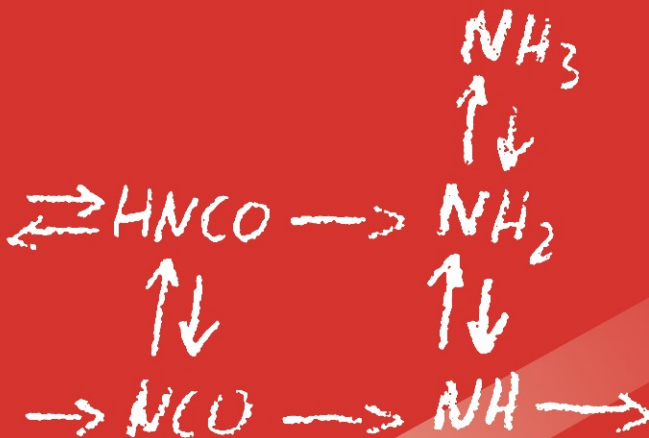


Warnatz · Maas

Technische Verbrennung

Physikalisch-Chemische Grundlagen,
Modellbildung, Schadstoffentstehung



Springer-Verlag
Berlin Heidelberg GmbH

Springer-Lehrbuch



Jürgen Warnatz, Ulrich Maas

Technische Verbrennung

Physikalisch-Chemische Grundlagen,
Modellbildung, Schadstoffentstehung

Mit 132 Abbildungen

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

Dr. rer. nat. Jürgen Warnatz
Dr. Ulrich Maas

Institut für Technische Verbrennung, Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 12, 7000 Stuttgart 80

ISBN 978-3-540-56183-5

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme
Warnatz, Jürgen: Technische Verbrennung: physikalisch-chemische Grundlagen
Modellbildung, Schadstoffentstehung / Jürgen Warnatz; Ulrich Maas.
Springer-Lehrbuch
ISBN 978-3-540-56183-5 ISBN 978-3-662-10266-4 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-10266-4
NE: Maas, Ulrich

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1993
Ursprünglich erschienen bei Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1993

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Buch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI, VDE) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.

Satz: Reproduktionsfertige Vorlage vom Autor

62/3020 - 5 4 3 2 1 0 Gedruckt auf säurefreiem Papier

Vorwort

Verbrennung ist die älteste Technik der Menschheit; sie wird seit mehr als 1 000 000 Jahren benutzt. Etwa 90% unserer weltweiten Energieversorgung (zum Beispiel in Verkehr, Stromerzeugung, Heizung) beruhen heute auf Verbrennungsvorgängen, so daß es in jedem Fall lohnenswert ist, sich mit diesem Thema zu befassen.

Thema der Verbrennungsforschung war in der Vergangenheit sehr lange die Strömungsmechanik unter Berücksichtigung einer einfachen Wärmefreisetzung durch chemische Reaktion; diese Wärmefreisetzung wurde oft sogar mit Hilfe der Thermodynamik (also unter Annahme unendlich schneller Chemie) behandelt. Das ist einigermaßen nützlich, solange es nur um effektiven Ablauf stationärer Verbrennungsprozesse geht, jedoch nicht genügend, wenn instationäre Prozesse unter Einschluß von Vorgängen wie Zündung und Löschung oder wenn die Schadstoffbildung behandelt werden sollen. Gerade die Schadstoffbildung bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe wird das zentrale Problem der Zukunft sein.

Zentrales Thema dieses Buches ist daher, die Koppelung von Chemie und Strömung zu behandeln; außerdem stehen hier verbrennungsspezifische Themen der Chemie (Oxidation von Kohlenwasserstoffen, große Reaktionsmechanismen, Vereinfachung von Reaktionsmechanismen) und verbrennungsspezifische Themen der Strömungsmechanik (turbulente Strömung mit Dichteänderung durch Wärmefreisetzung, eventuelle Erzeugung von Turbulenz durch Wärmefreisetzung) im Vordergrund der Behandlung.

Ziel dieses Buches ist es jedoch nicht, auf der Seite der Chemie die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten und experimentelle Methoden der Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten und Reaktionsprodukten (dies ist Aufgabe der Reaktionskinetik) oder auf der Seite der Strömungsmechanik die Turbulenztheorie und die Erfassung von komplexen Geometrien (dies fällt in das Gebiet der Strömungsmechanik) zu behandeln, obwohl alle diese Dinge auch benötigt werden.

Dieses Buch beruht auf der schriftlichen Ausarbeitung einer Vorlesung zum Hauptfach Technische Verbrennung (*J. Wa.*) an der Universität Stuttgart. Die Behandlung des Themas ist entsprechend kompakt; daher ist auf weitergehende Literatur verwiesen

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlegende Begriffe und Phänomene	1
1.1	Einige grundlegende Begriffe	1
1.2	Grundlegende Flammentypen	2
1.3	Übungsaufgaben	6
2	Experimentelle Untersuchungen an Flammen	7
2.1	Messung von Geschwindigkeitsfeldern	7
2.2	Messung des Drucks	9
2.3	Messung von Dichtefeldern	9
2.4	Messung von Konzentrationsfeldern	9
2.5	Messung von Temperaturfeldern	14
2.6	Messung von Partikelgrößen	16
3	Mathematische Beschreibung laminarer flacher Vormischflammen	17
3.1	Erhaltungsgleichungen für laminare flache Vormischflammen	17
3.2	Wärme- und Stofftransport	21
3.3	Die Beschreibung einer laminaren flachen Vormischflammenfront	22
3.4	Übungsaufgaben	26
4	Thermodynamik von Verbrennungsvorgängen	27
4.1	Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik	27
4.2	Standard-Bildungsenthalpien	28
4.3	Wärmekapazitäten	30
4.4	Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik	32
4.5	Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik	33
4.6	Gleichgewichtskriterien und Thermodynamische Funktionen	34
4.7	Gleichgewicht in Gasmischungen; Chemisches Potential	35
4.8	Bestimmung von Gleichgewichtszusammensetzungen in der Gasphase ...	36
4.9	Bestimmung adiabatischer Flammentemperaturen	39
4.10	Tabellierung thermodynamischer Daten	40
4.11	Übungsaufgaben	42

5	Transportprozesse	43
5.1	Einfache physikalische Deutung der Transportprozesse	43
5.2	Wärmeleitung	45
5.3	Viskosität	47
5.4	Diffusion	49
5.5	Thermodiffusion, Dufour-Effekt und Druckdiffusion	51
5.6	Vergleich mit dem Experiment	52
5.7	Übungsaufgaben	55
6	Chemische Reaktionskinetik	57
6.1	Zeitgesetz und Reaktionsordnung	57
6.2	Zusammenhang von Vorwärts- und Rückwärtsreaktion	59
6.3	Elementarreaktionen, Reaktionsmolekularität	59
6.4	Experimentelle Untersuchung von Elementarreaktionen	63
6.5	Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten	64
6.6	Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten	66
6.7	Übungsaufgaben	68
7	Reaktionsmechanismen	69
7.1	Eigenschaften von Reaktionsmechanismen	69
7.1.1	Quasistationarität	69
7.1.2	Partielle Gleichgewichte	73
7.2	Analyse von Reaktionsmechanismen	75
7.2.1	Empfindlichkeitsanalyse	75
7.2.2	Reaktionsflußanalysen	79
7.2.3	Eigenwertanalysen von chemischen Reaktionssystemen	81
7.3	Steifheit von gewöhnlichen Differentialgleichungssystemen	85
7.4	Vereinfachung von Reaktionsmechanismen	86
7.5	Radikalkettenreaktionen	87
7.6	Übungsaufgaben	90
8	Laminare Vormischflammen	91
8.1	Die vereinfachte thermische Theorie der Flammenfortpflanzung von Zeldovich ..	91
8.2	Numerische Lösung der Erhaltungsgleichungen	92
8.2.1	Ortsdiskretisierung	93
8.2.2	Anfangs- und Randwerte, Stationarität	95
8.2.3	Explizite Lösungsverfahren	96
8.2.4	Implizite Lösungsverfahren	97
8.2.5	Semi-implizite Lösung von partiellen Differentialgleichungen	97
8.2.6	Implizite Lösung von partiellen Differentialgleichungen	98
8.3	Flammenstrukturen	99
8.4	Flammengeschwindigkeit	104
8.5	Empfindlichkeitsanalyse	106
8.6	Übungsaufgaben	107

9	Laminare Diffusionsflammen	109
9.1	Gegenstrom-Diffusionsflammen	109
9.2	Strahldiffusionsflammen	113
9.3	Diffusionsflammen mit schneller Chemie	115
9.4	Übungsaufgaben	118
10	Zündprozesse	119
10.1	Vereinfachte thermische Theorie der Explosion von Semenov	120
10.2	Thermische Theorie der Explosion von Frank-Kamenetskii	121
10.3	Selbstzündungsvorgänge: Zündgrenzen	123
10.4	Selbstzündungsvorgänge: Induktionszeit	126
10.5	Fremdzündung, Mindestzündenergie	127
10.6	Detonationen	131
10.7	Übungsaufgaben	133
11	Die Navier-Stokes-Gleichungen dreidimensionaler reaktiver Strömungen	135
11.1	Die Erhaltungsgleichungen	135
11.1.1	Erhaltung der Gesamtmasse	137
11.1.2	Erhaltung der Speziesmassen	137
11.1.3	Erhaltung des Impulses	138
11.1.4	Erhaltung der Energie	138
11.2	Die empirischen Gesetze	139
11.2.1	Das Newtonsche Schubspannungsgesetz	139
11.2.2	Das Fouriersche Wärmeleitfähigkeitsgesetz	140
11.2.3	Ficksches Gesetz und Thermodiffusion	140
11.2.4	Ermittlung von Transportkoeffizienten aus molekularen Eigenschaften	141
11.3	Definitionen und Gesetze aus der Vektor- und Tensorrechnung	141
11.4	Übungsaufgaben	143
12	Turbulente reaktive Strömungen	145
12.1	Einige Grunderscheinungen	145
12.2	Direkte Simulation	147
12.3	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (PDF's)	147
12.4	Zeitmittelung und Favre-Mittelung	149
12.5	Gemittelte Erhaltungsgleichungen	151
12.6	Turbulenzmodelle	153
12.7	Mittlere Reaktionsgeschwindigkeiten	157
12.8	Eddy-Break-Up-Modelle	162
12.9	Large-Eddy Simulation (LES)	163
12.10	Turbulente Skalen	163
12.11	Übungsaufgaben	165

13	Turbulente Diffusionsflammen	167
13.1	Typen von turbulenten Diffusionsflammen	167
13.2	Diffusionsflammen mit „unendlich“ schneller Chemie	170
13.3	Flamelet-Modell für endlich schnelle Chemie	172
13.4	Flammenlöschung	175
13.5	Übungsaufgaben	177
14	Turbulente Vormischflammen	179
14.1	Flamelet-Behandlung	179
14.2	Weitere Modelle	181
14.3	Turbulente Flammgeschwindigkeit	181
14.4	Flammenlöschung	183
14.5	Übungsaufgaben	186
15	Verbrennung flüssiger und fester Brennstoffe	187
15.1	Tröpfchen- und Spray-Verbrennung	187
15.1.1	Verbrennung von Einzeltröpfchen	188
15.1.2	Verbrennung eines Sprays	190
15.2	Kohleverbrennung	191
16	Motorklopfen	193
16.1	Grundlegende Phänomene	193
16.2	Hochtemperatur-Oxidation	195
16.3	Klopfschäden	200
16.4	Übungsaufgaben	200
17	Stickoxid-Bildung	201
17.1	Thermisches NO (Zeldovich-NO)	201
17.2	Promptes NO (Fenimore-NO)	204
17.3	Konversion von Brennstoff-Stickstoff in NO	207
17.4	NO-Reduktion durch primäre Maßnahmen	210
17.5	NO-Reduktion durch sekundäre Maßnahmen	210
18	Bildung von Kohlenwasserstoffen und Ruß	213
18.1	Unverbrannte Kohlenwasserstoffe	213
18.1.1	Flammenlöschung durch Streckung	213
18.1.2	Flammenlöschung an der Wand und in Spalten	214
18.2	Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) ...	216
18.3	Rußbildung	217
19	Literaturverzeichnis	219

1 Grundlegende Begriffe und Phänomene

1.1 Einige grundlegende Begriffe

Bei der quantitativen Behandlung von chemisch reaktiven Gasströmungen (wie z. B. Verbrennungsprozessen) und den dabei auftretenden Gasmischungen werden einige grundlegende Definitionen und Begriffe verwendet, die an dieser Stelle kurz beschrieben werden sollen.

Die *Masse* m (Einheit kg) ist eine Grundgröße im SI-System. Der *Massenbruch* w_i ist der auf die Gesamtmasse m bezogene Massenanteil m_i des Stoffes i in einer Mischung ($w_i = m_i / m$).

Die *Stoffmenge* n_i (Einheit mol) ist ein Maß für die Anzahl von Teilchen des Stoffes i , wobei 1 mol eines Stoffes $6,023 \cdot 10^{23}$ Teilchen (Atome, Moleküle, o.ä.) entspricht ($N_L = \text{Loschmidt-Zahl}$ (auch *Avogadro-Zahl* genannt) $= 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Der *Molenbruch* x_i des Stoffes i bezeichnet den Anteil der Stoffmenge n_i des Stoffes i an der Gesamtstoffmenge n der Mischung ($x_i = n_i / n$).

Die *molare Masse* M_i (Einheit kg/mol) des Stoffes i ist die Masse der Stoffmenge 1 mol. Beispiele sind: $M_C = 0,012 \text{ kg/mol}$, $M_H = 0,001 \text{ kg/mol}$, $M_O = 0,016 \text{ kg/mol}$, $M_{\text{CH}_4} = 0,016 \text{ kg/mol}$. Die *mittlere molare Masse* eines Gemisches \bar{M} (Einheit kg/mol) beschreibt die mittlere Masse der verschiedenen Stoffe in einem Gemisch ($\bar{M} = \sum x_i M_i$).

Oft werden statt Molen- oder Massenbrüchen die hundertfachen Werte (*Mol-%* bzw. *Massen-%*) benutzt. Für Massen- und Molenbrüche gelten die folgenden Zusammenhänge, die sich durch einfache Rechnung leicht verifizieren lassen (S bezeichnet die Anzahl verschiedener Spezies):

$$w_i = \frac{M_i n_i}{\sum_{j=1}^S M_j n_j} = \frac{M_i x_i}{\sum_{j=1}^S M_j x_j}, \quad (1.1)$$

$$x_i = \frac{w_i / M_i}{\sum_{j=1}^S w_j / M_j} \quad (1.2)$$

Dichten sind mengenunabhängige (*intensive*) Größen, die sich als Quotient der entsprechenden mengenabhängigen (*extensiven*) Größen und des Volumens V ergeben. Beispiele sind:

$$\text{Massendichte (Dichte)} \quad \rho = m/V \quad (\text{in kg/m}^3)$$

$$\text{Stoffmengendichte (Konzentration)} \quad c = n/V \quad (\text{in mol/m}^3)$$

Es gilt dann (wie sich durch einfaches Nachrechnen leicht überprüfen läßt):

$$\frac{\rho}{c} = \frac{m}{n} = \bar{M}. \quad (1.3)$$

Bei chemischen Prozessen ist es üblich, Konzentrationen chemischer Spezies durch in eckige Klammern eingeschlossene Symbole zu kennzeichnen (z.B. $c_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_2\text{O}]$).

Für die bei Verbrennungsprozessen vorliegenden Gase und Gasmischungen läßt sich eine einfache Zustandsgleichung angeben, die den Zusammenhang zwischen Temperatur, Druck und Dichte des Gases beschreibt (*ideales Gasgesetz*),

$$pV = nRT \quad (1.4)$$

wobei p (in Pa) den Druck, V (in m^3) das Volumen, n (in mol) die Stoffmenge, T (in K) die absolute Temperatur und R die *allgemeine Gaskonstante* bezeichnen ($R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$). Es gilt damit:

$$c = \frac{p}{RT} \quad ; \quad \rho = \frac{p\bar{M}}{RT} = \frac{p}{RT} \sum_{i=1}^s \frac{w_i}{M_i} \quad (1.5)$$

Bei sehr hohem Druck oder bei tiefen Temperaturen müssen Realgaseffekte berücksichtigt werden. Dies geschieht mittels genauerer Zustandsgleichungen (z.B. *van der Waalssche* Zustandsgleichung; Einzelheiten in Lehrbüchern der physikalischen Chemie).

1.2 Grundlegende Flammentypen

Bei Verbrennungsprozessen unterscheidet man einige grundlegende Flammentypen, die im folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Laminare Vormischflammen: Bei laminaren Vormischflammen sind Brennstoff und Oxidationsmittel vorgemischt und die Strömung verhält sich laminar. Beispiele hierfür sind laminare flache Flammen und (unter speziellen Bedingungen) Bunsenbrennerflammen (siehe Abb. 1.1).

