

**СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ,  
ОТРАЖАЮЩИЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГОРЮЧЕГО  
И ОКИСЛИТЕЛЯ**

*Н. Н. Бахман*

(Москва)

Соотношение компонентов в газовых или конденсированных смесях часто характеризуют с помощью стехиометрического коэффициента:

$$\alpha = \frac{m_{\text{ок}} / m_{\text{г}}}{(m_{\text{ок}} / m_{\text{г}})_{\text{стех}}} = \frac{V_{\text{ок}} / V_{\text{г}}}{(V_{\text{ок}} / V_{\text{г}})_{\text{стех}}}, \quad (1)$$

где  $m_{\text{ок}}$ ,  $m_{\text{г}}$  — весовые (а  $V_{\text{ок}}$ ,  $V_{\text{г}}$  — объемные) доли окислителя и горючего в данной смеси;  $(m_{\text{ок}})_{\text{стех}}$ ,  $(m_{\text{г}})_{\text{стех}}$ ,  $(V_{\text{ок}})_{\text{стех}}$ ,  $(V_{\text{г}})_{\text{стех}}$  — те же величины в стехиометрической смеси.

По определению для чистого окислителя  $\alpha \rightarrow \infty$  (а для чистого горючего  $\alpha = 0$ ) безотносительно к элементному составу окислителя (или горючего) и, в частности, безотносительно к тому, что в молекуле окислителя могут содержаться атомы С, Н и т. п. (а в молекуле горючего — атомы О; Сl и т. п.).

Не удивительно поэтому, что при заданном значении  $\alpha$  различные смеси могут существенно отличаться по кислородному балансу. Так, например, если сравнить смеси  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{CH}_2)_n$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{CH}_2\text{O})_n$ , то при  $\alpha = 0,2$  соотношение между кислородом, водородом и углеродом будет составлять для первой смеси  $\text{C}_{0,55}\text{H}_{2,44}\text{O}$ , а для второй смеси —  $\text{C}_{0,45}\text{H}_{1,64}\text{O}$ .

Для смесей, состоящих только из окислителей (или только из горючих), коэффициент  $\alpha$  вообще не имеет смысла.

Можно, однако, определить стехиометрический коэффициент таким образом, чтобы он отражал соотношение между внутримолекулярным «горючим» и «окислителем». В этом случае любому горючему или окислителю (или любой смеси) будет отвечать определенное значение стехиометрического коэффициента  $\alpha_3$  (« $\alpha$  элементное»).

Приведем ряд примеров.

**ОДНОКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА**

Окислитель, содержащий атомы С, Н и др. В качестве примера рассмотрим перхлорат аммония. В этом соединении внутримолекулярным «горючим» является водород, а «окислителем» —  $\text{ClO}_4$ . В составе молекулы имеются четыре атома Н, в то время как для стехиометрии требуется девять. Соответственно:  $\alpha_3 = \frac{[(m_{\text{ок}})_{\text{г}}]_{\text{стех}}}{(m_{\text{ок}})_{\text{г}}} = \frac{9}{4} = 2,25$ ,

где  $(m_{\text{ок}})_{\text{г}}$  — масса водорода в составе молекулы  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ .  
 Приведем значения  $\alpha_3$  для некоторых окислителей:

Окислитель	$\text{NH}_4\text{O}_3$	$\text{NH}_4\text{ClO}_4$	$\text{C}(\text{NO}_2)_4$	$\text{KNO}_3$	$\text{KClO}_4$
$\alpha_3$	1,5	2,25	4	6	9

**Горючее, содержащее атомы О, Cl и др.** Рассмотрим полиметил-метакрилат —  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n$ . Для полного окисления углерода и водорода необходимо 14 атомов кислорода. Соответственно  $\alpha_3 = \frac{(m_{\text{г}})_{\text{ок}}}{[(m_{\text{г}})_{\text{ок}}]_{\text{стех}}} = \frac{2}{14} = 0,143$ . Приведем также значения  $\alpha_3$  для полиформальдегида, тротила, гексогена, поливинилхлорида:

Горючее	$(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_3$	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2\text{O})_n$	$(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n$	$(\text{CH}_2\text{CHCl})_n$
$\alpha_3$	0,667	0,354	0,33	0,143	0,10

Естественно, что для «чистых» окислителей ( $\text{O}_2$ ;  $\text{F}_2$ ;  $\text{Cl}_2$  и т. д.)  $\alpha_3 \rightarrow \infty$ , а для «чистых» горючих (полиэтилен, полипропилен, полистирол и т. д.)  $\alpha_3 = 0$ .

### ДВУХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА

**Смесь двух окислителей, содержащих атомы С, Н и др.** Рассмотрим смесь  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с весовыми долями  $(m_{\text{ок}})_1$ ,  $(m_{\text{ок}})_2$ , где  $(m_{\text{ок}})_1 + (m_{\text{ок}})_2 = 1$ . Тогда

$$\alpha_3 = \frac{\frac{9}{4} [(m_{\text{ок}})_{\text{г}}]_1 + \frac{6}{4} [(m_{\text{ок}})_{\text{г}}]_2}{[(m_{\text{ок}})_{\text{г}}]_1 + [(m_{\text{ок}})_{\text{г}}]_2} \quad (2)$$

Подставляя

$$[(m_{\text{ок}})_{\text{г}}]_1 = \frac{4}{117,5} (m_{\text{ок}})_1; \quad [(m_{\text{ок}})_{\text{г}}]_2 = \frac{4}{80} (m_{\text{ок}})_2,$$

получим

$$\alpha_3 = \frac{\frac{4}{9} (m_{\text{ок}})_1 + 1,5 \cdot 1,47 (m_{\text{ок}})_2}{(m_{\text{ок}})_1 + 1,47 (m_{\text{ок}})_2} \quad (3)$$

Из (3) видно, что при  $(m_{\text{ок}})_2 = 0$   $\alpha_3 = 2,25$  (чистый  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ), а при  $(m_{\text{ок}})_1 = 0$   $\alpha_3 = 1,5$  (чистый  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Аналогично рассматривается смесь двух горючих, содержащих атомы О, Cl и др.

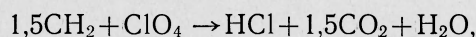
**Окислитель, содержащий атомы С, Н и др. + «чистое» горючее.** Рассмотрим смесь  $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + (\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$ . Обозначим массу  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  —  $m_{\text{ок}}$ ; массу  $\text{ClO}_4$  —  $(m_{\text{ок}})_{\text{ок}}$ ; массу полиэтилена —  $m_{\text{г}}$ . Тогда

$$\alpha_3 = \frac{(m_{\text{ок}})_{\text{ок}}}{[(m_{\text{ок}})_{\text{ок}}]_{\text{стех}}} \quad (4)$$

где

$$[(m_{\text{ок}})_{\text{ок}}]_{\text{стех}} = m_{\text{г}} \cdot n + \frac{4}{9} (m_{\text{ок}})_{\text{ок}}. \quad (5)$$

Второй член в правой части (5) равен массе  $\text{ClO}_4$ , необходимой для полного окисления водорода, содержащегося в  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . Коэффициент  $n$  в первом члене равен количеству граммов  $\text{ClO}_4$ , необходимому для полного окисления одного грамма полиэтилена. Запишем уравнение реакции между  $\text{ClO}_4$  и  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$  в виде



отсюда  $n = \frac{99,5}{1,5 \cdot 14}$ . Подставляя  $(m_{\text{ок}})_{\text{ок}} = \frac{99,5}{117,5} m_{\text{ок}}$  в (4), (5), получим

$$\alpha_9 = \frac{\frac{99,5}{117,5} m_{\text{ок}}}{\frac{99,5}{21} m_{\text{г}} + \frac{4}{9} \cdot \frac{99,5}{117,5} m_{\text{ок}}} = \frac{m_{\text{ок}}}{5,6 m_{\text{г}} + \frac{4}{9} m_{\text{ок}}}. \quad (6)$$

Сравним значение  $\alpha_9$  из (6) и значение  $\alpha$ , определяемое обычным выражением (1) (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

$\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , %	Полиэтилен, %	$\alpha_9$	$\alpha$
0	100	0	0
30	70	0,043	0,074
70	30	0,232	0,352
90,95	9,05	1	1
95	5	1,88	1,35
98	2	4,9	1,79
100	0	$\infty$	2,25

Т а б л и ц а 2

$\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , %	$(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n$ , %	$\alpha_9$	$\alpha$
0	100	0	0,143
30	70	0,076	0,247
70	30	0,414	0,61
84,95	15,05	6	1
95	5	3,37	1,62
98	2	8,7	1,95
100	0		2,25

Аналогично рассматривается система: «чистый» окислитель + горючее, содержащее атомы O, Cl и др.

