

ÜBER DIE MATHEMATISCHEN UND PHYSIKALISCHEN MODELLE DER VERBRENNUNGSTHEORIEN

Von

GY. FÁY

Lehrstuhl für Atomphysik, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 3. März, 1964)

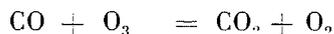
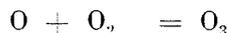
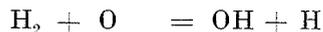
Vorgelegt von Prof. Dr. I. Kovács

1. Wie schon in unseren früheren Mitteilungen angedeutet [1], kann die Theorie des Verbrennens nicht als abgeschlossen betrachtet werden, vielmehr sind unsere quantitativen und praktischen Kenntnisse vom Verbrennungsprozeß noch sehr mangelhaft. Die Schwierigkeiten der Theorie entspringen zwei Hauptquellen. Die eine ist die, daß wir den Mechanismus der chemischen Reaktionen nicht kennen, d.h. daß wir nicht wissen, aus welchen Teilreaktionen die zum Verbrennen führende Reaktion sich zusammensetzt. Die Kenntnis dieser Vorgänge ist aber unverläßlich, wenn die Transportgleichungen aufgeschrieben werden sollen.

Der Prozeß der Verbrennung des Kohlenmonoxyds ist, feuerungstechnisch gesehen, nicht problematisch (Gichtgasfeuerung), dennoch ist sein Reaktionsmechanismus sehr kompliziert. Es handelt sich nicht nur um die Reaktion



vielmehr verbrennt das Kohlenmonoxyd ohne Gegenwart von Wasser nicht. Auf Grund der Resultate der sowjetischen reaktionskinetischen Schule (KONDRATJEW, SEMJONOW, ZELDOVITSCH [2] besteht der Reaktionsmechanismus aus folgenden elementaren Prozessen [3]:



Jede Reaktion hat ihre eigene Geschwindigkeit und Quellfunktion, die von den thermodynamischen Zustandscharakteristiken abhängen. Da aber die Reaktionsmechanismen im allgemeinen unbekannt sind, müssen annähernde Annahmen gemacht werden.

Die zweite Schwierigkeit der Theorie ist von apparativem Charakter. Die nicht linearen partiellen Integrodifferentialgleichungs-Systeme sind mathematisch sehr kompliziert. Sie zu lösen, ist auch heute noch trotz der elektronischen Rechenmaschinen, fast hoffnungslos, und neben den numerischen Lösungen, die sich mit der Maschine erzielen lassen, muß auch der Prozeß selbst noch diskutiert werden. Aus diesem Grunde sind mathematische Vereinfachungen (eindimensionale Bewegung, die Vernachlässigung bestimmter Quantitäten etc.) unausweichlich.

Das Studium der Naturgesetze, welche die physikalischen Prozesse beschreiben, ist die Aufgabe der Theorie. Diese Aufgabe läßt sich nicht nur durch Lösung der die Naturgesetze beschreibenden Gleichungen lösen, sondern auch auf Grund der Ähnlichkeitstheorie. Diese gibt die Bedingungen an, unter denen man von einem physikalischen Prozeß auf den anderen folgern kann. Auf diese Weise können die zu untersuchenden physikalischen Prozesse auf schon geklärte oder studierbare zurückgeführt werden. Im letzteren Fall bedarf es auch Versuchsmethoden, und die Ähnlichkeitstheorie bildet hier eine solche Versuchsmethode. Es soll hier nicht ausführlich auf die Ähnlichkeitstheorie eingegangen werden bei Besprechung des Wulis-Modells werden wir kurz auf sie zurückkommen [4]. Hier erwähnten wir sie nur, um zu zeigen, daß die Lösung physikalischer Gleichungen nicht unumgänglich gleichbedeutend ist mit der Möglichkeit, die besten Informationen zu erzielen. Nach anderen Methoden (Ähnlichkeitsmethode) können bessere Resultate erzielt werden. Dazu aber ist die Kenntnis der das Naturgesetz beschreibenden Gleichung unerlässlich. Zur Zeit kann sie aber mit der benötigten Allgemeingültigkeit und Konkretheit (d. h. mit der quantitativen Berücksichtigung der vielfachen Erscheinungen) nicht aufgeschrieben werden, weil die benötigte konsequente transporttheoretische Grundlage fehlt. In Ermanglung einer solchen und wegen der erwähnten Schwierigkeiten müssen Vereinfachungsannahmen eingeführt werden.

Im weiteren befassen wir uns in Zusammenfassung und Ergänzung unserer früheren Mitteilung [1] zunächst mit jenen Annahmen, die den ausgearbeiteten Feuerungstheorien gemeinsam sind, um sodann eine Übersicht der besonderen Annahmen der einzelnen Feuerungstheorien zu geben.

Unter den allgemeinen Annahmen sind die wesentlichsten und die meist angewandten die folgenden [5]:

I. Die Wahl des mathematischen Modells

(Die mathematischen Annahmen bzw. Vereinfachungen, in den Theorien über die Flammenfortpflanzungserscheinungen im eindimensionalen stationären reibungslosen Gas.)

1. Die Aufgabe ist eindimensional, d.h. jede physikalische Quantität hängt neben der Zeit t nur von einer einzigen Ortskoordinate x ab.
2. Der Prozeß ist stationär, d.h. alle Zustandgrößen sind von der Zeit t unabhängig. In diesem Falle können die partiellen Differentialgleichungen durch gewöhnliche substituiert werden.
3. Die Geschwindigkeitsgradienten können vernachlässigt werden.
4. Die Wärmeleitzahl, der Diffusionskoeffizient und die Wärmekapazität sind konstant.