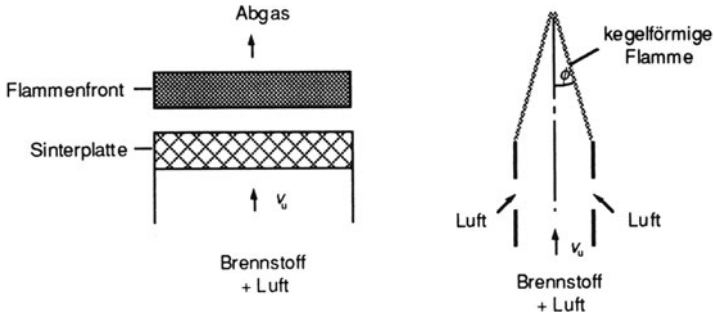
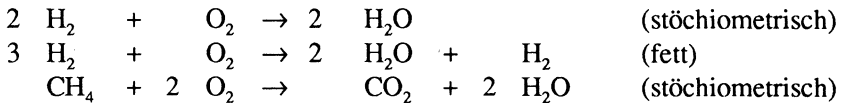


Abb. 1.1. Schematische Darstellung einer laminaren flachen Flamme (links) und einer Bunsenbrennerflamme (rechts)

Eine vorgemischte Flamme brennt *stöchiometrisch*, wenn Brennstoff (z. B. ein Kohlenwasserstoff) und Oxidationsmittel (z. B. Luft) sich gegenseitig vollständig verbrauchen unter Bildung lediglich von Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O). Bei Überschuß von Brennstoff heißt die Verbrennung *fett*, bei Überschuß von Oxidationsmittel *mager*. Beispiele sind:



Jedes Stoffsymbol in solch einer Reaktionsgleichung repräsentiert dabei die Stoffmenge 1 mol. Die erste Gleichung bedeutet also: 2 mol H_2 reagieren mit 1 mol O_2 unter Bildung von 2 mol H_2O .

Schreibt man die Reaktionsgleichung so, daß sie den Umsatz von genau einem Mol Brennstoff beschreibt, so läßt sich der Molenbruch des Brennstoffs in einer stöchiometrischen Mischung leicht berechnen:

$$x_{\text{Br, stöch.}} = \frac{1}{1 + \nu} \quad (1.6)$$

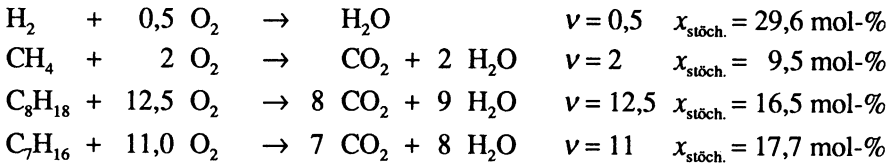
Dabei ist ν die Zahl der O_2 -Moleküle in der Reaktionsgleichung bei vollständiger Umsetzung zu CO_2 und H_2O . Beispiel:



Bei Verbrennung mit Luft muß außerdem berücksichtigt werden, daß trockene Luft nur zu ca. 21 % aus Sauerstoff besteht (daneben 78% Stickstoff, 1% Edelgase). Mit $x_{\text{N}_2} = 3,762 x_{\text{O}_2}$ für Luft ergibt sich damit für den Molenbruch des Brennstoffs in einer stöchiometrischen Mischung mit Luft

$$x_{\text{Br, stöch.}} = \frac{1}{1 + \nu \cdot 4,762}, \quad (1.7)$$

wobei auch hier ν die Zahl der O_2 -Moleküle in der Reaktionsgleichung bei vollständiger Umsetzung zu CO_2 und H_2O bezeichnet. Beispiele sind



Mischungen aus Brennstoff und Luft werden durch eine *Luftzahl* $\lambda = x_{Br, st\ddot{o}ch.} / x_{Br}$ oder deren reziproken Wert, das *Äquivalenzverhältnis* $\Phi (\Phi = 1 / \lambda)$, charakterisiert. Man unterscheidet hiernach drei verschiedene Arten von Verbrennungsprozessen:

fette Verbrennung:	$\Phi > 1$,	$\lambda < 1$
stöchiometrische Verbrennung:	$\Phi = 1$,	$\lambda = 1$
magere Verbrennung:	$\Phi < 1$,	$\lambda > 1$

Der Fortschritt laminarer flacher Vormischflamme läßt sich stets durch eine *laminare Flammengeschwindigkeit* v_l (in m/s) charakterisieren, die nur vom jeweiligen Gemisch, dem Druck, und der Anfangstemperatur abhängt (siehe Kapitel 8).

Ist bei einer laminaren flachen Flamme die Flammengeschwindigkeit v_l kleiner als die Anströmgeschwindigkeit v_u des Frischgases (vergl. Abb. 1.1), so hebt die Flamme ab. Aus diesem Grund muß für die flache Flamme immer die Ungleichung $v_l > v_u$ gelten. Kurz vor dem Abheben der Flamme ist $v_l \approx v_u$, so daß sich auf diese Weise laminare Flammengeschwindigkeit messen lassen.

Beim Bunsenbrenner kann man ebenfalls näherungsweise annehmen, daß die Flamme flach ist (die Flammendicke ist sehr klein gegenüber dem Krümmungsradius). Es ergibt sich dann (vergl. Abb. 1.1)

$$v_l = v_u \sin \phi \tag{1.8}$$

Probleme bei dieser vereinfachten Betrachtung bereiten die Flammenspitze (obige Annahme gilt hier nicht), die Abkühlung am Brennerand und das relativ komplizierte Geschwindigkeitsfeld.

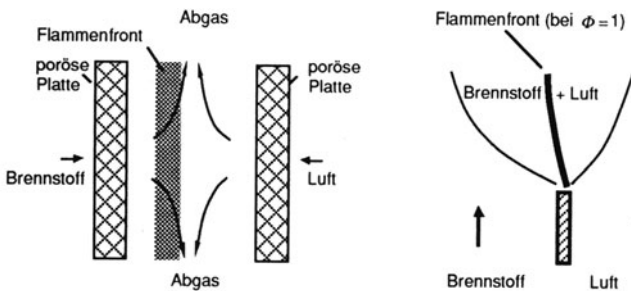


Abb. 1.2. Schematische Darstellung einer laminaren Gegenstromdiffusionsflamme (links) und einer laminaren Gleichstromdiffusionsflamme (rechts)

Laminare Diffusionsflammen: Bei laminaren Diffusionsflammen werden Brennstoff und Oxidationsmittel erst während der Verbrennung gemischt. Die Strömung verhält sich laminar. Beispiele hierfür sind *laminare Gegenstrom-* und *Gleichstromdiffusionsflammen* (siehe Abb. 1.2).

Die Flammenfronten von Diffusionsflammen sind komplexer als die von Vormischflammen, da das Äquivalenzverhältnis Φ den ganzen Bereich von 0 (Luft) bis ∞ (reiner Brennstoff) abdeckt: $0 < \Phi < \infty$, das heißt fette Verbrennung findet auf der Brennstoff-Seite, magere auf der Luft-Seite statt. Die eigentliche Flammenfront, die sich oft durch intensives Leuchten anzeigt, ist in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung zu erwarten.

Teilweise vorgemischte laminare Diffusionsflammen: Diese Flammenform liegt im Übergangsbereich zwischen reinen Vormisch- und Diffusionsflammen. Praktische Beispiele sind die Flammen in Gasherden oder die Bunsenflamme bei Zugabe von wenig Primärluft.

Turbulente Vormischflammen: Hier brennen Vormischflammenfronten in einem turbulenten Geschwindigkeitsfeld. Bei hinreichend geringer Turbulenz bilden sich lokal gekrümmte und gestreckte laminare Vormischflammenfronten aus, so daß die Beschreibung der turbulenten Vormischflamme oft als einem Ensemble von vielen laminaren Vormischflammen erfolgen kann. Dieses sogenannte *Flamelet*-Konzept wird in Kapitel 14 genauer behandelt.

Vorgemischte turbulente Verbrennung wird immer dort benutzt, wo eine intensive Verbrennung auf kleinstem Raum stattfinden soll (Beispiele: Otto-Motor, Hochleistungs-Triebwerke). Gegenüber der Verbrennung in Diffusionsflammen (siehe unten) hat die vorgemischte Verbrennung den Vorteil, daß sie weitgehend rußfrei verläuft und daß hohe Temperaturen erzeugt werden. Da jedoch Brennstoff und Luft vorgemischt werden, erfordert sie erhöhte Sicherheitsvorkehrungen, damit das vorgemischte explosionsfähige Gemisch unmittelbar nach der Mischung auch wirklich verbrennt und sich keine großvolumigen (und damit sehr gefährlichen) Gaswolken bilden können.

Vormischflammen zeigen meist ein charakteristisches blaues oder manchmal blau-grünes Leuchten, das durch die Lichtemission von angeregtem CH und C₂ bewirkt wird.

Turbulente Diffusionsflammen: Hier brennen Diffusionsflammenfronten in einem turbulenten Geschwindigkeitsfeld. Auch hier können bei nicht allzu starker Turbulenz die schon erwähnten Flamelet-Konzepte zum Verständnis herangezogen werden (siehe Kapitel 13).

Aus den schon oben erwähnten Sicherheitsgründen werden in industriellen Feuerungen und Brennern überwiegend Diffusionsflammen eingesetzt. Wenn nicht sehr aufwendige Mischtechniken verwendet werden, leuchten Diffusionsflammen gelb wegen der thermischen Strahlung von glühenden Rußteilchen, die in den brennstoffreichen Bereichen der Diffusionsflammen gebildet werden.

1.3 Übungsaufgaben

Aufgabe 1.1. Es soll ein Tresor gesprengt werden. Dazu wird ein kleines Loch in einen 100 l fassenden Panzerschrank gebohrt, 5 l H_2 eingefüllt und eine Zündschnur eingefädelt. Um Geräusche zu vermeiden, wird der Tresor in einem kalten See ($T = 280\text{K}$) versenkt und gezündet. Die Reaktion kann als isochor (konstantes Volumen) angenommen werden. Untersuchen Sie das Resultat dieser Aktion unter der Annahme, daß der Tresor (Druck im Tresor vor der Zündung: $p = 1 \text{ bar}$) dem Sprengversuch standgehalten hat. a) Wieviel Mol Gas enthält der Tresor kurz vor der Zündung? Wie groß sind die Molenbrüche und Konzentrationen von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff? Wie groß ist die mittlere molare Masse? b) Wieviel Mol Gas sind nach der Reaktion noch übrig, wenn der Wasserstoff vollständig verbraucht wurde und das entstehende Wasser kondensiert? c) Wie groß ist der Druck im Tresor lange nach der Reaktion? Wie groß ist nun die mittlere molare Masse? Ist der Tresor jetzt leichter oder schwerer als vor der Zündung?

Aufgabe 1.2. a) Wieviel O_2 benötigt man zur stöchiometrischen Verbrennung von CH_4 und von C_8H_{18} (Stoffmengenverhältnis und Massenverhältnis)? b) Welche Molenbrüche und Massenbrüche besitzen stöchiometrische Gemische von CH_4 und von C_8H_{18} mit Luft? c) Wieviel Luft benötigt man zur Bereitung eines C_8H_{18} -Gemisches mit der Luftzahl $\lambda=1.5$?

2 Experimentelle Untersuchungen an Flammen

Moderne numerische Verfahren zur Simulation von Verbrennungsprozessen tragen wesentlich zu einem Verständnis der komplexen Teilprozesse (Strömung, molekularer Transport und chemische Reaktion) bei. Eine Entwicklung realistischer Simulationsmodelle ist aber nur möglich, wenn experimentelle Verfahren Informationen über Geschwindigkeit, Temperatur und Konzentrationen der reagierenden Gase mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung liefern, welche die mathematischen Modelle verifizieren oder zu neuen Modellvorstellungen beitragen.

Insbesondere die Entwicklung leistungsfähiger *laserspektroskopischer Methoden* hat zu erheblichen Fortschritten auf dem Gebiet der Diagnostik von Verbrennungsprozessen beigetragen (siehe z.B. Wolfrum 1986, 1992). Auf die Diagnostik von Verbrennungsprozessen kann hier jedoch nur kurz eingegangen werden, da moderne Nachweismethoden (insbesondere die Laser-Diagnostik) sehr spezieller Natur sind und spezifische Kenntnisse hauptsächlich von Molekülbau und spektroskopischen Methoden verlangen.

Der Zustand eines chemisch reagierenden Gasgemisches in einem Punkt ist vollständig beschrieben, wenn Geschwindigkeit \vec{v} , Temperatur T , Druck p , Dichte ρ und die Gaszusammensetzung x_i bzw. w_i bekannt sind. Moderne Methoden arbeiten mit einer hohen örtlichen und zeitlichen Auflösung, so daß selbst zweidimensionale und in Zukunft auch dreidimensionale Felder dieser Größen gemessen werden können. Weiterhin besteht naturgemäß ein Trend zu *berührungsfreien* optischen Methoden, die im Gegensatz zu konventionellen Verfahren, wie z.B. der Probenentnahme, nicht störend in das Reaktionssystem eingreifen.

2.1 Messung von Geschwindigkeitsfeldern

Die Messung von Geschwindigkeiten in Stömungen bezeichnet man im allgemeinen als *Anemometrie*.

Ein einfaches Instrument zur Messung von Geschwindigkeiten ist das *Hitzdraht-anemometer*. Bei diesem Verfahren wird in die zu vermessende Strömung ein elek-

trisch beheizter Platindraht eingebracht. Je nach Strömungsgeschwindigkeit ändert sich die Temperatur und damit der Widerstand des Platindrahtes, woraus sich Betrag und Richtung der Strömungsgeschwindigkeit berechnen läßt. Nachteile dieser Methode sind die Störung des Geschwindigkeitsfeldes durch die Sonde und die Tatsache, daß die Oberfläche des Platindrahtes katalytisch in der Verbrennungsprozeß eingreifen kann.

Bei der *Teilchenspur-Methode* (engl.: *particle tracking*) werden einer Strömung Teilchen im Mikrometer-Bereich zugesetzt. Sie folgen der Strömung und können photographisch bei definierter Belichtungszeit anhand ihrer Teilchenspuren zur Vermessung von Geschwindigkeiten und sogar ganzer Geschwindigkeitsfelder verwendet werden. Auch hier ist einer der Nachteile des Verfahrens, daß die zugesetzten Teilchen den Verbrennungsprozeß beeinflussen können.

Ein Vergleich zwischen Teilchenspur-Geschwindigkeitsmessungen (Tsuji u. Yamaoka 1971) und berechneten Geschwindigkeiten (Dixon-Lewis et al. 1985) in einer Gegenstrom Diffusionsflamme (siehe Kapitel 9) ist in Abb. 2.1 dargestellt. Es zeigt sich, daß trotz einer Streuung der Meßwerte diese Methode eine recht zuverlässige Bestimmung von Geschwindigkeiten erlaubt; bei hohen Beschleunigungen gibt es jedoch ein Überschießen der Teilchen.

Auch bei der *Laser-Doppler-Anemometrie* LDA (oder auch *Laser-Doppler-Velocimetrie* LDV genannt) werden Partikel dem Strömungssystem zugesetzt. Diese Teilchen streuen eingestrahktes Licht (man bezeichnet die Streuung von Licht an Teilchen, die größer sind als die Wellenlänge des Lichtes, als *Mie-Streuung*) zweier Laserstrahlen, die sich in einem bestimmten Punkt kreuzen. Über den bekannten Doppler-Effekt (Frequenzänderung des Streulichts, siehe Lehrbücher der Physik) können zur Geschwindigkeit in diesem Punkt Aussagen gemacht werden. Der ganz wesentliche Nachteil dieser Methode ist, daß sie auf einzelne Punktmessungen beschränkt ist.

