов

Твердые материалы	Приведенная массовая скорость выгорания кг/(м <sup>2</sup> ·с)
Бумага разрыхленная	0,0080
Древесина в изделиях ( $W = 8 \div 10 \%$ )	0,0140
Калий металлический	0,0140
Натрий металлический	0,0140
Карболитовые изделия	0,0063
Органическое стекло	0,01430
Полистирол	0,01430
Полимеры в штабеле на открытой площадке	0,1120
Резино-технические изделия	0,0112
Текстолит	0,0067
Каучук натуральный	0,0133
Каучук синтетический	0,0088
Кинопленка целлулоидная	1,1700
Книги на деревянных стеллажах	0,0055
Торфоплиты	0,0055
Торф в караванах ( $W = 40 \%$ )	0,0030
Хлопок разрыхленный	0,0040
Штапельное волокно разрыхленное	0,0067
Этрол ацетилцеллюлозный	0,0150
Фенопласты	0,0058



Таблица П.1.15

**Интенсивность подачи воды при тушении пожаров, л/(м<sup>2</sup>·с)**

Объект	<i>I<sub>н</sub></i> , л/(м <sup>2</sup> ·с)
<i>1. Здания и сооружения</i>	
Административные здания:	
I—III степени огнестойкости	0,06
IV	0,10
V	0,15
подвальные помещения	0,10
чердачные помещения	0,10
Ангары, гаражи, мастерские, трамвайные и троллейбусные депо	0,02
Больницы	0,10
Жилые дома и подсобные постройки:	
I—III степени огнестойкости	0,06
IV	0,10
V	0,15
подвальные помещения	0,15
чердачные помещения	0,15
Животноводческие здания:	
I—III степени огнестойкости	0,10
IV	0,15
V	0,20
Культурно-оздоровительные учреждения (театры, кинотеатры, клубы и т. п.):	
сцена	0,20
зрительный зал	0,15
подсобные помещения	0,15
Мельницы и элеваторы	0,14
Производственные здания:	
Участки и цехи с категорией производства в зданиях:	
I—II степени огнестойкости	0,15
III	0,20
IV—V	0,25
окрасочные цеха	0,20
подвальные помещения	0,30
чердачные помещения	0,15
Сгораемые покрытия больших площадей в производственных зданиях:	
при тушении снизу внутри здания	0,15
то же снаружи со стороны покрытия	0,08
при развившемся пожаре	0,15
Строящиеся здания	0,10
Торговые предприятия и склады товарно-материальных ценностей	0,20
Холодильники	0,10
Электростанции и подстанции	
кабельные туннели и полуэтажи (тонкораспыленная вода)	0,20
машинные залы и котельные отделения	0,20
галереи топливоподачи	0,10
трансформаторы, реакторы, масляные выключатели (тонкораспыленная вода)	0,10

Объект	$I_n$ , л/(м <sup>2</sup> ·с)
<i>2. Транспортные средства</i>	
Автомобили, трамваи, троллейбусы на открытых стоянках	0,10
Самолеты и вертолеты	0,15
Сухогрузные и пассажирские суда	0,20
<i>3. Твердые материалы</i>	
Бумага разрыхленная	0,30
Древесина балансовая с влажностью 40—50 %	0,20
Древесина балансовая с влажностью менее 40 %	0,50
Пиломатериалы в штабелях	0,30
Круглый лес в штабелях	0,35
Щепа в кучах	0,1
Каучук (натуральный и искусственный), резина и резинотехнические изделия	0,30
Льнокостра в отвалах (подача тонкораспыленной воды)	0,20
Льнотреста (скирды, тюки)	0,25
Пластмассы:	
термопласты	0,14
реактопласты	0,10
полимерные материалы и изделия из них	0,20
текстолит, карболит, отходы пластмасс, триацетатная пленка	0,30
Торф на фрезерных полях влажностью 15—30 % (при удельном расходе воды 110—140 л/мин и времени тушения 20 мин)	0,10
Торф фрезерный в штабелях (при удельном расходе воды 235 л/мин и времени тушения 20 мин)	0,20
Хлопок и другие волокнистые материалы:	
открытые склады	
закрытые склады	0,20
Целлулоид и изделия из него	0,40
Ядохимикаты и удобрения	0,20
<i>4. Легковоспламеняющиеся и горючие жидкости (при тушении тонкораспыленной водой)</i>	
Ацетон	0,40
Горючие жидкости, разлившиеся на поверхности площадки в траншеях и технологических лотках	0,20
Нефтепродукты в емкостях:	
с температурой вспышки менее 28 °С	0,40
то же от 28 до 60 °С	0,30
то же более 60 °С	0,20
Термоизоляция, пропитанная нефтепродуктами	0,20
Спирты (этиловый, метиловый, пропиловый, бутиловый и др.) на складах и спиртзаводах	0,40
Нефть и конденсат вокруг скважины фонтана	0,20

*Примечание:* 1. При подаче воды со смачивателем интенсивность подачи по таблице снижается в 2 раза.  
2. Хлопок, другие волокнистые материалы и торф необходимо тушить только с добавлением смачивателя.

Таблица П.1.16

**Средние флегматизирующие концентрации некоторых инертных разбавителей**

Горючее вещество	Огнетушащая концентрация, % об.		
	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar
н. Гептан	34,9	34,6	39,0
Этанол	35,7	36,0	46,8
Бензин А-76 (АИ-80)	—	33,8	44,3
Масло машинное	—	27,8	36,1