II. Die Wahl des physikalischen Modells

(Die physikalischen Annahmen bzw. Vereinfachungen in den Theorien über die Flammenfortpflanzungserscheinungen im eindimensionalen stationären reibungslosen Gas).

1. Der Druck in der Flamme is konstant.
2. Die Reaktionen sind mono- oder bimolekular, das Resultat der Zwischenreaktionen kann mit den resultierenden Reaktionen bestimmt werden.
3. Wir betrachten den für die homogenen Einkomponentgase in der kinetischen Gastheorie abgeleiteten Zusammenhang

$$D_0 = \frac{\lambda}{c_p}$$

als auch für die heterogenen Multikomponentgase als gültig.

4. In der Flammenfortpflanzung gibt es zwei Raumteile, von welchen im ersten die chemische Reaktionsgeschwindigkeit, im zweiten die Wärmeleitung vernachlässigt werden kann (Vorwärmungs- und Brennzone).

5. In der Flamme vollzieht sich eine Dissoziation, und die so entstandenen aktiven Atome und Gruppen (z.B. OH) diffundieren in das neue Gas, wo sie eine Reaktion verursachen. Das neue Gas kommt so nicht nur durch Wärmeleitung in reaktionsfähigen Zustand, sondern durch aktive Atomen und Gruppen, die sogenannten Kettenträger (diese spielen eine Rolle in den Kettenreaktionen).

6. Die Konzentration der aktiven Teile kann auf zweierlei Weise bestimmt werden:

a) in einem System mit gegebenem Druck und gegebener Konzentration ist sie der durch Druck und Temperatur definierten Gleichgewichtskonzentration gleich,

b) es wird angenommen, daß sich die Gleichgewichtskonzentration nur auf einem gewissen Gebiet ausbildet, so daß die Konzentration der aktiven Teile durch die Dissoziation und Rekombination zusammen bestimmt wird.

7. Die Kreuzeffekte, besonders die Thermodiffusion, d.h. die Erscheinung, daß in der Konzentration beim Temperaturengleich Inhomogenitäten auftreten, so daß also die Wärme- und Massenströmung interferieren — kann vernachlässigt werden.

8. Die Gase sind ideal (ihre Zustandsgleichung schreibt sich zu

$$pV = \frac{m}{M} RT \Big).$$

Zur Durchsicht der Verbrennungstheorien gehört auch die Bestimmung der Randwertbedingungen bei Lösung der Differentialgleichungen. Hierzu sei bemerkt:

Im allgemeinen sei angenommen, daß das Gas von $-\infty$ bis $+\infty$ strömt und sein Zustand sich vom rohen (frischen) bis zum verbrannten (in der Verbrennungszone) ändert. Die gewählten Grenzbedingungen enthalten die Temperatur- und Konzentrationsverteilungen an den »kalten« und »warmen« Grenzen sowie deren Orts-Differentialquotienten.

Die Richtigkeit der Theorie wird durch Vergleich der gemessenen mit den berechneten Flammgeschwindigkeitswerten kontrolliert. Die Probleme des Messens der Flammgeschwindigkeit sind in der Literatur ausführlich behandelt [5].

Wenn wir die »Eingangs«-Temperatur bzw. -Konzentration, d.h. deren unmittelbar an der kalten Grenze d.h. unmittelbar hinter der Flammenfront vorhandenen Werte kennen, dann können bei thermischem Gleichgewicht anhand der Hugoniotschen Sätze die entsprechenden Daten hinter der Flammenfront berechnet werden. Außerdem wird in der Regel angenommen, daß sich Temperatur und Konzentration dem Gleichgewichtswert auf der warmen Seite asymptotisch nähern, daß also

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{dT}{dx} = 0.$$

Die Bestimmung der Gradienten auf der kalten Grenze ist weit schwieriger, für sie wieder verschiedene Annahmen gemacht werden.

Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit verschwindet im Anfangszustande ($T = T_1$) nicht, die Gradienten sind mithin auch verschieden vom Null, obwohl es in Wirklichkeit zu keiner meßbaren Reaktion kommt. Eben deshalb setzen wir für $x = -\infty$ Gradienten gleich Null und lassen der Einfachheit halber die bei niedriger Temperatur sich vollziehenden Reaktionen ausser acht.

Auf Grund dieser Annahmen können die Verbrennungstheorien in drei Gruppen unterteilt werden:

A) *Allgemeine Theorien*, die mit mehr oder weniger großer Exaktheit den Wärme- und Massen-Transport beachten und sich die möglichst punktliche Beschreibung der Flammenbewegung zum Ziel setzen.

B) *Die Wärmetheorie der Verbrennungsprozesse*, die die thermischen Zustandsgrößen der Flamme untersucht und die

C) zusammen mit der *Diffusionstheorie der Verbrennungsprozesse* das Ziel hat, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme zu bestimmen.

Die Leistungsfähigkeit der beiden letzteren Theorien ist gegenwärtig kleiner, mit ihren kinetischen Methoden sind sie erfolgreicher als die phänomenologischen oder allgemeinen Theorien.

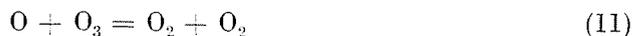
Gegenwärtig bildet die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit die geeignete Eigenschaft zur empirischen Überprüfung der Richtigkeit der theoretischen Annahmen.