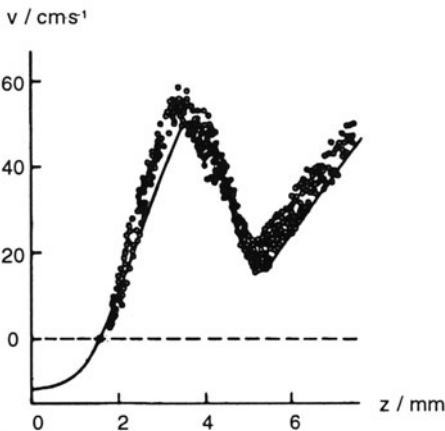


Abb. 2.1. Teilchenspur-Geschwindigkeitsmessungen (Punkte) und berechnete Geschwindigkeiten in einer Gegenstrom-Diffusionsflamme

2.2 Messung des Drucks

Druckvariationen in Flammen sind nicht sehr groß, wenn keine Stoßwellen oder Detonationen auftreten. Ist man nicht an geringen Druckschwankungen im Strömungssystem interessiert, so läßt sich der Druck leicht mittels herkömmlicher *Manometer* messen. Eine andere Methode, die auch sehr schnelle Druckschwankungen erfaßt, verwendet *piezoelektrische Umformer*. Dies sind im Prinzip Quarzkristalle, bei denen die durch Druckänderungen bedingte mechanische Deformation zu Änderungen der elektrischen Eigenschaften führen, welche sich messen lassen und Rückschlüsse auf den Druck erlauben (siehe Lehrbücher der Physik). Oft berechnet man das Druckfeld in einem Strömungssystem auch aus *Dichtemessungen* (vergl. Abschnitt 2.3).

2.3 Messung von Dichtefeldern

Ein modernes Verfahren für Dichtemessungen basiert auf dem Phänomen der *Rayleigh-Streuung*. Dies ist die elastische Streuung von Licht (Photonen) an Teilchen, die klein gegenüber der Wellenlänge des Lichts sind (z.B. Molekülen). Die Moleküle kehren nach der Wechselwirkung mit den Photonen in ihren ursprünglichen Zustand zurück (elastische Streuung). Normalerweise werden für Rayleigh-Streuung Laserlichtquellen eingesetzt, die sich durch hohe Intensität und große spektrale Auflösung auszeichnen (siehe Lehrbücher der Physik). Während ein Großteil des eingestrahnten Laserlichtes die zu untersuchende Gasmischung ungehindert durchdringt (geradelinige Licht-Ausbreitung), werden, je nach Konzentration der Teilchen, auch Photonen abgelenkt (gestreut). Aus der Messung des Streulichtes läßt sich dann auf die Dichte des Gases rückschließen. Eines der größten Probleme dieses Verfahrens ist seine Empfindlichkeit gegenüber Störungen durch Mie-Streuung, also durch Streuung von Licht an größeren Partikeln (vergl. Abschnitt 2.1). Aus diesem Grund ist eine Anwendung in technischen Systemen (Auftreten von Ruß- oder Asche-Partikeln) sehr schwierig.

Aus der Dichte läßt sich bei bekanntem Druck die Temperatur bestimmen, so daß Rayleigh-Streuung auch zur Bestimmung von Temperaturfeldern verwendet werden kann.

2.4 Messung von Konzentrationsfeldern

Probenentnahme: Eine häufig verwendete Methode zur Bestimmung der Gemischzusammensetzung in einem Verbrennungssystem ist die Probenentnahme mittels *Flammensonden*. In das System werden Kapillaren eingeführt, deren Wände gekühlt

werden, um eine Weiterreaktion der Verbrennungsprodukte in der Kapillare zu vermeiden (*Einfrieren* der Reaktion). Da die während des Verbrennungsprozesses vorliegende Gasmischung stets ein komplexes Gemisch vieler verschiedener chemischer Substanzen ist, muß die Probe vor der eigentlichen Analyse zunächst in ihre Bestandteile aufgetrennt werden. Dies geschieht z.B. mittels *gaschromatographischer* Methoden, bei denen die Probe zusammen mit einem Trägergas durch eine *Trennsäule* geleitet wird. Verschiedene Substanzen werden von dem Material der Trennsäule verschieden stark adsorbiert und halten sich demnach verschieden lange in der Trennsäule auf. Die Analyse erfolgt dann z. B. durch *Massenspektrometrie* (siehe Lehrbücher der Physikalischen Chemie).

Raman-Spektroskopie: Wird ein Gas mit Laserlicht bestrahlt, so beobachtet man die elastische Streuung des Lichtes (Rayleigh-Streuung, vergl. Abschnitt 2.3). Ein sehr kleiner Teil des Lichtes wird nach Wechselwirkung mit den Molekülen jedoch nicht elastisch gestreut, sondern ändert seine Energie (*inelastische* Streuung) und damit auch seine Frequenz, die proportional zur Energie ist ($E = h\nu$, h = Plancksches Wirkungsquantum, eine Naturkonstante).

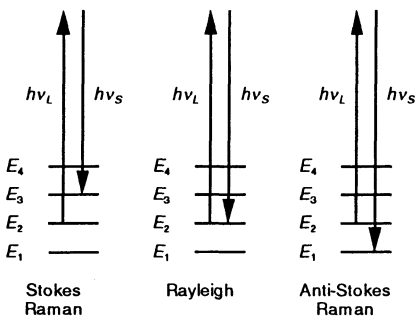


Abb. 2.2. Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Raman Spektroskopie, E_i = Schwingungsenergien der Moleküle, $h\nu_L$ = Energie des eingestrahlten Laserlichts, $h\nu_S$ = Energie des entstehenden Streulichts

Abbildung 2.2 zeigt eine schematische Erklärung dieses Effektes. Dargestellt sind verschiedene Schwingungsenergieniveaus der Moleküle (die Atome der Moleküle schwingen gegeneinander mit ganz charakteristischen Frequenzen entsprechend ganz bestimmten Schwingungsenergien). Während der größte Teil der Moleküle nach der Wechselwirkung mit dem Laserlicht wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehrt (Rayleigh-Streuung), erreichen einige der Moleküle einen energiereicheren Schwingungszustand. Das ausgestrahlte Licht ist demnach energieärmer, es besitzt eine niedrigere Frequenz (*Stokes-Raman-Licht*) und damit eine größere Wellenlänge (Frequenz ν und Wellenlänge λ hängen gemäß $c = \lambda\nu$, c = Lichtgeschwindigkeit, voneinander ab). Andere Moleküle erreichen Zustände niedrigerer Energie. Das ausgestrahlte Licht ist demnach energiereicher, es besitzt eine höhere

Frequenz (*Anti-Stokes-Raman-Licht*) und damit eine kleinere Wellenlänge. Dieser *Raman-Effekt* ist i.a. sehr schwach. Erst der Einsatz leistungsfähiger Laser hoher Energie erlaubt die Nutzung dieses Effekts in Verbrennungsprozessen. Durch spektral aufgelöste Messung des Streulichtes lassen sich Teilchenkonzentrationen in Verbrennungsprozessen bestimmen. Es ist sogar die simultane Messung mehrerer verschiedener Teilchenarten möglich (z.B. N_2 , CO_2 , O_2 , CO , CH_4 , H_2O , H_2 , Dibble et al. 1986). Auch zweidimensionale Messungen (z.B. in turbulenten Flammen) sind möglich (Long et al. 1985).

CARS-Spektroskopie: Eng verwandt mit der Raman-Spektroskopie ist die CARS-Spektroskopie (*Coherent Anti-Stokes Raman spectroscopy*). Hier wird zusätzlich zu dem sogenannten Pump Laser der Frequenz ν_p weiteres Laserlicht mit einer Frequenz ν_s eingestrahlt (sogenannter Stokes-Strahl, vergl. Abb. 2.3). Durch Wechselwirkung der Laserstrahlen mit dem Molekül entsteht schließlich Licht einer Frequenz ν_{CARS} , die gegeben ist durch $\nu_{CARS} = 2 \nu_p - \nu_s$ (siehe Abb. 2.3).

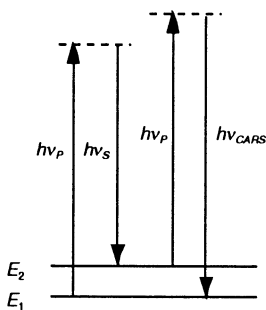


Abb. 2.3. Schematische Darstellung der Vorgänge bei der CARS-Spektroskopie

Die physikalischen Vorgänge bei diesem Prozeß sind sehr komplex, so daß hier nicht näher auf sie eingegangen werden kann (siehe z.B. Bloembergen u. Shen 1964). Bei konstanter Pump-Laserfrequenz können durch Änderung der Stokes-Laserfrequenz einzelne Energieniveaus des Moleküls abgetastet werden. Daraus lassen sich Teilchenkonzentrationen und Temperaturen berechnen.

Ein großer Vorteil der CARS-Spektroskopie ist die Tatsache, daß insgesamt drei Laserstrahlen (zwei Pumpstrahlen und ein Stokesstrahl) wechselwirken müssen. Durch spezielle Strahlanordnungen läßt sich deshalb eine sehr hohe räumliche Auflösung erzielen (siehe z.B. Hall u. Eckbreth 1984). Nachteile der CARS-Spektroskopie sind der hohe experimentelle Aufwand und die sehr komplizierte Auswertung der Meßdaten.

Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF): Bei diesem berührungsfreien Verfahren wird abstimmbares Laserlicht zur selektiven Anregung eines elektronischen Übergangs in

einem Molekül oder in einem Atom benutzt (siehe z.B. Wolfrum 1986). Bei diesem Übergang ändert sich die elektronische Struktur der Moleküle. Die Energieunterschiede zwischen Molekülen in elektronisch angeregten Zuständen und Molekülen im Grundzustand ist sehr groß. Aus diesem Grund muß zur Anregung energiereiches Licht (UV-Licht, ultraviolettes Licht) verwendet werden. Von den angeregten Zuständen kehrt das Molekül dann wieder in energieärmere Zustände zurück (*Fluoreszenz*, siehe Abb. 2.4), wobei verschiedene Schwingungsenergiezustände erreicht werden können.

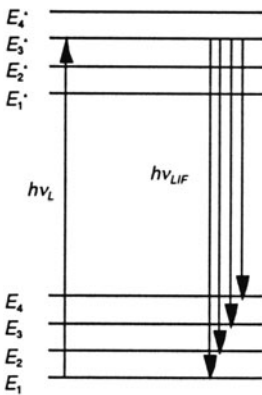


Abb. 2.4. Schematische Darstellung der Vorgänge bei der laserinduzierten Fluoreszenz. E_i^* = Schwingungsenergiezustände der elektronisch angeregten Moleküle, E_i = Schwingungsenergiezustände der Moleküle im elektronischen Grundzustand ν_L = Frequenz des Anregungslasers, ν_{LIF} = Frequenzen des ausgestrahlten Fluoreszenzlichtes

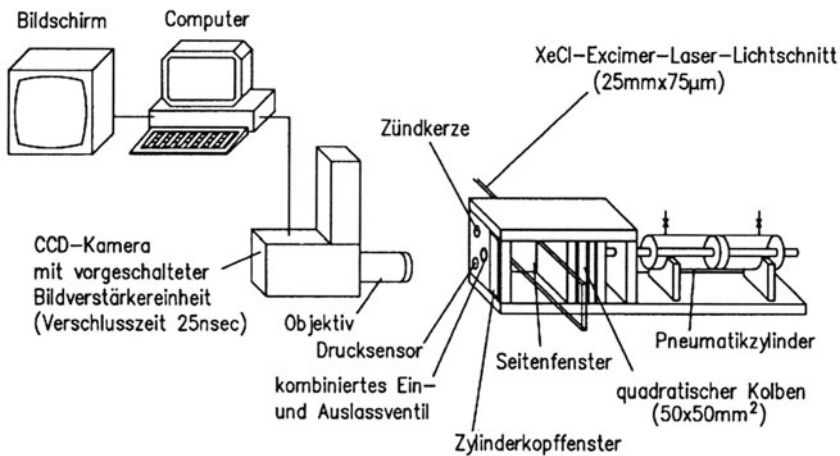


Abb. 2.5. Schematische Darstellung einer Apparatur für LIF-Spektroskopie mit Hilfe eines zweidimensionalen Laser-Lichtschnitts

Es läßt sich nun die gesamte Fluoreszenz messen (*Anregungsspektrum*) oder die spektral (also wellenlängenspezifisch) aufgelöste Fluoreszenz (*Fluoreszenzspektrum*). Vorteile der LIF sind hohe Empfindlichkeit und Selektivität. Ein Problem jedoch ist, daß diese Meßmethode geeignete elektronische Übergänge in den Molekülen oder Atomen erfordert. Nicht zuletzt bedingt durch die hohe Empfindlichkeit der LIF lassen sich viele verschiedene reaktive Zwischenprodukte, die nur in geringen Konzentrationen auftreten, messen (z.B. H, O, N, C, OH, CH, CN, NH, HNO, SH, SO, CH₃O usw.). Besonders interessant ist die Möglichkeit, nicht nur Punktmessungen vorzunehmen, sondern simultane Messungen in mehreren Raumdimensionen durchzuführen. Hierzu wird durch geeignete optische Anordnungen ein schlitzförmiger Laserstrahl (*light sheet*) in das Verbrennungssystem eingekoppelt. Die erzeugte Fluoreszenz wird dann z.B. mit Hilfe eines zweidimensionalen Detektors (Photodiodenarray) erfaßt, elektronisch gespeichert und kann dann ausgewertet werden (siehe Abb. 2.5). Besondere Bedeutung kommt diesem Verfahren bei der Erzeugung von Momentaufnahmen von turbulenten Flammen zu (vergl. Kapitel 12-14).

Abbildung 2.6 zeigt exemplarisch zweidimensionale Laser-Lichtschnittbilder (CH₃CHO-LIF) aus einem Otto-Testmotor (Becker et al. 1991), anhand derer man sehr schön den turbulenten Charakter des Verbrennungsprozesses erkennen kann.

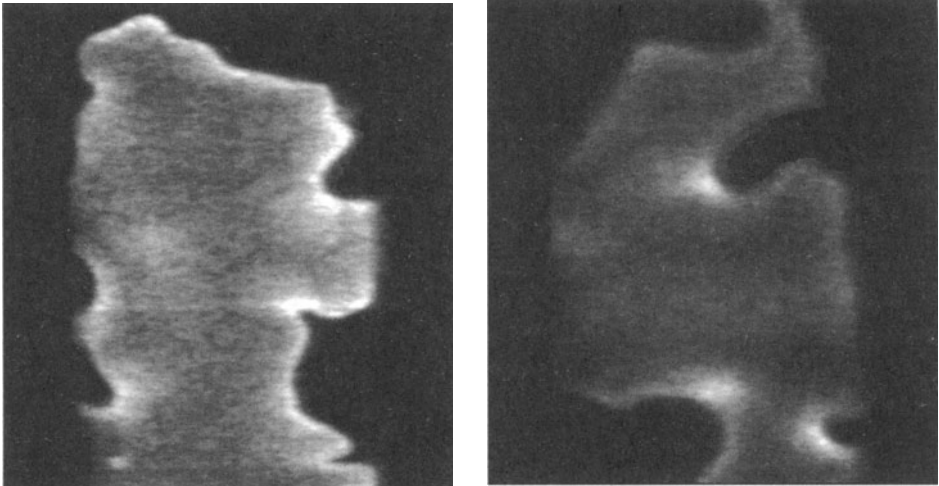


Abb. 2.6. Zweidimensionale Laser-Lichtschnittbilder (CH₃CHO-LIF) aus einem Otto-Testmotor (Becker et al. 1991)

Durch Zusatz von fluoreszierenden Molekülen (NO₂, NO, CO) zum Brennstoff kann man Informationen über Bereiche mit oder ohne Brennstoff, Temperaturen usw. erhalten. Meist sind diese Messungen jedoch nur qualitativer Natur, da eine genaue Eichung der Konzentrationsmessungen durch Fluoreszenzlöschung (Verlust der Anregungsenergie durch Stoß mit anderen Molekülen) verhindert wird, deren Einfluß in eine genaue Auswertung einzubeziehen ist (siehe z.B. Wolfrum 1986).

2.5 Messung von Temperaturfeldern

Thermoelemente: Temperaturfelder lassen sich einfach mittels Thermoelementen messen. An der Berührungsstelle zweier verschiedener Metalle oder Metall-Legierungen entsteht eine elektrische Spannung, die näherungsweise proportional zur absoluten Temperatur ist. Üblicherweise verwendet man je nach Temperaturbereich verschiedene Metallkombinationen (z.B. Platin/Platin-Rhodium oder Wolfram/Wolfram-Molybdän). Der größte Nachteil von Thermoelementen ist, daß keine berührungsfreie Messung möglich ist (katalytische Reaktionen an der Oberfläche, Wärmeableitung) und daß Strahlungsverluste auftreten. Andererseits ist die Methode schnell und sehr billig.

Na-Linienumkehr-Methode: Bei diesem Verfahren wird den Reaktanden eine natriumhaltige Verbindung zugesetzt. Natriumatome können unter Aufnahme von Energie gelbes Licht absorbieren oder aber bei hoher Temperatur genau dieses Licht emittieren. Die gelbe Na-Emission von zugesetzten Na-Teilchen vor dem Hintergrund eines schwarzen Strahlers verschwindet genau dann, wenn die Teilchen dieselbe Temperatur wie der schwarze Strahler haben. Bei höherer Temperatur wird mehr Licht emittiert als absorbiert, bei tieferer Temperatur wird mehr absorbiert als emittiert.