**Окислитель, содержащий атомы C, H и др. + горючее, содержащее атомы O, Cl и др.** В этом случае применим более общий (но более громоздкий) метод.

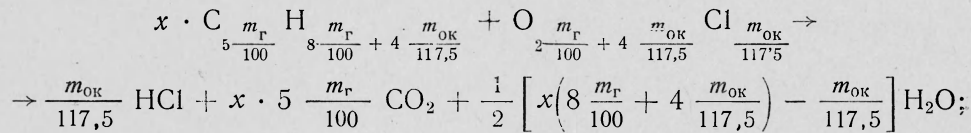
Рассмотрим смесь  $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + (\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n$ . По аналогии с предыдущим, введем обозначения  $(m_{\text{ок}})_{\text{г}}$ ;  $(m_{\text{ок}})_{\text{ок}}$ ;  $(m_{\text{г}})_{\text{г}}$ ;  $(m_{\text{г}})_{\text{ок}}$ , где индекс внутри скобок относится к  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  или  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , а вне скобок — к H; ClO<sub>4</sub>; C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>; O<sub>2</sub>. При этом

$$(m_{\text{ок}})_{\text{г}} = \frac{4}{117,5} m_{\text{ок}}; \quad (m_{\text{ок}})_{\text{ок}} = \frac{99,5}{117,5} m_{\text{ок}};$$

$$(m_{\text{г}})_{\text{г}} = \frac{68}{100} m_{\text{г}}; \quad (m_{\text{г}})_{\text{ок}} = \frac{32}{100} m_{\text{г}}.$$

Имеем  $\frac{m_{\text{ок}}}{117,5}$  молей  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  и  $\frac{m_{\text{г}}}{100}$  молей  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , состав «элементно-

го горючего» —  $C \frac{m_{\Gamma}}{5 \cdot 100} H \frac{m_{\Gamma}}{8 \cdot 100} + 4 \frac{m_{OK}}{117,5}$ , а «элементного окислителя» —  
 —  $O \frac{m_{\Gamma}}{2 \cdot 100} + 4 \frac{m_{OK}}{117,5} Cl \frac{m_{OK}}{117,5}$ . При полном сгорании получим



отсюда

$$x = \frac{\frac{2}{100} m_{\Gamma} + \frac{9}{2} \cdot \frac{1}{117,5} m_{OK}}{\frac{14}{100} m_{\Gamma} + \frac{2}{117,5} m_{OK}},$$

$$\frac{(m_{OK})_{OK} + (m_{\Gamma})_{OK}}{(m_{OK})_{\Gamma} + (m_{\Gamma})_{\Gamma}} \Big]_{стех} = n_{стех} = \frac{16 \left( \frac{2}{100} m_{\Gamma} + \frac{4}{117,5} m_{OK} \right) + 35,5 \frac{m_{OK}}{117,5}}{x \left( 12 \cdot \frac{5}{100} m_{\Gamma} + \frac{8}{100} m_{\Gamma} + \frac{4}{117,5} m_{OK} \right)} =$$

$$= \frac{\left( 0,32 + 0,848 \frac{m_{OK}}{m_{\Gamma}} \right) \left( 0,14 + 0,017 \frac{m_{OK}}{m_{\Gamma}} \right)}{\left( 0,02 + 0,0383 \frac{m_{OK}}{m_{\Gamma}} \right) \left( 0,68 + 0,0341 \frac{m_{OK}}{m_{\Gamma}} \right)},$$

$$\alpha_9 = \frac{(m_{OK})_{OK} + (m_{\Gamma})_{OK}}{[(m_{OK})_{\Gamma} + (m_{\Gamma})_{\Gamma}] \cdot n_{стех}} = \frac{0,02 + 0,0383 \frac{m_{OK}}{m_{\Gamma}}}{0,14 + 0,017 \frac{m_{OK}}{m_{\Gamma}}}.$$

Сравним значение  $\alpha_9$  и  $\alpha$  для данной смеси (табл. 2).

Приведенные примеры показывают, что во всех рассмотренных случаях значение  $\alpha_9$  вычисляется весьма просто. Применение  $\alpha_9$  как величины, характеризующей состав смеси, наиболее целесообразно для смесей одноименных компонентов, а также бедных смесей окислителя с горючим, для которых обычный коэффициент  $\alpha \rightarrow \infty$ , что не имеет никакого физического смысла в случае окислителей, содержащих в молекуле атомы Н, С и др.