Ein näherer Einblick in die spezielle Annahmen der einzelnen Verbrennungstheorien ergibt folgendes Bild:

A) Allgemeine Theorien

I. *Die Theorie von LEWIS und ELBE* [6, 7, 8, 9]

1. Sie untersucht das Verbrennen des Sauerstoffes zu Ozon



2. Das Gleichgewicht der Reaktion (10) ist in der gesamten Flammenzone gegeben.

3. Den Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffes bei der Diffusion in das Gasgemisch setzen wir dem Diffusionskoeffizienten der Diffusion in das Sauerstoffgas gleich.

4. Die Wärmedissoziation der Sauerstoffmoleküle im völlig verbrannten Gas lassen wir außer acht.

5. Wenn $[\text{O}_2]$ die Konzentration von O_2 bedeutet, dann gilt

$$[\text{O}_2] = [\text{O}_2]_2 \frac{T_2}{T},$$

worin sich der Index 2 auf den Endzustand bezieht.

6. Wir nehmen an, daß die Flammgeschwindigkeit durch die Reaktion (11) bestimmt ist, die Sauerstoffbildungsgeschwindigkeit \mathcal{W} hingegen durch die Häufigkeit des Zusammenstoßes der Sauerstoff- mit den Ozonmolekülen sowie durch die Wahrscheinlichkeit der Entstehung von Sauerstoffmolekülen beim Zusammenprall. Bei jedem Sauerstoffatom — Ozonmolekül-Zusammenprall

bilden sich zwei Oxygenmoleküle, die Oxygenbildungsgeschwindigkeit schreibt sich mithin zu

$$W = 2z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

wenn z die Zahl der Zusammenstöße in der Zeit- und in der Volumeneinheit bedeutet.

II. Die Theorie von BOYS—CORNER [5, 10, 11]

1. Der Diffusionsfaktor ist dem Quadrat der absoluten Temperatur proportional.

III. Die Theorie HIRSCHFELDER—CURTISS [5, 12, 13—16]

Ihre Annahmen entsprechen den allgemeinen Annahmen.

IV. Die Theorie ZELDOVITSCH—FRANCK—KAMENEZKI [5, 17]

Wird später eingehend erörtert.

B) Wärmetheorien

I. Die Theorie von DAMKÖHLER [5, 18]

1. Wärmestromdichte $*$ = $c_p \varrho u_1$

$$2. \quad \frac{d\xi}{dx} = \frac{\xi_2}{x_2 - x_i},$$

worin die Konzentration des Verbrennungsproduktes, der Index 2 den Endzustand, der Index i den Flammpunkt bedeutet.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist konstant.

$$4. \quad u = \frac{T}{T_1} u_1.$$

II. Die Theorie von BARTHOLOMÉ [5, 19—24]

1. Die Zahl der Moleküle ändert sich im Laufe der Reaktion nicht.

2. Es gibt einen Flammpunkt (wir erörtern ihn bei der Theorie von ZELDOVITSCH).

III. Die Theorie EMMONS—HARR—STRONG [5, 25]

1. Die Dichte ist konstant.

2. Die chemischen Reaktionen sind primär.

* Bezeichnungen siehe [1].

IV. Die Theorie BECKERT [5, 26—30]

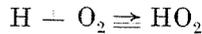
1. Die Wärmeleitungszahl ist der Quadratwurzel der absoluten Temperatur proportional.
2. Es vollzieht sich nur eine chemische Reaktion.
3. Die Reaktion vollzieht sich zwischen zwei identischen Teilchen.
4.
$$E/kT_1 \gg 1, E/kT_1 \gg E/kT_2,$$

worin E die Aktivierungsenergie bedeutet.

C) Diffusionstheorien

I. Die Theorie TANFORD—PEASE [5, 31—34]

1. Es gibt einen Flammpunkt.
2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist konstant und hängt nur vom Flamm-
punkt ab.
3. Die Dicke der Flammenzone ist ein empirischer Parameter, der Ab-
stand zwischen der Flammenfront und Flammpunkt.
4. Die Gleichgewichtskonzentration der H_2 -Atome ist dem Maximalwert
gleich.
5. Die Temperatur der Verbrennungszone ist konstant.
6. Die Kontinuitätsgleichung ist linear.
7. Es vollziehen sich folgende Reaktionen:



8. Die Konzentration von O_2 ist konstant.
9. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Verbrennungsprodukte ist die
Summe der Reaktionsgeschwindigkeiten, berechenbar aus den primären Re-
aktionsgleichungen.
10. Die Brennstoffkonzentration ist konstant.

II. Die Theorie von VAN TIGGELEN [5, 35, 36]

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nur durch die Flammenfort-
pflanzungsgeschwindigkeit bestimmt.
2. Das Brennen hat zur Bedingung, daß die Wahrscheinlichkeit der Ket-
tenreaktionverzweigung größer ist, als die Wahrscheinlichkeit der Ketten-
unterbrechung.
3. Die Flammentemperatur ist konstant.
4. Die reagierenden Komponenten haben das gleiche Molekulargewicht.

III. Die Theorie GAYDON—WOLFHARD [5, 37—40]

1. Die Parameter des Flammpunktes sind empirisch.
2. Die Flammentemperatur ist konstant.
3. Die Gasgeschwindigkeit ist konstant.
4. Die Dicke der Flammenzone ist empirisch.
5. Der Diffusionskoeffizient ist der $3/2$ Potenz der Temperatur proportional.
6. Die Diffusion hält nur bis zur Erreichung des Flammpunktes an.