Abb. 2.7 zeigt schematisch einen Versuchsaufbau, der die einzelnen Komponenten erkennen läßt. Abbildung 2.8 zeigt experimentell mit der Na-Linienumkehrmethode bestimmte Temperaturen sowie massenspektroskopisch gemessene Konzentrationen in einer laminaren flachen fetten vorgemischten Acetylen-Sauerstoff-Argon-Unterdruckflamme zusammen mit Ergebnissen von mathematischen Simulationen (siehe Kapitel 3).

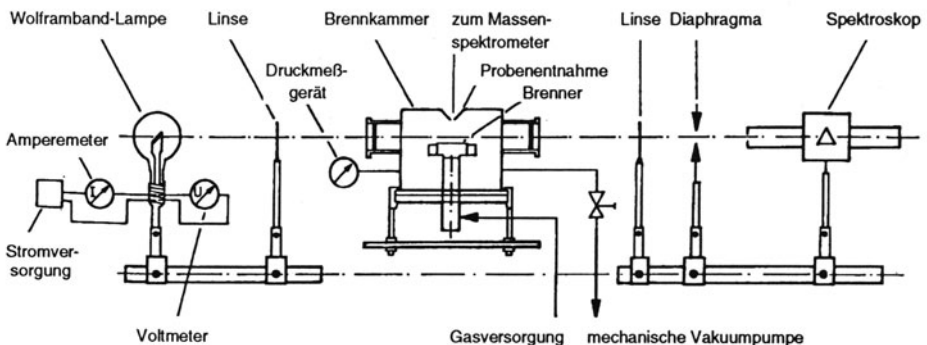


Abb. 2.7. Experimenteller Aufbau einer Apparatur zur kombinierten Messung von Temperaturen (Linienumkehr) und Konzentrationen (Massenspektrometrie über eine Probenentnahme, OH-Absorption) in einer laminaren flachen Unterdruck-Vormischflamme (Warnatz et al. 1983)

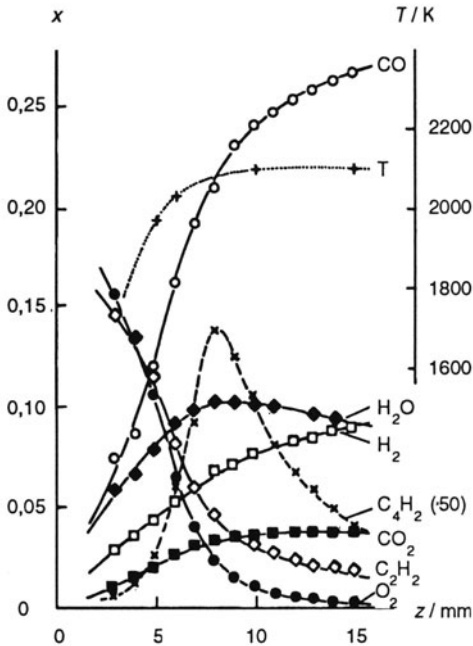


Abb. 2.8. Massenspektrometrisch bestimmte Molenbrüche und durch Na-Linienumkehr gemessene Temperaturen in einer laminaren flachen fetten vorgemischten Acetylen-Sauerstoff-Argon-Flamme (Warnatz et al. 1983); Punkte: Messungen mit der in Abb. 2.7 dargestellten Apparatur, Linien: Simulationen

CARS-Spektroskopie: Ebenso wie Konzentrationen lassen sich auch Temperaturen mittels der CARS-Spektroskopie messen. Hierzu werden hochaufgelöste Spektren mit berechneten Spektren verglichen. Temperatur und Konzentration bei der Simulation des berechneten Spektrums werden dabei bis zur bestmöglichen Übereinstimmung variiert.

Vorteile dieser Methode sind die hohe räumliche (etwa 1 mm^3) und zeitliche (etwa $1 \mu\text{s}$) Auflösung, Nachteile sind die hohen Kosten und die sehr komplizierte Auswertung der Spektren, die auf dem stark nicht-linearem Zusammenhang zwischen Meßsignal und Meßgröße beruht (Sick et al. 1990).

Laserinduzierte Fluoreszenz: Die selektive Anregung verschiedener Energiezustände in Molekülen (z.B. in OH-Radikalen) kann zur Bestimmung der Verteilung der Energie auf die verschiedenen Schwingungszustände verwendet werden. Daraus lassen sich Temperaturen bestimmen (siehe Lehrbücher der Physik). Allerdings muß die Konzentration an OH ausreichend hoch für den Nachweis sein.

Um dieses Problem zu umgehen, setzt man oft geeignete fluoreszierende Substanzen zu (z.B. NO, Seitzmann et al. 1985), die einigermaßen stabil sind und deshalb in ausreichender Konzentration vorliegen. Dabei muß man allerdings sicher sein, daß diese Zusätze den Verbrennungsablauf nicht stören.

2.6 Messung von Partikelgrößen

Bei mehrphasigen Verbrennungssystemen (Spray-Verbrennung, Kohlestaubverbrennung usw.) sind neben Geschwindigkeit, Temperatur und Konzentrationsfeldern die Größe und Verteilung der Brennstoffpartikel (Kohlestaubteilchen, Tröpfchen) von Bedeutung.

Auch zur Messung von Partikelgrößen lassen sich laserspektroskopische Methoden erfolgreich einsetzen. Meist wird Mie-Streuung (vergl. Abschnitt 2.1) eingesetzt, d.h. die Streuung von Licht an Partikeln, die größer sind als die Wellenlänge des verwendeten Lichts (Arnold et al. 1990). Weiterhin lassen sich spezielle auf LIF basierende Techniken zur Bestimmung von Verteilung und Größen von Brennstofftröpfchen benutzen (Brown u. Kent 1985).

3 Mathematische Beschreibung von laminaren flachen Vormischflammen

Verbrennungsprozesse resultieren aus einer Vielfalt verschiedener Prozesse wie Strömung, chemischer Reaktion und molekularem Transport (z.B. Wärmeleitung, Diffusion, Reibung; siehe Kapitel 5). Bei einer Beschreibung von Verbrennungsprozessen müssen alle diese Vorgänge berücksichtigt werden.

Betrachtet man solch eine chemisch reagierende Strömung, so wird diese zu jeder Zeit und an jedem Ort durch Eigenschaften wie Druck, Dichte, Temperatur, Geschwindigkeit der Strömung und Zusammensetzung der Mischung beschrieben. Diese Größen können sich in Abhängigkeit sowohl von der Zeit als auch vom Ort ändern.

Einige Größen in dieser chemisch reagierenden Strömung haben die Eigenschaft, daß sie unabhängig von den stattfindenden Prozessen weder gebildet noch verbraucht werden können. Hierzu gehören die Energie, die Masse und der Impuls. Eine Bilanz über alle Prozesse, die diese *Erhaltungsgrößen* ändern, führt zu den Erhaltungsgleichungen, die die chemisch reagierende Strömung beschreiben. Eine detaillierte Beschreibung von Verbrennungsvorgängen unter Berücksichtigung aller möglichen Teilprozesse führt zu sehr komplizierten Erhaltungsgleichungen. Hier sollen aus diesem Grund die Erhaltungsgleichungen vorläufig nur für ein vereinfachtes Beispiel, eine laminare flache Vormischflamme (Hirschfelder und Curtiss 1949; Warnatz 1978), hergeleitet werden.

3.1 Erhaltungsgleichungen für laminare flache Vormischflammen

Eine einfaches Beispiel für die mathematische Behandlung von Verbrennungsprozessen sind laminare Vormischflammen auf einem flachen Brenner (siehe Abb. 3.1).

Nimmt man an, daß der Sinterbrenner ausreichend groß ist, so lassen sich Effekte an den Rändern des Brenners annähernd vernachlässigen. Man erhält eine ebene Flammenfront. Die Eigenschaften in dieser Flamme (z.B. die Temperatur und die Gemischzusammensetzung) hängen dann nur noch vom Abstand zum Brenner ab, d.h. man benötigt nur eine Ortskoordinate (z) zur Beschreibung. Für dieses Beispiel sollen nun die Erhaltungsgleichungen hergeleitet werden.

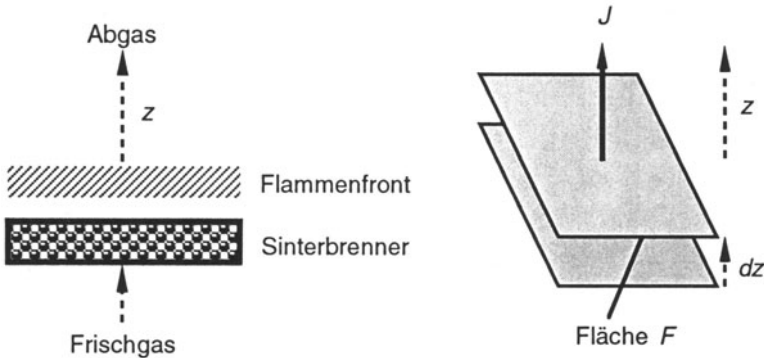


Abb. 3.1. Schematische Darstellung einer laminaren flachen Vormischflamme

Folgende Annahmen sollen vorgenommen werden, um die Behandlung zusätzlich zu vereinfachen:

- Es gilt das ideale Gasgesetz (siehe Abschnitt 1.1).
- Die Flamme wird nicht wesentlich durch externe Kräfte (z.B. Gravitation) beeinflusst.
- Das System ist kontinuierlich (die mittlere freie Weglänge von Molekülen ist klein gegenüber Flammendicke).
- Es herrscht konstanter Druck (räumliche Druckschwankungen oder Stoßwellen treten nicht auf).
- Die kinetische Energie des Gasflusses kann vernachlässigt werden (es treten z.B. keine Stoßwellen auf).
- Der reziproke Thermo-Diffusionseffekt (*Dufour-Effekt*) kann vernachlässigt werden (siehe weiter unten).
- Wärmeflüsse auf Grund von Strahlung (z.B. Strahlung von glühenden Rußteilchen) sollen nicht betrachtet werden.
- Es herrscht lokales thermisches Gleichgewicht.
- Die Flamme ist stationär (d.h. zeitliche Änderungen finden nicht statt).

Diese Annahmen sind bei typischen laminaren flachen Vormischflammen oft recht gut erfüllt.

Allgemein gilt für ein eindimensionales System (siehe Abbildung 3.1) für eine Erhaltungsgröße E ($z =$ Ortskoordinate, $t =$ Zeit)

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial z} = Q \quad (3.1)$$

wobei W die *Dichte* der Erhaltungsgröße ($= E/\text{Volumen}$; Einheit $[E]/\text{m}^3$), J ein *Fluß* (genauer eine *Stromdichte*) der Erhaltungsgröße ($= E/(\text{Fläche} \cdot \text{Zeit})$; Einheit $[E]/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$) und Q eine *Quelle* der Erhaltungsgröße ($= E/(\text{Volumen} \cdot \text{Zeit})$; Einheit $[E]/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$) sind.

Gesamtmasse m des Gemisches: Bei der Erhaltung der Gesamtmasse ist die *Dichte* W in den Erhaltungsgleichungen gegeben durch die Dichte ρ (in kg/m^3). Der *Fluß* J beschreibt die Bewegung von Masse und ergibt sich als Produkt der Dichte und der mittleren Massengeschwindigkeit (des Schwerpunkts), welche auch als Strömungsgeschwindigkeit bezeichnet wird: $J = \rho v$ (in $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$). Da bei chemischen Reaktionen Masse weder gebildet noch verbraucht wird, tritt in der Bilanzgleichung für die Gesamtmasse kein Quellterm auf ($Q = 0$). Es ergibt sich demnach durch Einsetzen in (3.1):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial z} = 0 \quad (3.2)$$

Diese Gleichung wird auch *allgemeine Kontinuitätsgleichung* (hier für eindimensionale Systeme) genannt.

Masse m_i der Teilchensorte i : Hier ist die *Dichte* W gegeben durch die *partielle Dichte* ρ_i der Teilchensorte i , die die Masse der Teilchen i pro Volumeneinheit angibt ($\rho_i = m/V = (m/m)/(m/V) = w_i \rho$). Der *Fluß* J ergibt sich als Produkt der partiellen Dichte und der Massengeschwindigkeit v_i der Teilchen i ($J = \rho_i v_i = w_i \rho v_i$) und besitzt die Einheit $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$.

Im Gegensatz zu der obigen Erhaltungsgleichung für die Gesamtmasse tritt hier ein Quellterm auf, der die Bildung oder den Verbrauch der Teilchen i durch chemische Reaktionen beschreibt. Er ist gegeben durch $Q = M_i (\partial c_i / \partial t)_{chem} = r_i$, wobei M_i die molare Masse der Teilchen i (in kg/mol), $(\partial c_i / \partial t)_{chem}$ die *Reaktionsgeschwindigkeit* des Stoffes i in chemischer Reaktion (molare Skala, Einheit $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$) und r_i die Reaktionsgeschwindigkeit (Massenskala, in $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$) bezeichnen. Es folgt somit aus Gleichung(3.1):

$$\frac{\partial(\rho w_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho w_i v_i)}{\partial z} = r_i \quad (3.3)$$

Die Massengeschwindigkeit v_i der Teilchen i setzt sich zusammen aus der mittleren Massengeschwindigkeit v des Schwerpunktes des Gemisches und einer *Diffusionsgeschwindigkeit* V_i (relativ zum Schwerpunkt), die durch Transport aufgrund von Gradienten der Konzentration des Stoffes i zustandekommt (siehe weiter unten):

$$v_i = v + V_i \quad (3.4)$$

Durch einfaches Umformen (Produktregel für Differentiation) von (3.3) erhält man

$$w_i \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial w_i}{\partial t} + \rho v \frac{\partial w_i}{\partial z} + w_i \frac{\partial(\rho v)}{\partial z} + \frac{\partial j_i}{\partial z} = r_i$$

Dabei ist j_i eine abgekürzte Schreibweise für den *Diffusionsfluß* des Stoffes i (im Schwerpunktsystem):

$$j_i = \rho w_i V_i = \rho_i V_i$$

Unter Berücksichtigung der allgemeinen Kontinuitätsgleichung (3.2) vereinfacht sich die obige Gleichung zu:

$$\rho \frac{\partial w_i}{\partial t} + \rho v \frac{\partial w_i}{\partial z} + \frac{\partial j_i}{\partial z} = r_i \quad (3.5)$$

Enthalpie h des Gemisches: Bei der Bilanzgleichung für die Enthalpie müssen die Beiträge der verschiedenen Teilchen berücksichtigt werden. In diesem Fall ergibt sich für die einzelnen Terme in Gleichung (3.1):

$$\begin{aligned} W &= \sum_j \rho_j h_j &= \sum_j \rho w_j h_j & \quad \text{J/m}^3 \\ J &= \sum_j \rho_j v_j h_j + j_q &= \sum_j \rho v_j w_j h_j + j_q & \quad \text{J/(m}^2\text{s)} \\ Q &= 0 & & \quad \text{(Energieerhaltungssatz)} \end{aligned}$$

Dabei ist h_j die *spezifische Enthalpie* des Stoffes i (in den Einheiten J/kg) und j_q ein *Wärmefluß*, der dem weiter oben verwendeten Diffusionsfluß j_i entspricht und durch Transport von Wärme aufgrund von Gradienten der Temperatur zustandekommt (siehe weiter unten). Der Term $\sum_j \rho v_j h_j$ beschreibt die Enthalpieänderung aufgrund der Strömung der Teilchen (bedingt durch die mittlere Massengeschwindigkeit v und die Diffusionsgeschwindigkeit V_j). Einsetzen in (3.1) unter Berücksichtigung von $v_j = v + V_j$ ergibt:

$$\sum_j \frac{\partial}{\partial z} (\rho v w_j h_j) + \sum_j \frac{\partial}{\partial z} (\rho V_j w_j h_j) + \frac{\partial j_q}{\partial z} + \sum_j \frac{\partial}{\partial t} (\rho w_j h_j) = 0$$

Für den ersten und den vierten Summanden (T_1, T_4) erhält man unter Verwendung von (3.3) und (3.4)

$$\begin{aligned} T_1 + T_4 &= \sum_j \left[\rho v w_j \frac{\partial h_j}{\partial z} + h_j \frac{\partial (\rho v w_j)}{\partial z} \right] + \sum_j \left[\rho w_j \frac{\partial h_j}{\partial t} + h_j \frac{\partial (\rho w_j)}{\partial t} \right] \\ &= \rho v \sum_j w_j \frac{\partial h_j}{\partial z} + \rho \sum_j w_j \frac{\partial h_j}{\partial t} + \sum_j h_j \left[\frac{\partial (\rho v w_j)}{\partial z} + \frac{\partial (\rho w_j)}{\partial t} \right] \\ &= \rho v \sum_j w_j \frac{\partial h_j}{\partial z} + \rho \sum_j w_j \frac{\partial h_j}{\partial t} + \sum_j h_j r_j - \sum_j h_j \frac{\partial j_j}{\partial z} \end{aligned}$$

Für den zweiten Summanden (T_2) in der Gleichung oben ergibt sich durch Umformung

$$T_2 = \sum_j \rho w_j V_j \frac{\partial h_j}{\partial z} + \sum_j h_j \frac{\partial (\rho w_j V_j)}{\partial z}$$

Summation über alle Terme unter Berücksichtigung von $j_j = \rho w_j V_j$ liefert dann schließlich den Zusammenhang

$$\rho v \sum_j w_j \frac{\partial h_j}{\partial z} + \rho \sum_j w_j \frac{\partial h_j}{\partial t} + \sum_j h_j r_j + \sum_j j_j \frac{\partial h_j}{\partial z} + \frac{\partial j_q}{\partial z} = 0 \quad (3.6)$$

Die beiden Größen j_i und j_q (Diffusionsfluß und Wärmefluß) müssen noch in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Mischung (Druck, Temperatur und Zusammensetzung) bestimmt werden. Die empirischen Gesetze, die diesen Größen zugrundeliegen, werden im nächsten Abschnitt behandelt.

3.2 Wärme- und Stofftransport

In Abschnitt 3.1 wurde erwähnt, daß Konzentrationsgradienten einen Stofftransport durch *Diffusion* und Temperaturgradienten einen Wärmetransport durch *Wärmeleitung* bewirken. Diese Prozesse lassen sich mit Hilfe der Thermodynamik irreversibler Prozesse (Hirschfelder et al. 1964, Bird et al. 1960) erklären. Der Einfachheit halber sollen hier aber nur die empirischen Gesetzmäßigkeiten dargestellt werden.

Für den Wärmefluß j_q ergibt sich aus einer Vielzahl von Messungen das empirische Gesetz:

$$j_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \quad J/(m^2 \cdot s) \quad (3.7)$$

wobei λ die *Wärmeleitfähigkeit* des betrachteten Gemisches (in $J/(K \cdot m \cdot s)$) ist. Für den Diffusionsfluß j_i erhält man:

$$j_i = \frac{c^2}{\rho} M_i \sum_j M_j D_{ij} \frac{\partial x_j}{\partial z} - \frac{D_{i,T}}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{kg}/(m^2 \cdot s) \quad (3.8)$$

wobei c die molare Konzentration in mol/m^3 ist; D_{ij} (Einheit m^2/s) sind *Multikomponenten-Diffusionskoeffizienten*, x_j Molenbrüche und $D_{i,T}$ der *Thermoeffusionskoeffizient* (in $\text{kg}/(m \cdot s)$) des Stoffes i aufgrund des vorliegenden Temperaturgefälles. Die Eigenschaft, daß Teilchen aufgrund von Temperaturgradienten transportiert werden (Thermoeffusion), bezeichnet man auch als *Soret-Effekt*. Bei praktischen Anwendungen ist für den Diffusionsfluß j_i der vereinfachte Ansatz

$$j_i = -D_{i,M} \rho \frac{w_i}{x_i} \frac{\partial x_i}{\partial z} - \frac{D_{i,T}}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3.9)$$

meist hinreichend genau. Hier bezeichnet $D_{i,M}$ den Diffusionskoeffizient der Teilchensorte i in die Mischung der restlichen Teilchen (vergl. Kapitel 5). Diese

vereinfachte Formulierung ist für binäre Mischungen und für Stoffe, die nur in Spuren vorliegen ($w_i \rightarrow 0$) äquivalent zu (3.8). Die Annahme einer starken Verdünnung in einer Überschuß-Komponente ist z.B. gut erfüllt in Flammen mit dem Oxidationsmittel Luft, wo dann Stickstoff in großem Überschuß vorhanden ist.

3.3 Die Beschreibung einer laminaren flachen Vormischflammenfront

Zur vollständigen Beschreibung einer laminaren flachen Vormischflammenfront (Warnatz 1978) müssen als Funktion von z die Temperatur T , der Druck p , die Geschwindigkeit v und die partiellen Dichten ρ_i ($i = 1, \dots, N$ für N Stoffe) bzw. die Gesamtdichte ρ und die $N-1$ linear unabhängigen Massenbrüche w_1, \dots, w_{N-1} bekannt sein ($w_N = 1 - w_1 - \dots - w_{N-1}$). Unter Verwendung der oben angegebenen Erhaltungsgleichungen lassen sich diese Größen berechnen.

Der Druck wird als konstant angenommen (siehe Kapitel 3.1) und gleicht damit dem vorgegebenen Außendruck. Die Dichte ρ erhält man bei bekannten Werten von Temperatur, Druck und Zusammensetzung aus dem idealen Gasgesetz (1.4).

Die Geschwindigkeit v erhält man aus der allgemeinen Kontinuitätsgleichung (3.2). Da Stationarität (d.h. keine zeitliche Abhängigkeit) vorausgesetzt wurde, vereinfacht sich Gleichung (3.2) zu

$$\partial(\rho v)/\partial z = 0 \quad \text{bzw.} \quad \rho v = \text{const.} \quad (3.10)$$

Mit Hilfe des vorgegebenen Massenflusses $(\rho v)_u$ des unverbrannten Gases läßt sich dann v an jedem Punkt in der Flamme berechnen.

Die Berechnung der Massenbrüche w_i ($i = 1, \dots, N-1$) erfolgt schließlich durch Lösen der Teilchenerhaltungsgleichungen. Thermodiffusionsprozesse, die nur für Stoffe mit sehr kleiner molarer Masse (in der Praxis H, H₂ und das kaum auftretende Edelgas He) einen merklichen Beitrag darstellen, sollen hier vernachlässigt werden. Dann ergibt sich durch Einsetzen des Diffusionsflusses j_i (3.9) in die Massenerhaltung (3.5):

$$\rho \frac{\partial w_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{i,M} \rho \frac{\partial w_i}{\partial z} \right) - \rho v \frac{\partial w_i}{\partial z} + r_i \quad (3.11)$$

Die Temperatur läßt sich mittels der Energieerhaltungsgleichung bestimmen. Durch Einsetzen des Wärmeflusses j_q (3.7) und unter Berücksichtigung von $c_p dT = dh_j$; $c_p = \sum_j w_j c_{p,j}$ (spezifische Wärmekapazität der Mischung (in J/(kg·K))) erhält man

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \left(\rho v c_p + \sum_j j_j c_{p,j} \right) \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_j h_j r_j \quad (3.12)$$

Damit sind genügend Bestimmungsgleichungen zur Lösung des Problems gegeben. Sie bilden (nach Ausdifferenzieren) ein partielles Differentialgleichungssystem der Form

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = A \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} + B \frac{\partial Y}{\partial z} + C$$

Die numerische Lösung dieses Differentialgleichungssystems soll in Kapitel 8 beschrieben werden. Insbesondere werden dabei die Konsequenzen, die sich aus der Form des Quellterms C (d.h. in diesem Fall die Reaktionsgeschwindigkeiten r_i) für das Lösungsverfahren ergeben, diskutiert werden.

Die in (3.11) und (3.12) vorkommenden Terme sollen nun näher beschrieben werden. Die Terme der Form $\partial/\partial t$ bezeichnen die jeweilige zeitliche Änderung der verschiedenen Größen am Ort z , die zweiten Ableitungen beschreiben den Transport (Diffusion, Wärmeleitung), die ersten Ableitungen beschreiben die Strömung (in (3.12) ist $\sum_j c_{p,j}$ noch ein Korrekturglied, das Transport von Wärme durch Diffusion von Teilchen beschreibt) und die ableitungsfreien Terme beschreiben die lokale Änderung durch chemische Reaktion (siehe Kapitel 7). Der Einfluß der verschiedenen Terme läßt sich am besten erkennen, wenn man vereinfachte Systeme betrachtet, bei denen man einzelne Prozesse vernachlässigen kann.

Betrachtet man ein ruhendes, chemisch nicht reagierendes (inertes) Gemisch, so verschwinden sowohl die Strömungs- als auch die Quellterme. Nimmt man an, daß λ und $D_{i,M}\rho$ nicht vom Ort z abhängen, so erhält man die vereinfachten Gleichungen:

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = D_{i,M} \frac{\partial^2 w_i}{\partial z^2} \quad ; \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (3.13)$$

(2. Ficksches Gesetz)

(2. Fouriersches Gesetz)

Beide Gesetze beschreiben das Auseinanderlaufen von Profilen durch diffusive Prozesse, wobei die zeitliche Änderung proportional zur Krümmung (= 2. Ableitung) der Profile ist und letztlich zu einer Gleichverteilung führt. Gleichungen der Form (3.13) lassen sich leicht analytisch lösen (Braun 1988). Eine spezielle Lösung der Diffusionsgleichung, die das Auseinanderlaufen der Profile verdeutlicht, ist in Abb. 3.2 dargestellt und gegeben durch:

$$w_i(z, t) = w_i^0 \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} \quad (3.14)$$

Man erkennt, daß z.B. ein Teilchenhaufen, der sich anfangs zur Zeit $t = 0$ an der Stelle $z = 0$ befindet, sich langsam über den ganzen Raum verteilt. Die Profile sind in diesem Beispiel zu jeder Zeit durch Gauß-Profile mit dem mittleren Fehlerquadrat $2 Dt$ gegeben.

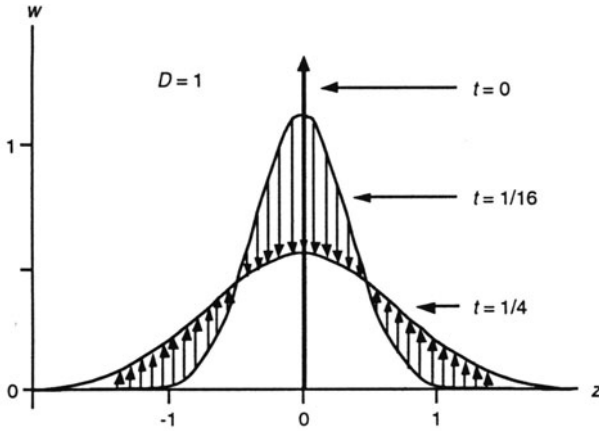


Abb. 3.2. Typischer Verlauf eines Diffusionsprozesses.

Betrachtet man nun als zweites Beispiel ein Gemisch, in dem keine chemische Reaktion und keine Transportvorgänge stattfinden, so erhält man aus (3.11) oder (3.12)

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = -v \frac{\partial Y}{\partial z} \quad (Y = w_i, T) \quad (3.15)$$

Diese Gleichung beschreibt Konvektion mit einer Geschwindigkeit v . Die zeitliche Änderung ist jeweils proportional zur Steigung (= 1. Ableitung) des betrachteten Profils. Auch diese Gleichung läßt sich exakt lösen (John 1981), wobei die Lösung gegeben ist durch $Y(z, t) = Y(z-vt, 0)$. Das heißt, während der Zeit t findet eine Verschiebung des Profils um den Weg vt statt. Die Form des Profils ändert sich hierbei nicht (siehe Abb. 3.3).

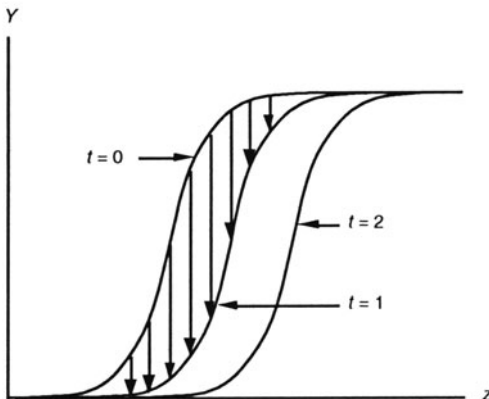


Abb. 3.3. Schematische Darstellung eines Konvektionsprozesses

Der dritte vereinfachte Fall ergibt sich schließlich, wenn man ein ruhendes Gemisch betrachtet und Transportvorgänge ausschließt. Man erhält:

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = \frac{r_i}{\rho} \quad ; \quad \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\sum h_j r_j}{\rho c_p} \quad (3.16)$$

Diese *Geschwindigkeitsgesetze* der Reaktionskinetik beschreiben den Stoffumsatz bei chemischen Reaktion und die damit verbundene sogenannte *Wärmetönung*. Es handelt es sich um gewöhnliche Differentialgleichungssysteme, zu deren Behandlung die genaue Form von r_i bekannt sein muß. Darauf wird in Kapitel 8 eingegangen werden.

Die oben dargestellten Erhaltungsgleichungen ermöglichen unter Verwendung der notwendigen Daten (Transportkoeffizienten, chemische Reaktionsdaten, thermodynamische Daten) eine vollständige Berechnung der Temperatur und der Konzentrationsprofile in laminaren flachen Flammen in Abhängigkeit vom Abstand z zum Brenner (siehe oben). Solche berechneten Profile lassen sich mit experimentellen Ergebnissen (wie sie in Kapitel 2 beschrieben worden sind) vergleichen. Ein typisches Beispiel für eine Ethin (C_2H_2)-Sauerstoff-Flamme bei Unterdruck ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

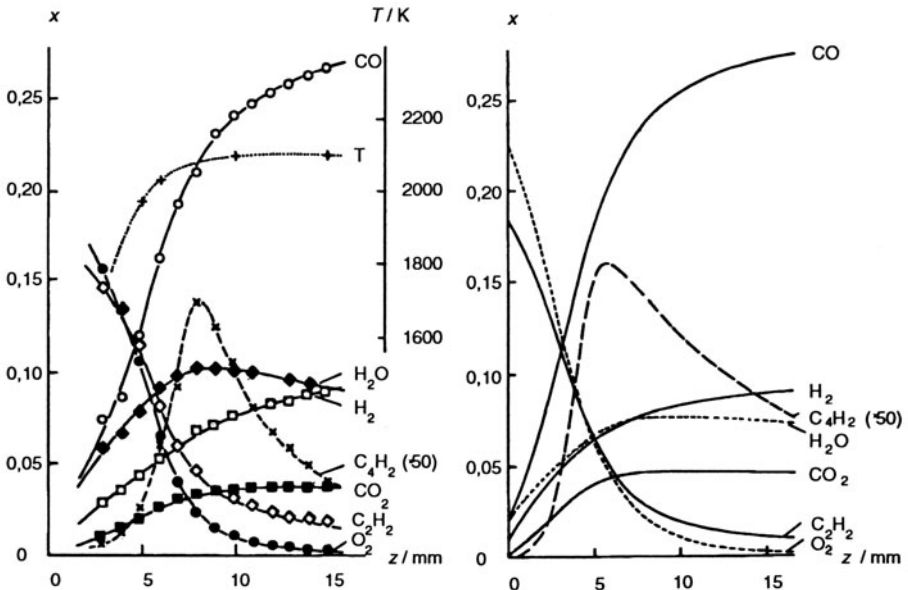
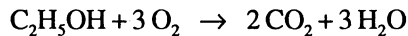


Abb. 3.4. Profile der Temperatur und der Molenbrüche von stabilen Spezies in einer flachen Ethin (Acetylen)-Sauerstoff-Flamme (verdünnt mit Argon) bei Unterdruck. Links: experimentelle Ergebnisse (siehe Kapitel 2); rechts: berechnete Profile (siehe Kapitel 8); dabei wurde auf die Lösung der Enthalpie-Erhaltung verzichtet und der experimentelle Temperaturverlauf in den Rechnungen benutzt

3.4 Übungsaufgaben

Aufgabe 3.1: Bestimmen Sie die Lage der Flammenfront eines in Luft brennenden Ethanol-Tropfens mit einem konstanten Durchmesser von $30\ \mu\text{m}$. Gehen Sie dabei von folgenden Annahmen aus: Die Reaktion laufe unendlich schnell ab, d.h. die Flammenfront sei unendlich dünn und befinde sich an der Stelle stöchiometrischen Verhältnisses von Brennstoff- und Sauerstoff-Massenstrom. Die Reaktion läuft nach folgender Formel ab:



Der Diffusionskoeffizient und die Dichte seien konstant und für alle Stoffe gleich. An der Tropfenoberfläche sei der Massenanteil von Ethanol $w_E = 0.988$.

Aufgabe 3.2: Berechnen Sie die Geschwindigkeit des heißen Abgases einer adiabatisch (d.h. ohne Wärmeverluste) brennenden flachen Vormischflamme, deren Frischgasgeschwindigkeit $35\ \text{cm/s}$ beträgt. Die Frischgastemperatur sei 25°C , die Abgastemperatur betrage 1700°C .