IV. Die Theorie MANSON [5, 41—44]

1. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Wasserstoffatome hat denselben Wert wie im frischen Gas.
2. Die Wasserstoffkonzentration ist konstant.
3. An der Flammenfront macht der partielle Druck des Wasserstoffs den Sprung.

Nach dieser schematischen Übersicht der wichtigsten Annahmen der gegenwärtig bekannten Verbrennungstheorien soll nun an einem konkreten Beispiel demonstriert werden, wie diese Annahmen bei der Lösung der verbrennungstheoretischen Problemen aufgestellt und angewandt wurden. Es sei z.B. die Theorie von ZELDOVITSCH—FRANCK—KAMANEZKI betrachtet.

Die Theorie Zeldovitsch—Franck—Kamenezki [17]

Die Ausgangsannahmen der Theorie fassen wir, ungeachtet dessen ob sie in der allgemeinen Aufführung vorgekommen sind, nochmals wie folgt zusammen:

1. Der Druck ist konstant.
2. Die Zahl der Moleküle ändert sich im Laufe der Reaktion nicht.
3. c_p und λ sind konstant.
4. $\lambda/c_p = \rho D$.
5. Es gibt einen Flammpunkt.

Hierunter ist zu verstehen, daß eine nahe an T_2 gelegene Temperatur T_i existiert, bei der sich praktisch keine chemische Reaktion mit beachtenswerter Geschwindigkeit abspielt. T_i ist natürlich kein Materialkennwert, wie z.B. die Schmelztemperatur. Ferner besteht das Intervall $-\infty, \infty$ der Flamme aus zwei nicht ineinander reichenden Intervallen I und II ($-\infty < x \leq 0$) und ($0 \leq d \leq x$); in dem ersten Intervall (I) steigt T monoton von T_0 bis T_i , im zweiten (II) von T_i bis T_1 . In I kann die Reaktionsgeschwindigkeit, in II die Konduktionswärmeübergabe und die Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigt werden. Zu einer chemische Reaktion kommt es nur im Intervall $0 \leq x \leq d$, in der sogenannten Flammenzone (Siehe Abb. 1).

- 6. Die Molekulargewichte des Reagens und des Endprodukts sind gleich.
- 7. Die Massenströmungsdichte qu , bezogen auf die Stoßwellenfront, ist konstant.
- 8. Die ideale Gasgleichung ist gültig.
- 9. Die konduktive Wärmeströmung $\lambda \frac{dT}{dx}$ hat keinen Sprung an der Wellenfront $x = 0$.

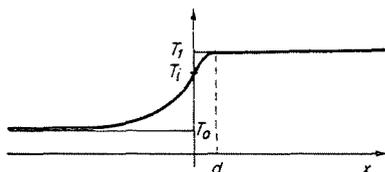


Abb. 1

Da ein stationärer Zustand zu untersuchen und die Aufgabe eindimensional ist, vereinfacht sich die Kontinuitätsgleichung des Reagens zu

$$\frac{\partial}{\partial x} J = - W \tag{1}$$

worin J die Massenströmungsdichte, W die Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. die Masse der in der Zeit- und Volumeinheit entstandenen Reaktionsprodukte, bedeutet. Mißt man diese im weiteren in Mol und nimmt man an, dass die Molekulargewichte des Reagens und des Endprodukts einander gleich sind, dann ergibt W die Quellenfunktion des Reagens. Bezeichnen wir mit a die Zahl der Reagensmoleküle in der Volumeinheit, dann ist der konduktive Teil der Massenströmungsdichte in Mol.

$$- D \text{ grad } a = - D \frac{da}{dx},$$

während der konvektive Teil in dem an die Wellenfront (Flammenfront) fixierten Koordinatensystem au ist. Da die Aufgabe eindimensional ist, kann statt der partiellen Ableitungen die totalen geschrieben werden, womit (1) die

$$\frac{d}{dx} \left(- D \frac{da}{dx} + au \right) = - W$$

Form annimmt, d.h. es wird

$$D \frac{d^2 a}{dx^2} - u \frac{da}{dx} - W = 0,$$

oder mit q und unter Berücksichtigung der Annahme 4.

$$\begin{aligned} D \frac{d^2 a}{dx^2} - \frac{d(au)}{dx} - W &= \frac{d^2}{dx^2} \left(D \cdot \varrho \cdot \frac{a}{\varrho} \right) - \frac{d}{dx} \left(\varrho u \frac{a}{\varrho} \right) - W = \\ &= \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{a}{\varrho} \right) - \frac{d}{dx} \left(M \cdot \frac{a}{\varrho} \right) - W = \quad (2) \\ &= \frac{\lambda}{c_p} \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{a}{\varrho} \right) - M \frac{d}{dx} \left(\frac{a}{\varrho} \right) - W = 0. \end{aligned}$$

Hier wurde die Tatsache berücksichtigt, daß $M = \varrho u = \text{konst.}$

Auf Grund der aufgezählten Annahmen schreibt sich die Energiegleichung zu

$$\frac{d}{dx} \left[-\lambda \frac{dT}{dx} + M c_p T \right] = W q,$$

worin q die bei der Entstehung eines Reaktionsmoleküls frei gewordene Wärme bedeutet (molare Reaktionswärme). $c_p T$ ist die innere Energie der Masseneinheit bei konstantem Druck und $-\lambda \frac{dT}{dx}$ die konduktive Wärmeströmungsdichte. Mit $\varrho u = M = \text{konst.}$ und nach Umordnung hat man

$$\frac{\lambda}{c_p} \frac{d^2 T}{dx^2} - M \frac{dT}{dx} - \frac{W q}{c_p} = 0. \quad (3)$$

Führt man nun zwei neue Veränderliche, u.z.w.

$$\Theta = \frac{c_p}{q} (T - T_0) \quad (4)$$

sowie

$$a = \frac{a_0}{\varrho_0} - \frac{a}{\varrho} \quad (5)$$

ein (der Index 0 bedeutet den Grenzwert $x = -\infty$, der Index 1 die Grenzwerte $x = +\infty$), dann gehen (2) und (3) in die ihrer Struktur nach völlig identischen Differentialgleichungen

$$\frac{\lambda}{c_p} \frac{d^2 a}{dx^2} - M \frac{da}{dx} + W = 0 \quad (6)$$

und

$$\frac{\lambda}{c_p} \frac{d^2 \Theta}{dx^2} - M \frac{d\Theta}{dx} + W = 0 \quad (7)$$

über.

Die Lösung wird durch die Tatsache kompliziert, daß die Reaktionsgeschwindigkeit (im Sinne des kinetischen Massenwirkungsgesetzes) selbst im einfachsten Fall von der Temperatur und Konzentration abhängt, u.zw. in der Form

$$W = \text{konst} \cdot a \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (7')$$

Dieser Umstand macht das Differentialgleichungssystem (6)–(7) auf elementarem Wege unlösbar, die Lösung ist nur mit elektronischen Rechenmaschinen möglich.

Bemerkt sei, daß die Aufgabe in der HIRSCHFELDER—CURTISS-Theorie auf diese Weise gelöst wurde, so daß die Fiktion des Flammpunktes vernachlässigt werden konnte. Die hier gegebene einfache Erörterung gibt aber eine bessere Übersicht der physikalischen Verhältnisse.

Die gesuchten Funktionen sind also:

$$\theta = \theta(x) \text{ und } a = a(x). \quad (8)$$

Wir aber suchen nicht die Lösung (8) der Differentialgleichungen (6)–(7), vielmehr wollen wir nur die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit u bestimmen, doch sei bemerkt, daß der Lösung kein prinzipielles Hindernis im Wege steht. Die Randwertbedingungen sind offenbar

$$a(-\infty) = 0, \quad \theta(-\infty) = 0, \quad (9)$$

(am Ende der Flamme sind die Reagentien verzehrt, $a = 0$), d.h.

$$\theta(+\infty) = \frac{c_p}{q} (T_1 - T_0), \quad a(+\infty) = \frac{a_0}{\varrho_0} \quad (10)$$

(Die chemische Energie wandelt sich zur inneren Energie des Systems um.)

Es ist evident, daß es genügt, uns nur mit der einen Gleichung zu befassen, denn wenn $\theta(-\infty) = a(-\infty)$ dann gilt auch $\theta(+\infty) = a(+\infty)$, d.h. Grenzbedingungen sind ganz identisch. Aus der folgenden Gedankenfolge leuchtet ein, daß $\theta(+\infty) = a(+\infty)$ zu Recht besteht. Die innere Energiebereicherung der Volumeinheit des Systems ist

$$c_p (T_1 - T_0),$$

die in der Volumeinheit frei gewordene gesamte chemische Energie hingegen

$$\frac{a_0}{\varrho_0} q.$$

Da die zwei Quantitäten gleich sind, gilt

$$c_p (T_1 - T_0) = \frac{a_0}{\varrho_0} q$$

d.h.

$$\frac{c_p}{q} (T_1 - T_0) = \frac{a_0}{\varrho_0}, \quad (11)$$

was die Behauptungen (9) und (10) ergibt.

Im weiteren wollen wir uns nur mit (7) befassen, d.h. mit der auf die Temperatur bezüglichen Differentialgleichung. Da die Gleichwertigkeit von (6) und (7) bewiesen ist, können wir auf die Veränderliche T zurückgreifen und deren Grenzbedingung bestimmen. Sie schreibt sich zu

$$c_p T + \frac{a}{\varrho} q = c_p T_0 + a_0 \frac{q}{\varrho_0} c_p T_1. \quad (12)$$

Der erste Teil der Gleichung folgt aus $\Theta = a$, es ist somit

$$\frac{c_p}{q} (T - T_0) = \frac{a_0}{\varrho_0} - \frac{a}{\varrho}, \quad c_p T + \frac{a}{\varrho} q = c_p T_0 + \frac{a_0}{\varrho_0} q. \quad (12')$$

während sich der andere Teil der Gleichung, d.h.

$$c_p T_0 + \frac{a_0}{\varrho_0} q = c_p T_1 \quad (12'')$$

aus $a(+\infty) = \Theta(+\infty)$, d.h. aus (11) direkt ergibt.