4 Thermodynamik von Verbrennungsvorgängen

Die Thermodynamik erlaubt die Berechnung von Stoffeigenschaften, wie spezifischen Wärmekapazitäten c_p oder spezifischen Enthalpien h , die in den Erhaltungsgleichungen auftreten. Weiterhin lassen sich mittels der Thermodynamik Gleichgewichtstemperatur und Gleichgewichtszusammensetzung des Abgases hinter einer Verbrennungsfront ermitteln.

Die Thermodynamik ist eine in sich geschlossene Theorie, die allein auf der Annahme von drei Hauptsätzen beruht (siehe Lehrbücher der Thermodynamik). Die *Hauptsätze der Thermodynamik* sind Erfahrungssätze, d.h. sie sind durch experimentelle Untersuchungen belegt, können aber nicht bewiesen werden. Da diese Hauptsätze von sehr grundlegender Natur sind (siehe weiter unten), stellen die aus ihnen abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten fundamentale Zusammenhänge dar, die auch bei einer Weiterentwicklung des Verständnisses des molekularen Aufbaus der Materie ihre Gültigkeit behalten.

4.1 Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik

Der 1. Hauptsatz beruht auf dem *Jouleschen Versuch*, bei dem einem thermisch isolierten System Arbeit zugeführt wird. Aus der Temperaturerhöhung im System läßt sich die Wärmemenge berechnen, die der zugeführten mechanischen Arbeit äquivalent ist.

Die allgemeine Formulierung des *1. Hauptsatzes der Thermodynamik* geht auf *Hermann v. Helmholtz* zurück. Sie besagt, daß die Summe aller Energieformen in einem abgeschlossenen System konstant ist. Die Änderung der inneren Energie dU eines Systems ist demnach gegeben als die Summe der zugeführten Wärme δQ und der am System verrichteten Arbeit δW .

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (4.1)$$

Hierbei benutzt man die Vorzeichenkonvention, daß dem System zugeführte Energie positive, dem System entzogene Energie negative Werte besitzt. Von besonderer

Bedeutung sind die zwei verschiedenen Symbole d und δ für infinitesimale Änderungen in (4.1). Das Symbol d beschreibt eine differentielle Änderung einer *Zustandsfunktion* Z , deren Wert nur vom Zustand des betrachteten Systems, jedoch nicht von der Art, wie er erreicht wurde, abhängt (d.h. von dem Weg, auf dem die Zustandsänderung stattfindet). Diese Eigenschaft läßt sich einfach formulieren durch die Bedingung, daß das zyklische Integral der Zustandsänderung identisch 0 ist:

$$\oint dZ = 0 \quad (4.2)$$

Arbeit kann einem System in vielfältiger Weise zugeführt werden. Beispiele sind

- *Elektrische Arbeit*, z.B. die bei einer Ladungsänderung dq in einem elektrischen Potential e verrichtete Arbeit $e dq$
- *Oberflächenarbeit*, d.h. die bei einer Oberflächenänderung dO gegen die Oberflächenspannung σ verrichtete Arbeit σdO
- *Hubarbeit* im Schwerfeld, d.h. die bei einer Anhebung einer Masse m um die Höhe dx verrichtete Arbeit $mg dx$ (mit $g = \text{Erdbeschleunigung}$)
- *Volumenarbeit*, d.h. Arbeit $-p dV$, die verrichtet werden muß, um das Volumen eines Gases bei konstantem Druck p um dV zu ändern.

Für die Behandlung der thermodynamischen Daten wird im folgenden außer der Volumenarbeit keine dieser Arbeitsformen benötigt. Der 1. Hauptsatz lautet demnach:

$$dU = \delta Q - p dV \quad (4.3)$$

$$dU = \delta Q \quad \text{für } V = \text{const.} \quad (4.4)$$

Die Änderung der inneren Energie U entspricht demnach bei konstantem Volumen der zugeführten Wärmemenge.

Chemische Prozesse werden oft bei konstantem Druck durchgeführt. Aus diesem Grund definiert man eine neue Zustandsfunktion, die *Enthalpie* H .

$$H = U + pV \quad (4.5)$$

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (4.6)$$

Einsetzen von (4.3) ergibt:

$$\delta H = \delta Q + V dp \quad (4.7)$$

$$dH = \delta Q \quad \text{für } p = \text{const.} \quad (4.8)$$

4.2 Standard-Bildungsenthalpien

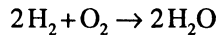
Enthalpie-Änderungen lassen sich nach Gl. (4.8) mit Kalorimetern (z. B. *Verbrennungsbombe*) messen. Hierbei wird eine chemische Substanz zusammen mit Sauerstoff unter hohem Druck in einem Autoklaven verbrannt. Die Verbrennungsbombe befindet sich in einem Wasserbad, das gegen die Umgebung thermisch isoliert ist. Aus

der Erwärmung des Wassers während der Reaktion läßt sich der Energieumsatz bei der Verbrennung bestimmen. Meßbar sind nur Energieänderungen.

Eine chemische Reaktion ist in ihrer allgemeinsten Form gegeben (bei reversibler Durchführung) durch den Ausdruck.

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_n A_n = 0 \qquad \sum v_i A_i = 0 \qquad (4.9)$$

wobei A_i Stoffsymbole und v_i die *stöchiometrischen Koeffizienten* bezeichnen sollen ($v_i > 0$ für Produkte, $v_i < 0$ für Edukte). Für die Verbrennung von Knallgas



ergibt sich z.B.:

$$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 - 2 \text{H}_2\text{O} = 0$$

mit

$$A_1 = \text{H}_2, A_2 = \text{O}_2, A_3 = \text{H}_2\text{O}, v_1 = -2, v_2 = -1, v_3 = +2$$

Die Änderung der inneren Energie oder Enthalpie bei einer chemischen Reaktion ist dann gegeben durch die Summe der inneren Energien oder Enthalpien der beteiligten Stoffe, multipliziert mit den entsprechenden stöchiometrischen Koeffizienten:

$$\Delta_R H = \sum n_i \Delta H_i \qquad (4.10)$$

$$\Delta_R U = \sum n_i \Delta U_i \qquad (4.11)$$

Absolutwerte für innere Energien oder für Enthalpien lassen sich auf diese Weise nicht bestimmen. Aus diesem Grund legt man für alle chemischen Elemente willkürlich einen Bezugszustand fest. Man vereinbart dabei: Reine Elemente in ihrem stabilsten Zustand bei $T = 298,15 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ atm}$ (*Standardzustand*) haben die Enthalpie Null.

Es ist für jedes chemische Element eine Festlegung notwendig, da Elemente nicht durch chemische Reaktionen ineinander umwandelbar sind. Unter Verwendung dieser Bezugszustände können nun auf die im folgenden geschilderte Weise auch absolute Enthalpien eingeführt werden.

Man vereinbart dabei: Die *Standardbildungsenthalpie* $\Delta \bar{H}_{f,298}^\circ$ eines Stoffes ist die Reaktionsenthalpie $\Delta_R \bar{H}_{f,298}^\circ$ seiner Bildungsreaktion aus den reinen Elementen bei der Temperatur $T = 298,15 \text{ K}$ und dem Druck $p = 1 \text{ atm}$.

Beispiel: $1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}(\text{g}) \qquad \Delta_R \bar{H}_{f,298}^\circ = 249,2 \text{ kJ/mol}$

Aus der Definition der Standardbildungsenthalpie ergibt sich in diesem Falle dann $\Delta \bar{H}_{f,298}^\circ(\text{O}, \text{g}) = 249,2 \text{ kJ/mol}$. Der Querstrich bezeichnet üblicherweise molare Größen, d.h. in diesem Fall die Enthalpie eines Mols Sauerstoffatome (siehe nächster Abschnitt).

Oft können die interessierenden Reaktionen (Herstellung eines Stoffes aus den Elementen) nicht ablaufen. Da die Enthalpie eine Zustandsfunktion ist, kann man sie jedoch indirekt bestimmen. Diese Methode geht auf *Hess* (1840) zurück und soll am Beispiel der Standardbildungsenthalpie von Ethen (C_2H_4) erklärt werden. Ethen läßt sich nicht direkt aus seinen Elementen (Kohlenstoff und Wasserstoff darstellen. Die

Reaktionsenthalpien bei der Verbrennung von Graphit, Wasserstoff und Ethen lassen sich jedoch einfach bestimmen. Addiert man die drei Reaktionsgleichungen und die zugehörigen Reaktionsenthalpien, so erhält man die Standardbildungsenthalpie für das Ethen (Äthylen) $\Delta \bar{H}^{\circ}_{f,298}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 52,1 \text{ kJ/mol}$.

Nr.	Reaktion	$\bar{H}^{\circ}_{298} \text{ (kJ/mol)}$
(1)	$2 \text{ C(Graphit)} + 2 \text{ O}_2(\text{g}) = 2 \text{ CO}_2(\text{g})$	-787,4
(2)	$2 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{ O}_2(\text{g}) = 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$	-571,5
(3)	$2 \text{ CO}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{ C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3 \text{ O}_2(\text{g})$	+1411,0
<hr/>		
(1)+(2)+(3)	$2 \text{ C(Graphit)} + 2 \text{ H}_2(\text{g}) = \text{ C}_2\text{H}_4(\text{g})$	+52,1

Die in Klammern stehenden Symbole geben dabei den Aggregatzustand der Elemente bei Normalbedingungen an, wobei g für gasförmig und l für flüssig stehen (die Enthalpien z.B. dieser beiden Aggregatzustände unterscheiden sich um die Verdampfungsenthalpie). Beispiele für die Standard-Bildungsenthalpien einiger Stoffe sind in Tab. 4.1 wiedergegeben.

4.3 Wärmekapazitäten

Wird einem System Wärme zugeführt, so ändert sich seine Temperatur. Die *Wärmekapazität* C eines Systems beschreibt die Temperaturänderung dT , die stattfindet, wenn dem System die Wärmemenge δQ zugeführt wird.

$$C = \delta Q/dT \quad (4.12)$$

Die Wärmekapazität hängt davon ab, unter welchen Bedingungen die Wärme dem System zugeführt wird. Befindet sich z.B. ein gasförmiges System unter konstantem Druck, so wird die zugeführte Wärmemenge außer zur Erhöhung der Temperatur auch zur Verrichtung von Volumenarbeit (Expansion des Systems) verwendet. Aus diesem Grund ist die Wärmekapazität größer als bei Systemen mit konstantem Volumen.

Damit ergibt sich dann aus den Formulierungen (4.4) und (4.8) des 1. Hauptsatzes für konstantes Volumen bzw. für konstanten Druck:

$$V = \text{const:} \quad dU = \delta Q = C_v dT \quad (4.13)$$

$$p = \text{const:} \quad dH = \delta Q = C_p dT \quad (4.14)$$

Experimentell lassen sich C_v und C_p bestimmen, indem man einem System eine kleine definierte Wärmemenge (z.B. Erwärmung durch einen Heizdraht) zuführt und die Temperaturänderung mißt. Außerdem lassen sich C_v und C_p mit Hilfe der statistischen Thermodynamik theoretisch berechnen (siehe Lehrbücher der statistischen Thermodynamik).

Tab. 4.1. Standard-Bildungsenthalpien und Standard-Entropien (siehe weiter unten) einiger häufig vorkommender Stoffe (Stull u. Prophet 1971, Kee et al. 1987, Burcat 1984):

Stoff	$\Delta \bar{H}_{f,298}^{\circ}$ (kJ/mol)	\bar{S}_{298}° (J/mol K)
O ₂ (g)	0	205,04
O(g)	249,2	160,95
O ₃ (g)	142,4	238,8
H ₂ (g)	0	130,57
H(g)	218,00	114,60
H ₂ O(g)	-241,81	188,72
H ₂ O(l)	-285,83	69,95
OH(g)	39,3	183,6
Cl ₂ (g)	0	222,97
Cl(g)	121,29	165,08
HCl(g)	-92,31	186,97
N ₂ (g)	0	191,50
N(g)	472,68	153,19
NO(g)	90,29	210,66
NO ₂ (g)	33,1	239,91
C(s,Graphit)	0	5,74
C(s,Diamant)	1,895	2,38
C(g)	716,6	157,99
CO(g)	-110,53	197,56
CO ₂ (g)	-393,5	213,68
CH ₄ (g)	-74,85	186,10
C ₂ H ₆ (g)	-84,68	229,49
C ₂ H ₄ (g)	52,10	219,45
C ₂ H ₂ (g)	226,73	200,83
C ₃ H ₈ (g)	-103,85	269,91
C ₆ H ₆ (g)	82,93	269,20
CH ₃ OH(g)	-200,66	239,70
C ₂ H ₅ OH(g)	-235,31	282,00

Aus (4.13) und (4.14) lassen sich die Temperaturabhängigkeit von U und H ableiten. Durch Integration erhält man:

$$V = \text{const.}: \quad U_T = U_{298} + \int_{298\text{K}}^T C_V dT' \quad (4.15)$$

$$p = \text{const.}: \quad H_T = H_{298} + \int_{298\text{K}}^T C_p dT' \quad (4.16)$$

Die Größen U , H und C hängen von der Stoffmenge ab (sie sind extensive Größen). Oft ist es vorteilhafter, mit stoffmengenunabhängigen Größen zu rechnen. Aus diesem Grund definiert man molare und spezifische Größen. *Molare Größen* beschrei-

ben innere Energie, Enthalpie, Wärmekapazität usw. pro Mol Stoffmenge. Sie sollen im folgenden durch einen Querstrich gekennzeichnet werden:

$$\bar{C} = C/n; \quad \bar{U} = U/n; \quad \bar{H} = H/n \quad \text{usw.}$$

Spezifische Größen beschreiben innere Energie, Enthalpie, Wärmekapazität usw. pro Einheitsmasse (1kg). Sie sollen im folgenden durch kleine Buchstaben gekennzeichnet werden (m = Gesamtmasse des Systems):

$$c = C/m; \quad u = U/m; \quad h = H/m \quad \text{usw.}$$

4.4 Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Zahlreiche physikalisch-chemische Prozesse verletzen nicht den 1. Hauptsatz der Thermodynamik, finden aber trotzdem in der Natur nie statt. Zwei Körper unterschiedlicher Temperatur werden, sobald zwischen ihnen ein Energieaustausch ermöglicht wird, eine gemeinsame Temperatur erreichen. Der umgekehrte Prozeß ist nicht möglich (man wird nie beobachten, daß sich ein Körper erwärmt, während sich der andere abkühlt). Aus dieser Beobachtung resultiert der 2. *Hauptsatz der Thermodynamik*:

Ein Prozeß, der einzig und allein Wärme einem kalten Körper entzieht und diese an einen warmen Körper abgibt, ist unmöglich.

Eine andere (äquivalente) Form des 2. Hauptsatzes besagt, daß zwar Arbeit vollständig in Wärme, Wärme aber nicht vollständig in Arbeit umgewandelt werden kann. Der 2. Hauptsatz enthält somit Information über die Richtung thermodynamischer Prozesse.

Thermodynamische Prozesse, bei denen ein System ohne Änderungen in der Umgebung in seinen Anfangszustand zurückkehren kann, bezeichnet man als *reversibel*. Für solche Prozesse ist es notwendig und hinreichend, daß sich das System in lokalem Gleichgewicht befindet (Beispiele sind Verdampfung und Kondensation). Bei irreversiblen Prozessen ist eine Rückkehr in den Ausgangszustand nur möglich, wenn sich die Umgebung des Systems ändert (z.B. Verbrennungsprozesse).

Während die einem System zugeführte Wärmemenge vom Weg abhängt und damit keine Zustandsfunktion ist, existiert eine extensive Zustandsfunktion, die Entropie S , für die gilt:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev.}}}{T} \quad dS > \frac{\delta Q_{\text{irrev.}}}{T} \quad (4.17)$$

Dabei bezeichnen der Index *rev* einen *reversiblen* und *irrev* einen *irreversiblen* Prozesse. Dieser Zusammenhang ist eine weitere äquivalente Formulierung des 2.

Hauptsatzes der Thermodynamik. Es gilt somit für abgeschlossene Systeme ($\delta Q = 0$):

$$(dS)_{\text{rev.}} = 0 \quad ; \quad (dS)_{\text{irrev.}} > 0 \quad (4.18)$$

Die Entropieänderung bei einem reversiblen thermodynamischen Prozeß erhält man durch Integration von (4.17):

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (4.19)$$

Der Begriff der Entropie läßt sich mittels der statistischen Theorie der Thermodynamik auch als ein Maß für die Unordnung eines Systems erklären. Auf diese Betrachtungsweise soll hier nicht eingegangen werden. Einzelheiten findet man in Lehrbüchern der statistischen Theorie der Wärme.