Schreibt man nun (7) nach T im Intervall $-\infty < x \leq 0$, in welchem laut Annahme 5. die chemische Reaktion vernachlässigt werden kann, in welchem also $W = 0$, so hat man

$$\frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{M c_p}{\lambda} \frac{dT}{dx} = 0 \quad (T(-\infty) = T_0, T(0) = T_i). \quad (13)$$

Im Intervall $0 \leq x \leq d$ vernachlässigen wir das dT/dx Glied, womit

$$\frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{W q}{\lambda} = 0, \quad (T(0) = T_i, T(d) = T_1). \quad (14)$$

Nach Annahme 9. ist

$$\lim_{x \rightarrow -0} \frac{dT}{dx} = \lim_{x \rightarrow +0} \frac{dT}{dx}.$$

Setzt man zur Bestimmung von M $z = dT/dx$, dann gibt

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{dz}{dx} = \frac{dz}{dT} \cdot \frac{dT}{dx} = \frac{dz}{dT} \cdot z = \frac{1}{2} \frac{d}{dT} (z^2).$$

Mit diesem Ausdruck erhält man aus (13) und (14)

$$\frac{dz}{dT} z - \frac{Mc_p}{\lambda} z = 0 \quad (T_0 \leq T \leq T_i) \quad (15)$$

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dT} (z^2) + \frac{Wq}{dx} = 0 \quad (16)$$

Nach Vereinfachung und Integration von (15) durch z und integrierend und nach Integration von (16) nach T hat man

$$\frac{dz}{dT} = \frac{Mc_p}{\lambda}, \quad z = \frac{Mc_p}{\lambda} \int_{T_0}^T dT + C_1 \quad (17)$$

$$\frac{1}{2} z^2 = -\frac{q}{\lambda} \int_{T_i}^T W(T) dT + C_2. \quad (18)$$

worin C_1 und C_2 Integrationskonstanten sind. Ihre Definition erfolgt auf Grund der Annahme 9. und der Randwertbedingungen, nach 9:

$$z(T_i - 0) = z(T_i + 0) \quad (19)$$

während sich die Randwertgrenzbedingungen nach 5 zu

$$z(T_0) = z(T_1) \quad (20)$$

schreiben. Wert (20) bekommen wir aus (17)

$$0 = z(T_0) = \frac{Mc_p}{\lambda} \int_{T_0}^{T_0} W dT + C_1.$$

d.h. $C_1 = 0$, aus (18) hingegen

$$0 = z(T_1) = -\frac{q}{\lambda} \int_{T_i}^{T_1} W dT + C_2,$$

und somit

$$C_2 = \frac{q}{\lambda} \int_{T_i}^{T_1} W dT.$$

Aus (17) hat man

$$z(T) = \frac{Mc_p}{\lambda} (T - T_0) \quad (21)$$

und aus (18)

$$\frac{1}{2} z^2(T) = -\frac{q}{\lambda} \int_{T_i}^T W dT + C_2 = -\frac{q}{\lambda} \int_{T_i}^T W dT + \frac{q}{\lambda} \int_{T_i}^{T_1} W dT = \frac{q}{\lambda} \int_T^{T_1} W dT$$

$$z(T) = \left(\frac{2q}{\lambda} \int_{T_i}^{T_1} W dT \right)^{1/2}.$$

im Spezialfall

$$z(T_i - 0) = \left(\frac{2q}{\lambda} \int_{T_i}^{T_1} W dT \right)^{1/2}. \quad (22)$$

Aus (21) wird dagegen

$$z(T_1 - 0) = \frac{M c_p}{\lambda} (T_i - T_0). \quad (23)$$

Setzt man diese auf Grund von (19) miteinander gleich hat man

$$\frac{M c_p}{\lambda} (T_i - T_0) = \left(\frac{2q}{\lambda} \int_{T_i}^{T_1} W dT \right)^{1/2}$$

d.h.

$$M = \frac{\lambda}{c_p (T_i - T_0)} \left(\frac{2q}{\lambda} \int_{T_i}^{T_1} W dT \right)^{1/2}. \quad (24)$$

Im Sinne der Annahmen gilt

$$T_i - T_0 \simeq T_1 - T_0 \quad (25)$$

und

$$\int_{T_i}^{T_1} W dT \simeq \int_{T_0}^{T_1} W dT, \quad (26)$$

mit (11) kann also (24) in der

$$M = \frac{\lambda}{q \frac{a_0}{\varrho_0}} \left(\frac{2q}{\lambda} \int_{T_0}^{T_1} W dT \right)^{1/2} = \varrho \left(\frac{2\lambda}{q a_0^2} \int_{T_0}^{T_1} W dT \right)^{1/2}$$

geschrieben werden, und weil $u = M/\varrho$ hat man schließlich

$$u = \left(\frac{2\lambda}{q a_0^2} \int_{T_0}^{T_1} W dT \right)^{1/2}. \quad (27)$$

Unsere weitere Aufgabe ist die Berechnung des Integrals

$$\int_{T_0}^{T_1} W dT \tag{28}$$

für den Fall

$$W = kae^{-\frac{E}{RT}} \tag{29}$$

gemäß (7'). Das Integral läßt sich auf elementarem Wege nicht berechnen, weshalb wir uns mit einer Annäherung behelfen. Es sei $\sigma = T_1 - T$ und $\sigma_0 = T_1 - T_0$. Berücksichtigt man, daß annahmegemäß $\sigma \ll T_1$, entwickelt man ferner die Potenz E/RT auf der Stelle $T = T_1$ und begnügen wir uns mit der ersten Annäherung

$$\frac{E}{RT} = \frac{E}{RT_1} + \left[\frac{d}{dT} \left(\frac{E}{RT} \right) \right]_{T=T_1} (T - T_1) = \frac{E}{RT_1} + \frac{E\sigma}{RT_1^2}.$$

dann ist

$$e^{-\frac{E}{RT}} = e^{-\frac{E}{RT_1}} \cdot e^{-\frac{E}{RT_1^2} \sigma}.$$

Mit (29) nimmt das zu berechnende Integral (28) mit Anwendung von (30) die Form

$$\int_{T_0}^{T_1} W dT = \int_{T_0}^{T_1} kae^{-\frac{E}{RT}} dT = ke^{-\frac{E}{RT_1}} \int_{T_0}^{T_1} ae^{-\frac{E}{RT_1^2} \sigma} d\sigma. \tag{31}$$

Drücken wir hier jetzt die Konzentration a durch die Temperatur auf Grund von (12') aus, dann erhalten wir

$$\frac{c_p}{q} = \frac{1}{T - T_0} \left(\frac{a_0}{q_0} - \frac{a}{q} \right)$$

mit auf Grund von (12'')

$$\frac{c_p}{q} = \frac{1}{T_1 - T_0} \cdot \frac{a_0}{q_0},$$

d. h.

$$\frac{1}{T_1 - T_0} \frac{a_0}{q_0} = \frac{1}{T - T_0} \left(\frac{a_0}{q_0} - \frac{a}{q} \right)$$

$$\frac{T_1 - T_0}{T - T_0} \left(1 - \frac{a}{a_0} \frac{q_0}{q} \right) = 1.$$

Gemäß Annahme 1 ist $\varrho/\varrho_0 = T_0/T$, und somit

$$a = a_0 \frac{T_0}{T} \cdot \frac{T_1 - T}{T_1 - T_0}.$$

Mit diesem Ausdruck hat man aus (31)

$$\int_{T_0}^{T_1} W dT = ka_0 e^{-\frac{E}{RT_1}} \frac{T_0}{T_1 - T_0} \int_0^{T_1 - T_0} \sigma e^{-\frac{E}{RT_1^2} \sigma} d\sigma = ka_0 T_0 e^{-\frac{E}{RT_1}} \frac{1}{\sigma_0} \int_0^{\sigma_0} \sigma e^{-\frac{E}{RT_1^2} \sigma} d\sigma.$$

Zur Berechnung des Integrals führen wir die Bezeichnungen

$$\beta = \frac{E}{RT_1^2} \sigma; \quad d\beta = \frac{E}{RT_1^2} d\sigma, \quad \left(0 < \beta < \frac{E}{RT_1^2} (T_1 - T_0) \equiv \beta_0 \right)$$

ein. Mit diesen ist

$$\int_{T_0}^{T_1} W dT = ka_0 T_0 e^{-\frac{E}{RT_1}} \frac{1}{\beta_0} \int_0^{\beta_0} \beta e^{-\beta} d\beta$$

und hieraus

$$\int_0^{\beta_0} \beta e^{-\beta} d\beta = 1 - e^{-\beta_0} (\beta_0 + 1).$$

Es gilt somit

$$\int_{T_0}^{T_1} W dT = ka_0 T_0 e^{-\frac{E}{RT_1}} \cdot \frac{1}{\beta_0}$$

womit sich aus (27)

$$u = \left[\frac{2\lambda k}{\varrho_0 c_p} \cdot \frac{T_0}{T_1} \cdot \frac{e^{-\frac{E}{RT_1}}}{(T_1 - T_0)^2} \left(\frac{RT_1^2}{E} \right)^2 \right]^{1,2} \quad (32)$$

d.h. die in der Verbrennungstheorie bekannte ZELDOVITSCH—FRANCK—KAMENEZKI-Formel ergibt.

Ähnlich kann man die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit auch für den Fall bestimmen, daß die Reaktion sekundär ist, d.h. daß die Reaktionsgeschwindigkeit die Form

$$W = kabe^{-\frac{E}{RT}}$$

hat worin b die Konzentration des anderen Reagens bezeichnet. Für den Sonderfall $a = [\text{CO}]$, $b = [\text{H}_2\text{O}]$ ergab sich nach den Messungen von ZELDOVITSCH und SEMJONOW für die Verbrennungsreaktion des Kohlendioxydes ein $E = 25 \text{ kcal/Mol}$. Für diesen Fall hat EVANS [5] die berechneten und durch PASSAUER [45] und JAHN [46] gemessenen Daten verglichen. Das Resultat ist in Abbildung 2. dargestellt.

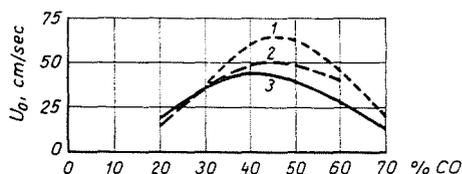


Abb. 2. 1: Theor. Kurve, 2: Nach Passauer [54], 3: Nach Jahn [5]

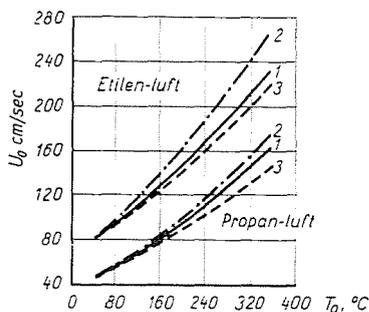


Abb. 3. 1: Nach Messung, 2: Theor. Kurve, 3: Nach Diff. Theor.

Den Vergleich mit der Diffusionstheorie zeigt Abbildung 3. Wie ersichtlich, fallen die tatsächlichen Werte zwischen die nach den beiden Theorien berechneten.

Zusammenfassung

Verfasser faßt die in den Verbrennungstheorien angewandten mathematischen und physikalischen Annahmen und Vereinfachungen zusammen und befaßt sich auf dieser Grundlage mit den sogenannten »allgemeinen Theorien« den »Wärmetheorien« und mit den »Diffusionstheorien«. Die Verbrennungstheorie von ZELDOVITSCH—FRANCK—KAMENEZKI wird ausführlich erörtert.