4.5 Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik

Der 2. Hauptsatz (Abschnitt 4.4) beschreibt die Entropieänderung bei thermodynamischen Prozessen. Es hat sich nun herausgestellt, daß Entropien (im Gegensatz zu den Enthalpien) einen durch die Natur festgelegten Nullpunkt haben.

Der 3. *Hauptsatz der Thermodynamik* legt diesen absoluten Nullpunktes der Entropie fest:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad \text{für ideale Kristalle reiner Stoffe} \quad (4.20)$$

Analog zu freier Energie und Enthalpie definiert man *Standard-Entropien* S° als Entropien beim Standarddruck. *Reaktionsentropien* $\Delta_R S$ sind (analog zu Reaktionsenthalpien usw.) festgelegt als

$$\Delta_R S = \sum_i \nu_i S_i \quad (4.21)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Entropie ergibt sich aus (4.17) mit (4.13) und (4.14):

$$dS = \frac{C_V}{T} dT \quad \text{bzw.} \quad S_T = S_{298K} + \int_{298K}^T \frac{C_V}{T'} dT' \quad (\text{rev., } V = \text{const.}) \quad (4.22)$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT \quad \text{bzw.} \quad S_T = S_{298K} + \int_{298K}^T \frac{C_V}{T'} dT' \quad (\text{rev., } V = \text{const.}) \quad (4.23)$$

Tabellenwerte von \bar{S}_{298}^0 sind in Tabelle 4.1 aufgeführt, so daß die Berechnung von Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropien für einfache Beispiele möglich wird.

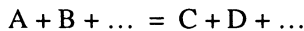
4.6 Gleichgewichtskriterien und Thermodynamische Funktionen

Ersetzt man im 1. Hauptsatz (4.3) die zugeführte Wärmemenge durch den Ausdruck für die Entropie (4.17), so erhält man die Ungleichung

$$dU + p dV - T dS \leq 0 \quad (4.24)$$

wobei das Gleichheitszeichen für reversible, das Kleiner-Zeichen für irreversible Prozesse gilt.

Ein typischer reversibler Prozeß ist die Einstellung eines chemischen Gleichgewichts, z. B.:



Zugabe z. B. einer differentiell kleinen Menge von A verschiebt das Gleichgewicht nach rechts, Wegnahme einer differentiell kleinen Menge von A verschiebt das Gleichgewicht nach links (*le Chatelier*: Prinzip des kleinsten Zwanges). Man erhält demnach als Gleichgewichtsbedingung

$$dU + p dV - T dS = 0 \quad (4.25)$$

bzw.

$$(dU)_{V,S} = 0 \quad (4.26)$$

Diese Gleichgewichtsbedingung ist aber wegen der ungünstig festgelegten Nebenbedingungen $V = \text{const.}$ und $S = \text{const.}$ für praktische Anwendungen kaum zu gebrauchen, da die Entropie für die Praxis (nicht direkt meß- und regelbar) eine unhandliche Größe ist.

Zur Formulierung praktikabler Gleichgewichtsbedingungen muß man daher, wie schon bei der Einführung der Enthalpie (siehe Abschnitt 4.1), geeignete neue thermodynamische Funktionen einführen, die zu praxisgerechten Nebenbedingungen führen. Ersetzt man deshalb in (4.25) $T dS$ durch $T dS = d(TS) - S dT$, so erhält man nach Umformung für das Gleichgewicht die Bedingung

$$d(U - TS) + p dV + S dT = 0 \quad (4.27)$$

bzw. mit einer neuen Zustandsfunktion $F = U - TS$, die als *Freie Energie* bezeichnet wird

$$(dF)_{V,T} = 0 \quad (4.28)$$

Entsprechend ergibt sich durch weitere Umformung dieses Ausdrucks der Zusammenhang

$$d(U - TS + pV) - V dp + S dT = 0 \quad (4.29)$$

so daß man mit einer weiteren Zustandsfunktion (*Freie Enthalpie* oder *Gibbs - Energie*) $G = F + pV = H - TS$ im chemischen Gleichgewicht die wegen der handlichen Nebenbedingungen oft benutzte Formulierung angeben kann:

$$(dG)_{p,T} = 0 \quad (4.30)$$

4.7 Gleichgewicht in Gasmischungen; Chemisches Potential

Das *chemische Potential* eines Stoffes i in einem Gemisch ist definiert als die partielle Ableitung der Freien Enthalpie G nach der Stoffmenge n_i

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T,n_j} \quad (4.31)$$

Dabei bedeuten die Indizes, daß p , T und alle n_j , außer n_i konstant gehalten werden. Für einen reinen Stoff ist natürlich

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial n\bar{G}}{\partial n} \right)_{p,T} = \bar{G} \quad (4.32)$$

Es soll nun nach einem konkreten Ausdruck für das chemische Potential eines Stoffes i in einer Gasmischung gefragt werden. Dazu betrachtet man für $T = \text{const.}$ die Gibbs-Energie. Nach (4.29) gilt

$$(dG)_T = Vdp \quad (4.33)$$

Integration unter Zuhilfenahme des idealen Gasgesetzes führt dann zu dem Ergebnis

$$G(T, p) = G^0(T) + \int_{p^0}^p V dp' = G^0(T) + \int_{p^0}^p nRT \frac{dp'}{p'} = G^0(T) + nRT \cdot \ln \frac{p}{p^0} \quad (4.34)$$

Differentiation nach der Stoffmenge n ergibt :

$$\mu = \mu^0(T) + RT \cdot \ln(p/p^0) \quad (4.35)$$

Entsprechend ergibt sich (auf die Herleitung soll hier verzichtet werden) in einem idealen Gasgemisch:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \cdot \ln(p_i/p_i^0) \quad (4.36)$$

In Verallgemeinerung des *totalen Differentials* der Gibbs-Energie eines reinen Stoffes

$$dG = Vdp - SdT$$

gilt mit der Definition des chemischen Potentials in einer idealen Gas-Mischung

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.37)$$

Betrachtet man nun eine im vorliegenden Gemisch ablaufende chemische Reaktion $\sum \nu_i A_i = 0$ und führt die stoffunabhängige *Reaktionslaufzahl* ξ mittels des Zusammenhanges $dn_i = \nu_i d\xi$ ein (d. h. zum Beispiel: $d\xi = 1$ für 1 Mol Formelumsatz), so ergibt sich aus (4.37) bei festgehaltenen T und p im Gleichgewicht ($dG = 0$):

$$\sum \nu_i \mu_i = 0 \quad (4.38)$$

Betrachtet man nun insbesondere wieder ein reagierendes Gasgemisch im chemischen Gleichgewicht, so kann man (4.35) für die chemischen Potentiale in (4.38) einsetzen und erhält

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln \frac{p_i}{p^0} = 0 \quad (4.39)$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i \left(\frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} = 0. \quad (4.40)$$

Beachtet man, daß $\sum \nu_j \mu_j^0 = \sum \nu_i \bar{G}_i^0 = \Delta_R \bar{G}^0$ die molare Gibbs-Energie der betrachteten chemischen Reaktion ist und führt man als Abkürzung die *Gleichgewichtskonstante* K_p der betrachteten Reaktion

$$K_p = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} \quad (4.41)$$

ein, so ergibt sich die für die weitere Behandlung wichtige thermodynamische Beziehung

$$K_p = \exp(-\Delta_R \bar{G}^0 / RT) \quad (4.42)$$

Quantitative Aussagen über die Gleichgewichtszusammensetzung einer Gasmischung sind mit Hilfe von (4.41) nun möglich, (4.42) gibt dabei an, wie man die benötigten Gleichgewichtskonstanten aus thermodynamischen Daten bestimmen kann.

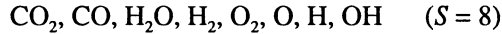
4.8 Bestimmung von Gleichgewichtszusammensetzungen in der Gasphase

In diesem Abschnitt soll die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung im Abgas eines Verbrennungsvorganges beschrieben werden. Zur Illustration wird ein repräsentatives Beispiel (eine stöchiometrische Äthylen-Sauerstoff-Verbrennung) behandelt.

Auswahl des betrachteten Stoffsystems: Zur Beschreibung einer Mischung im Gleichgewicht müssen zunächst die im System vorkommenden verschiedenen Stoffe bestimmt werden (S = Anzahl verschiedener Stoffe). Hierbei müssen alle für das Problem relevanten Spezies berücksichtigt werden. Bei Bedarf kann dieses Stoffsystem erweitert werden um auch z.B. Spezies, die nur in Spuren auftreten zu berücksichtigen.

Beispiel: Zur Beschreibung des Abgases bei der Verbrennung eines stöchiometrischen Gemisches von Äthylen mit Sauerstoff (im folgenden soll eine Temperatur von

2973 K im Abgas angenommen werden; zur Berechnung von adiabatischen Flammentemperaturen siehe Abschnitt 4.9) benötigt man, wenn Spurenstoffe nicht berücksichtigt werden sollen, die Stoffe



Kohlenwasserstoffe (z. B. der Brennstoff C_2H_4) sind im Abgas von stöchiometrischen Gemischen nicht wesentlich enthalten. In brennstoffreichen Gemischen müssen dann lediglich CH_4 (Methan) und C_2H_2 (Acetylen) berücksichtigt werden. Wird mit Luft verbrannt, muß man N_2 und gegebenenfalls Schadstoffe wie NO und HCN berücksichtigen.

Bestimmung der Komponenten des Stoffsystems: Jedes Gemisch aus S Stoffen besitzt eine Anzahl von kleinsten Bestandteilen (z. B. die beteiligten chemischen Elemente), die nicht weiter zerlegt werden sollen (*Komponenten*). Diese Komponenten sind Erhaltungsgrößen im System und können nicht durch chemische Reaktionen ineinander umgewandelt werden. Das System ist eindeutig bestimmt durch diese Komponenten. Die tatsächliche Gemischzusammensetzung ergibt sich dann dadurch, daß chemische Reaktionen das System in das Gleichgewicht führen.

Beispiel: Im $\text{C}_2\text{H}_4\text{-O}_2$ -System liegen insgesamt $K = 3$ verschiedene chemische Elemente, d.h. Komponenten, vor: C, H und O. Für das vorliegende Beispiel sollen jedoch als kohlenstoffhaltige Komponente CO , als sauerstoffhaltige O_2 und als wasserstoffhaltige H_2 verwendet werden. Diese Komponenten sind nun keine Erhaltungsgrößen mehr, da sie durch chemische Reaktionen verbraucht oder gebildet werden können.

Die Auswahl dieser Komponenten dient allein dazu, das System eindeutig zu bestimmen. Einziger Grund für die Wahl dieser Komponenten ist, daß die entsprechenden Molenbrüche bzw. Partialdrücke im Gegensatz zu den Werten für die Elemente eine direkte physikalische Bedeutung besitzen.

Es sei hier kurz angemerkt, daß bei der Wahl der Komponenten Vorsicht geboten ist. CO_2 kann z.B. nicht als Komponente sowohl für Kohlenstoff als auch für Sauerstoff verwendet werden, da deren Mengen dann nicht unabhängig voneinander variierbar sind.

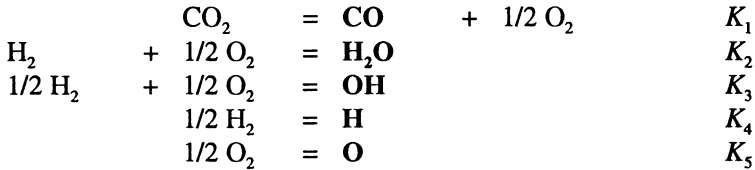
Bestimmung der unabhängigen Reaktionen: Die Stoffe im Reaktionssystem, die nicht als Komponenten des betrachteten Gemisches ausgewählt worden sind, können durch chemische Reaktionen verändert werden. Dazu müssen genau $R = S - K$ voneinander unabhängige chemische Gleichgewichtsbedingungen in der Form (4.38) spezifiziert werden:

$$\sum_{i=1}^S v_{ij} \mu_i = 0 \quad ; \quad j = 1, \dots, R \quad (4.43)$$

Sind weniger als R Reaktionen gegeben oder einzelne Reaktionen linear abhängig, so ist das System unterbestimmt. Sind mehr als R linear abhängige Reaktionen gegeben, ist es überbestimmt. Die Anzahl der linear unabhängigen Reaktionen im System

(4.43) muß also genau R sein. Diese Zahl kann als Rang der Matrix mit den Elementen v_{ij} bestimmt werden.

Beispiel: $R = S - K = 5$; das folgende Gleichungssystem ist linear unabhängig, da die fettgedruckten Stoffe jeweils in nur einer einzigen Gleichung vorkommen:



Aufstellen der Bestimmungsgleichungen: Bei vorgegebener Temperatur und Gesamtdruck wird das System beschrieben durch die S Partialdrücke p_i , für die S Bestimmungsgleichungen benötigt werden. Als erstes Bedingung verwendet man, daß der Gesamtdruck der Summe der Partialdrücke entspricht:

$$\sum_{i=1}^S p_i = p \quad (4.44)$$

Weiterhin ist die Elementzusammensetzung der K Elemente in der Mischung konstant. Damit sind auch die $K - 1$ Atomzahlverhältnisse $N_2/N_1, N_3/N_1, \dots, N_K/N_1$ konstant und gleich den Verhältnissen im vorgegebenen Ausgangsgemisch $c_{2/1}, c_{3/1}, \dots, c_{K/1}$:

$$N_i/N_1 = c_{i/1} ; \quad i = 2, \dots, K \quad (4.45)$$

Die Bedingungen (4.44) und (4.45) formen einen Satz von K linearen Gleichungen (siehe unten); für die restlichen R Bestimmungsgleichungen verwendet man die Gleichgewichtsbedingungen (4.43) in der Form

$$p_j = K_{p,j}^* \prod_{i=1}^K p_i^{v_{ij}} ; \quad j = K+1, \dots, S \quad (4.46)$$

wobei $K_{p,j}^*$ eine Gleichgewichtskonstante oder ihr Kehrwert ist. Die Bedingungen (4.46) sind im allgemeinen nicht-linear.

Beispiel: Für die Gleichungen (4.43-4.46) erhält man in diesem Fall die Ausdrücke:

$$N_{\text{H}}/N_{\text{CO}} = c_{\text{H/CO}}: 2 p_{\text{H}_2\text{O}} + 2 p_{\text{H}_2} + p_{\text{OH}} + p_{\text{H}} - c_{\text{H,CO}}(p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}}) = 0$$

$$N_{\text{O}}/N_{\text{CO}} = c_{\text{O/CO}}: 2 p_{\text{CO}_2} + 2 p_{\text{O}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{OH}} + p_{\text{O}} - c_{\text{O,CO}}(p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}}) = 0$$

$$\text{Gesamtdruck: } p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{OH}} + p_{\text{H}} + p_{\text{O}} - p_{\text{ges}} = 0$$

Gleichgewichtsbedingungen:

$$p_{\text{CO}_2} = K_1 p_{\text{CO}} \sqrt{p_{\text{O}_2}} \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = K_2 p_{\text{H}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}} \quad p_{\text{OH}} = K_3 \sqrt{p_{\text{O}_2} p_{\text{H}_2}}$$

$$p_{\text{H}} = K_4 \sqrt{p_{\text{H}_2}} \quad p_{\text{O}} = K_5 \sqrt{p_{\text{O}_2}}$$

Lösung des Gleichungssystems: Nichtlineare Gleichungssysteme löst man meistens mit einem Newton-Verfahren (siehe Lehrbücher der numerischen Mathematik). Für das vorliegende gemischte System von linearen und nichtlinearen Gleichungen ist jedoch ein anderes Verfahren recht einfach: Man startet mit Schätzwerten $p_1^{(0)}, \dots, p_K^{(0)}$ für die Komponenten. Die Partialdrücke $p_i^{(0)}, i = K+1, \dots, S$ der restlichen Spezies können dann aus den Gleichgewichtsgleichungen (4.46) berechnet werden und durch Differentiation nach der Kettenregel die Differentiale $dp_i, i = K+1, \dots, S$.

Die neue Lösung für die Komponenten läßt sich dann darstellen durch $p_1 = p_1^{(0)} + dp_1, \dots, p_K = p_K^{(0)} + dp_K$. Einsetzen der $p_i^{(0)} + dp_i$ in (4.44) und (4.45) liefert dann ein lineares Gleichungssystem zur Bestimmung der Korrekturen $dp_i, i = 1, \dots, K$, aus denen man dann die $p_i^{(1)} = p_i^{(0)} + dp_i$ berechnen kann. Die Methode wird fortgesetzt bis zur Konvergenz (fünf bis zehn Schritte, siehe Beispiel).