Literatur

1. FÁY, GY.: Periodica Polytechnica **8**, 265, 365 (1964).
2. SEMENOW, N.: Chemical Kinetics and Chain Reactions. Clarendon Press, Oxford (1936).
3. ZELDOVITSCH, Y. A., SEMENOW, N. J.: Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.) **10**, 1116 (1940).
4. FÁY, GY.: Égésfolyamatok vizsgálata a stacionárius hőállapotok módszerével. Magyar Kémiai Folyóirat **69**, 348 (1963) (Ungarisch).

5. EVANS, M. W.: *Chemical Review*, **51**, 361 (1952).
6. LEWIS, B.—VON ELBE, G.: *J. Chem. Phys.* **2**, 283 (1934).
7. LEWIS, B.—VON ELBE, G.: *J. Chem. Phys.* **2**, 537 (1934).
8. LEWIS, B.—VON ELBE, G.: *J. Chem. Phys.* **11**, 75 (1943).
9. LEWIS, B.—VON ELBE, G.: *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, pp. 241 ff. (Academic Press, New York) 1951.
10. BOYS, S. F.—CORNER, L.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **197**, 90 (1949).
11. CORNER, L.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **198**, 388 (1949).
12. CURTISS, C. F.—HIRSCHFELDER, R. O.: *J. Chem. Phys.* **17**, 550 (1949).
13. HIRSCHFELDER, J. O.—CURTISS, C. F.: *J. Chem. Phys.* **17**, 1076 (1949).
14. HIRSCHFELDER, J. O.—CURTISS, C. F.: *Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*, The Williams & Wilkins Co, Baltimore 1949, p. 121.
15. HIRSCHFELDER, J. O.—CURTISS, C. F.: *University of Wisconsin Naval Research Laboratory Bulletin CM-598*, April, 1950.
16. HIRSCHFELDER, J. O.—CURTISS, C. F.—BIRD, R. B.—SPOTZ, E. L.: *The Properties of Gases*, Chap. IV. John Wiley and Sons, Inc. New York 1950.
17. ZELDOVITSCH Y. A.—FRANCK—KAMENEZKI, D. A.: *Compt. rend. Acad. Sci. U.R.S.S.* **19**, 693 (1938).
18. DAMKÖHLER, G.: *Z. Elektrochem.* **46**, 601 (1940).
19. BARTHOLOMÉ, E.: *Naturwissenschaften* **36**, 171 (1949).
20. BARTHOLOMÉ, E.: *Z. Elektrochem.* **53**, 191 (1949).
21. BARTHOLOMÉ, E.: *Naturwissenschaften* **36**, 206 (1949).
22. BARTHOLOMÉ, E.—HERMANN: *Z. Elektrochem.* **54**, 165 (1950).
23. BARTHOLOMÉ, E.: *Z. Elektrochem.* **54**, 169 (1950).
24. BARTHOLOMÉ, E.—DREYER, H. J.—LESEMANN, K. J.: *Z. Elektrochem.* **54**, 246, (1950).
25. EMMONS, H. W.—HARR, J. A.—STRONG, P.: *Thermal Flame Propagation*. Computation Laboratory of Harvard University, December, 1949.
26. BECKERT, K.: *Z. Naturforsch.* **3**, 584 (1948).
27. BECKERT, K.: *Ann. Phys. (6)* **4**, 191 (1949).
28. BECKERT, K.: *Portugalia Phys.* **3**, 29 (1949).
29. BECKERT, K.: *Ann. Phys. (6)* **5**, 349 (1950).
30. BECKERT, K.: *Z. Elektrochem.* **54**, 239 (1950).
31. TANFORD, C.: *J. Chem. Phys.* **15**, 433 (1947).
32. TANFORD, C.: *J. Chem. Phys.* **15**, 433 (1947).
33. TANFORD, C.—PEASE, R. N.: *J. Chem. Phys.* **15**, 861 (1947).
34. TANFORD, C.: *Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*. The Williams & Wilkins Co. Baltimore 1949, p. 140.
35. VAN TIGGELEN, A.: *Bull. soc. chim. Belg.* **55**, 202 (1946).
36. VAN TIGGELEN, A.: *Bull. soc. chim. Belg.* **58**, 259 (1949).
37. GAYDON, A. B.—WOLFHARD, H. G.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **194**, 169 (1948).
38. GAYDON, A. G.—WOLFHARD, H. G.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **196**, 105 (1949).
39. GAYDON, A. G.—WOLFHARD, H. G.: *Fuel* **29**, 15 (1950).
40. WOLFHARD, H. G.: *Z. tech. Physik* **24**, 206 (1943).
41. MANSON, N.: *La propagation des detonations et des deflagrations dans les melanges gazeux*. Ed. L. N. É. R. A. et Institut Français du Pétrole, Paris, 1947.
42. MANSON, N.: *Comp. rend.* **226**, 230 (1948).
43. MANSON, N.: *J. Chem. Phys.* **17**, 837 (1949).
44. MANSON, N.: *Rev. Inst. Franç. Pétrole.* **4**, 338 (1949).
45. PASSAUER, H.: *Gas- und Wasserfach* **73**, 313 (1930).
46. JAHN, G.: *Der Zündvorgang in Gasgemischen*. Oldenburg, Berlin 1942.

Gyula FÁY, Budapest, XI., Budafoki út. 10., Ungarn.