Beispiel: $T = 2700^\circ\text{C}; p = 1 \text{ bar}; c_{\text{H}_2\text{C}} = 2; c_{\text{O}_2\text{C}} = 3; K_1 = 3,367; K_2 = 23,0; K_3 = 1,07; K_4 = 0,154; K_5 = 0,110$. Man schätzt z. B. $p_{\text{CO}_2}^{(0)} = 0,472 \text{ bar}, p_{\text{O}_2}^{(0)} = p_{\text{H}_2}^{(0)} = 0,1 \text{ bar}$. Es folgt: $p_{\text{H}_2\text{O}}^{(0)} = 0,723 \text{ bar}; p_{\text{CO}}^{(0)} = 0,500 \text{ bar}; p_{\text{OH}}^{(0)} = 0,107 \text{ bar}; p_{\text{H}}^{(0)} = 0,0485 \text{ bar}$ und $p_{\text{O}}^{(0)} = 0,0346 \text{ bar}$. Die Korrekturen sind: $dp_{\text{H}_2} = -0,0547 \text{ bar}, dp_{\text{O}_2} = -0,0048 \text{ bar}$ und $dp_{\text{CO}_2} = -0,296$ und es ergibt sich: $p_{\text{H}_2}^{(1)} = 0,0453 \text{ bar}, p_{\text{O}_2}^{(1)} = 0,0952 \text{ bar}, p_{\text{CO}_2}^{(1)} = 0,204 \text{ bar}$. Die 5. Näherung ergibt: $p_{\text{H}_2}^{(5)} = 0,0440 \text{ bar}, p_{\text{O}_2}^{(5)} = 0,0960 \text{ bar}, p_{\text{CO}_2}^{(5)} = 0,209 \text{ bar}$. Es ist sehr rasche Konvergenz zu beobachten. Schon die 1. Näherung liegt nahe der Lösung, die praktisch der 5. Näherung entspricht. Auch eine sehr schlechte Schätzung der $p_i^{(0)}$ liefert schnell Ergebnisse.

4.9 Bestimmung adiabatischer Flammentemperaturen

In einem adiabatischen System ($\delta Q = 0$) folgt bei konstantem Druck aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik die Energieerhaltung in der einfachen Form $dH = 0$. Zusätzlich bleibt die Gesamtmasse konstant.

Aus diesem Grund besitzen unverbranntes Frischgas (Index u) und verbranntes Abgas (Index b) dieselbe spezifische Enthalpie. Die molaren Enthalpien von Frisch- und Abgas unterscheiden sich, da Massenhaltung, jedoch keine Teilchenerhaltung vorliegt (die Stoffmenge eines Stoffsystems ändert sich i.a. bei einer chemischen Reaktion); siehe auch Kapitel 3:

$$h^{(u)} = \sum_{j=1}^S w_j^{(u)} h_j^{(u)} = \sum_{j=1}^S w_j^{(b)} h_j^{(b)} = h^{(b)} \quad (4.47)$$

Bei konstantem Druck gilt

$$h_j^{(b)} = h_j^{(u)} + \int_{T_u}^{T_b} c_{p,j} dT. \quad (4.48)$$

Mit dieser Gleichung läßt sich die *adiabatische Flammentemperatur* T_b bestimmen, d.h. die Temperatur nach einer Verbrennung, bei der angenommen wird, daß alle bei

der chemischen Reaktion freigewordene Energie zum Aufheizen des Systems benutzt wird und damit Wärmeverluste an die Umgebung vernachlässigbar sind. Man kann T_b mittels einer Intervallschachtelung recht leicht bestimmen:

Zunächst berechnet man die Gleichgewichtszusammensetzungen und die Enthalpien $h^{(1)}$, $h^{(2)}$ bei zwei Temperaturen, die kleiner bzw. größer als die vermutete Flammentemperatur sind ($T_1 < T_b$ und $T_2 > T_b$). Danach wird die Zusammensetzung und die spezifische Enthalpie $h^{(m)}$ bei der mittleren Temperatur $T_m = (T_o - T_u)/2$ bestimmt. Liegt die spezifische Enthalpie $h^{(u)}$ zwischen $h^{(1)}$ und $h^{(m)}$, so setzt man $T_2 = T_m$. Anderenfalls setzt man $T_1 = T_m$. Diese Einschachtelung wird fortgesetzt, bis das Ergebnis genügend genau ist. Daß dieses recht simple Verfahren zum Ergebnis führt, liegt daran, daß die Enthalpie eine monoton steigende Funktion der Temperatur ist.

Beispiele für adiabatische Flammentemperaturen T_b und die entsprechenden Zusammensetzungen x_b für stöchiometrische Mischungen bei 1 bar und $T_u = 298$ K sind in Tabelle 4.2 angegeben (Literatur Gaydon/Wolfhard 1979).

Tab. 4.2. Adiabatische Flammentemperaturen und Gemischzusammensetzungen stöchiometrischer Mischungen

Gemisch	:	H ₂ /Luft	H ₂ /O ₂	CH ₄ /Luft	C ₂ H ₂ /Luft	C ₂ N ₂ /O ₂
T _b [K]	:	2380	3083	2222	2523	4850
H ₂ O	:	0,320	0,570	0,180	0,070	---
CO ₂	:	---	---	0,085	0,120	0,000
CO	:	---	---	0,009	0,040	0,660
O ₂	:	0,004	0,050	0,004	0,020	0,000
H ₂	:	0,017	0,160	0,004	0,000	---
OH	:	0,010	0,100	0,003	0,010	---
H	:	0,002	0,080	0,0004	0,000	---
O	:	0,0005	0,040	0,0002	0,000	0,008
NO	:	0,0005	---	0,002	0,010	0,0003
N ₂	:	0,650	---	0,709	0,730	0,320

4.10 Tabellierung thermodynamischer Daten

Thermodynamische Daten einer großen Zahl von Stoffen sind in Tabellenwerken als Funktion der Temperatur tabelliert (Stull u. Prophet 1971, Kee et al. 1987, Burcat 1984) In den *JANAF-Tables* (Stull u. Prophet 1971) findet man z.B. die Größen \bar{C}_p^0 , \bar{S}^0 , $-(\bar{F}^0 - \bar{H}_{298}^0)/T$, $\bar{H}^0 - \bar{H}_{298}^0$, $\Delta \bar{H}_f^0$, $\Delta \bar{F}_f^0$, $\log K_p$ für eine sehr große Anzahl verschiedener Stoffe. Wesentlich sind dabei die Werte von \bar{C}_p^0 , \bar{S}^0 und $\bar{H}^0 - \bar{H}_{298}^0$, wobei aus letzterem zusammen mit $\Delta \bar{H}_f^0$ \bar{H}^0 berechnet werden kann. Aus diesen Größen lassen sich alle anderen thermodynamischen Funktionen berechnen. Hilfreich ist auch der $\log K_p$ für die Bildung aus den reinen Elementen, aus dem sich die freie Enthalpie \bar{G}^0 ermitteln läßt, siehe (4.42).

Ein Beispiel für die in den JANAF-Tabellen enthaltenen Daten ist in Tabelle 4.3 zu finden. Zusätzlich ist in Abb. 4.1 die Abhängigkeit der Wärmekapazität von Wasserstoff von der Temperatur dargestellt. Bei sehr tiefen Temperaturen sind nur die

Translationsfreiheitsgrade des Wasserstoffmoleküls angeregt und die molekulare Wärmekapazität beträgt $3/2 R$. Bei höheren Temperaturen tragen zwei Rotationsfreiheitsgrade zur Wärmekapazität bei, was zu einem Wert von $5/2 R$ führt. Bei noch höheren Temperaturen werden schließlich auch die Schwingungsfreiheitsgrade des Moleküls angeregt und die molekulare Wärmekapazität nähert sich dem Wert $7/2 R$. Eine genaue Beschreibung dieser Prozesse und die theoretische Bestimmung von Wärmekapazitäten findet man in Lehrbüchern der statistischen Thermodynamik.

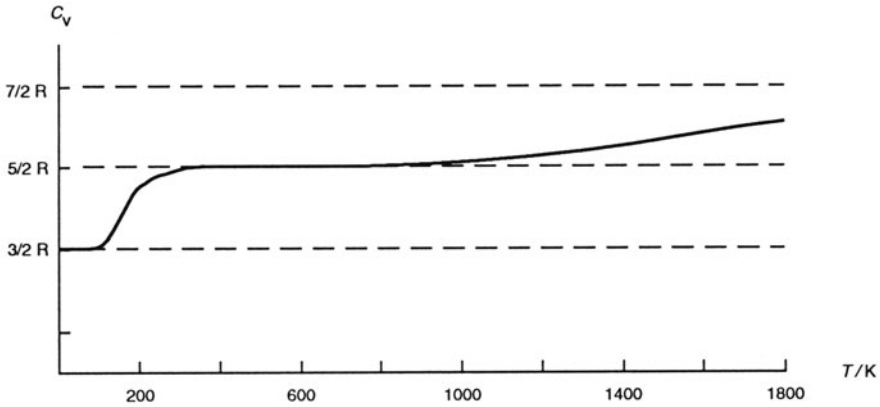


Abb. 4.1. Wärmekapazität von molekularem Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur

Die tabellierten Größen stammen zum kleineren Teil aus kalorimetrischen Messungen; der weitaus größte Teil ist aus spektroskopischen Daten und theoretischen Rechnungen abgeleitet, die für bessere Genauigkeit sorgen können. Trotz aller Bemühungen um diese Art von Tabellenwerten liegen befriedigende Daten erst für eine relativ kleine Zahl von Stoffen vor. Selbst für Stoffe wie CH_3 , C_2H_3 und C_2H , die in einfachen Verbrennungssystemen zu finden sind, herrscht noch Mangel an genauen Daten (Baulch et al. 1991).

Für Computer-Berechnungen werden die thermodynamischen Daten nicht in Tabellenform, sondern in Form von Polynomansätzen verwendet. Es hat sich dabei durchgesetzt, die molaren Wärmekapazitäten \bar{C}_p als Polynome 4. Grades darzustellen:

$$\bar{C}_p = \bar{C}_{p,0} + \bar{C}_{p,1} \cdot T + \bar{C}_{p,2} \cdot T^2 + \bar{C}_{p,3} \cdot T^3 + \bar{C}_{p,4} \cdot T^4 \quad (4.49)$$

Zusätzlich zu den fünf Koeffizienten benötigt man zwei Integrationskonstanten

$$\bar{H}_T = \bar{C}_{p,6} + \int \bar{C}_p dT; \quad \bar{S}_T = \bar{C}_{p,7} + \int \frac{\bar{C}_p}{T} dT \quad (4.50)$$

zur Berechnung von Enthalpien und Entropien. Um die Genauigkeit der Polynomansätze zu erhöhen, verwendet man üblicherweise verschiedene Datensätze für niedrige ($T < 1000 \text{ K}$) und hohe ($T > 1000 \text{ K}$) Temperaturen.

Tab. 4.3. Thermodynamische Daten des Stickstoffmonoxids (nach Stull u. Prophet 1971)

Nitric Oxide (NO)		Ideal Gas	$M = 30,008 \text{ g/mol}$	$\Delta \bar{H}_{f,298}^0 = 21,56 \text{ kcal/mol}$
T/K	$\bar{C}_p^0/\text{cal}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}$	$\bar{S}^0/\text{cal}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}$	$(\bar{H}^0 - \bar{H}_{298}^0)/\text{kcal}\cdot\text{mol}$	$\log K_p$
0	0,000	0,000	-2,197	-----
100	7,721	42,286	-1,451	-46,453
200	7,271	47,477	-0,705	-22,929
298	7,133	50,347	0,000	-15,171
300	7,132	50,392	0,013	-15,073
400	7,157	52,444	0,727	-11,142
500	7,287	54,053	1,448	-0,789
600	7,486	55,397	2,186	-7,210
700	7,695	55,397	2,186	-7,210
800	7,832	57,596	3,716	-5,243
900	7,988	58,328	4,507	-4,587
1000	8,123	59,377	5,313	-4,062
1100	8,238	60,157	6,131	-3,633
1200	8,336	60,878	6,960	-3,279
1300	8,419	61,540	7,790	-2,972
1400	8,491	62,175	8,644	-2,712
1500	8,552	62,763	9,496	-2,487
1600	8,605	63,317	10,354	-2,290
1700	8,651	63,840	11,217	-2,166
1800	8,692	64,335	12,084	-1,962
1900	8,727	64,806	12,955	-1,823
2000	8,759	65,255	13,829	-1,699
2100	8,788	65,683	14,706	-1,586
2200	8,813	66,092	15,587	-1,484
2300	8,837	66,484	16,469	-1,391
2400	8,858	66,861	17,354	-1,305
2500	8,877	67,223	18,241	-1,227
2600	8,895	67,571	19,129	-1,154
2700	8,912	67,908	20,020	-1,087
2800	8,927	68,232	20,911	-1,025
2900	8,941	68,545	21,805	-0,967
3000	8,955	68,849	22,700	-0,913
3500	9,012	70,234	27,192	-0,690
4000	9,058	71,440	31,710	-0,524
5000	9,132	73,470	40,807	-0,296

4.11 Übungsaufgaben

Aufgabe 3.1. (a) Bestimmen Sie für die Reaktion $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$ die Gleichgewichtskonstante K_p bei einer Temperatur von $T = 298 \text{ K}$. (b) Bestimmen Sie für die unter (a) genannte Reaktion die Gleichgewichtszusammensetzung (d.h. die Partialdrücke der einzelnen Spezies) bei einer Temperatur von 298 K und einem Druck von 1 bar . Das Atomzahlverhältnis Kohlenstoff zu Wasserstoff sei $c_{\text{C,H}} = 1/3$.

Aufgabe 3.2. Berechnen Sie die adiabatische Flammentemperatur bei der stöchiometrischen Verbrennung von gasförmigem C_3H_8 mit O_2 . Das Vorhandensein von Dissoziationsprodukten wie H , O , OH , ... soll dabei vernachlässigt werden, d. h. es sollen nur Wasser und CO_2 als Reaktionsprodukte betrachtet werden. ($T_u = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$, ideales Gas). Verwenden Sie hierzu

$$\bar{C}_p(\text{H}_2\text{O}) = \bar{C}_p(\text{CO}_2) = 71 \text{ J/mol} + (T - 298 \text{ K}) \cdot 0,080 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

5 Transportprozesse

Die molekularen Transportprozesse, d.h. Diffusion, Wärmeleitung und Viskosität, haben alle gemeinsam, daß bei ihnen durch die Bewegung der Moleküle im Gas gewisse physikalische Größen transportiert werden. Diffusion ist Transport von Masse bedingt durch Konzentrationsgradienten, Viskosität ist der Transport von Impuls bedingt durch Geschwindigkeitsgradienten, und Wärmeleitung ist Transport von Energie bedingt durch Temperaturgradienten. Zusätzlich zu diesen Prozessen treten auch andere Phänomene auf, wie Massentransport durch Temperaturgradienten (Thermodiffusion, *Soret*-Effekt) oder Energietransport durch Konzentrationsgradienten (*Dufour*-Effekt). Der Einfluß dieser Prozesse ist im allgemeinen aber sehr klein und wird bei Verbrennungsvorgängen oft vernachlässigt (eine detaillierte Darstellung der Transportprozesse findet man in Hirschfelder et al. 1964 oder Bird et al. 1960).

5.1 Einfache physikalische Deutung der Transportprozesse

Ein anschauliches Bild für die Transportprozesse erhält man, wenn man zwei nebeneinander liegende Gasschichten in einem System betrachtet (siehe Abb. 5.1). Liegt ein Gradient $\partial q / \partial z$ einer Eigenschaft q in z -Richtung vor, so besitzen die Moleküle an der Stelle z im Mittel die Eigenschaft q und an der Stelle $z + dz$ die Eigenschaft $q + (\partial q / \partial z) dz$. Die Moleküle oder Atome des Gases bewegen sich völlig ungeordnet (*molekulares Chaos*). Ihre statistische Geschwindigkeitsverteilung ist gegeben durch die *Maxwell-Boltzmann* Verteilung (siehe Lehrbücher der Physik oder Physikalischen Chemie). Durch die molekulare Bewegung gelangen einige der Teilchen von einer Gasschicht in die andere. Da die Gasschichten unterschiedliche mittlere Eigenschaften (Impuls, innere Energie, Dichte) besitzen, wird im Mittel unterschiedlich viel Impuls, Energie und Dichte in beiden Richtungen (Schicht 1 \rightarrow Schicht 2 bzw. Schicht 2 \rightarrow Schicht 1) übertragen. Es erfolgt ein molekularer Austausch (Fluß, Transport). Aus der kinetischen Gastheorie folgt, daß der Transport umso schneller erfolgt, je größer die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen ist und je größer die