

Theorie der Verbrennungsgeschwindigkeit in brennbaren Gemischen

Von KARL BECHERT

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Mainz
(Z. Naturforschg. **3a**, 584–590 [1948]; eingegangen am 13. September 1948)

Aus den Erhaltungssätzen für Masse und Impuls folgt, daß stationäre Flammenwanderung nur in zwei deutlich voneinander getrennten Geschwindigkeitsbereichen der Wandergeschwindigkeit möglich ist: Die Geschwindigkeit muß entweder kleiner sein als die obere Grenze, die in der Ungleichung (1) angegeben ist, oder größer als die untere Grenze der Ungleichung (2). Für die dazwischen liegenden Geschwindigkeiten gibt es nur instationäre Flammenwanderung. Die Arbeit behandelt stationäre Flammen mit Geschwindigkeiten im ersten Geschwindigkeitsgebiet, die sog. „Verbrennungen“. Für solche gibt der Energiesatz eine einfache Beziehung (5), mit der man z. B. beurteilen kann, ob ein Kraftstoffgemisch mit Luftüberschuß oder mit Brennstoffüberschuß brennt. Der hier referierte erste Teil der Arbeit behandelt Reaktionen, die als solche zwischen gleichen Molekülen schematisiert werden können; ein Beispiel ist die Ozonverbrennung. Durch Vernachlässigung der Diffusion läßt sich die Differentialgleichung für die Brennstoffteilchenzahl in Abhängigkeit von der Temperatur auf die Form (6) einer nicht-linearen gewöhnlichen Differentialgleichung erster Ordnung bringen, in der die gesuchte Flammengeschwindigkeit u_f als Parameter vorkommt, der wegen der Randbedingungen nur einen einzigen Wert haben kann. Es gelingt, durch ein einfaches Näherungsverfahren u_f in geschlossener analytischer Form als Funktion der Versuchsdaten hinzuschreiben [Gl. (7)]. Das Näherungsverfahren ist auch für andere Eigenwertprobleme brauchbar. Mit einer Methode, Dimensionsbetrachtungen allgemeiner auszunützen, als dies sonst üblich ist, kann man zeigen, daß die Diffusion, würde man sie in Rechnung setzen, die dimensionelle Abhängigkeit der Flammengeschwindigkeit von den Versuchsdaten nicht anders geben würde als Gl. (7). Der Vergleich mit den Messungen an der Ozonverbrennung fällt befriedigend aus, ebenso der Vergleich mit anderen Erfahrungsdaten. Die hier gegebene theoretische Behandlung kommt ohne die sonst ad hoc gemachte Annahme der Existenz einer „charakteristischen Zündtemperatur“ aus, also ohne eine Annahme, die von W. Jost als physikalisch unzulässig erwiesen ist und zu manchen Erfahrungstatsachen in Widerspruch steht. Zum erstenmal gelingt es, die Erfahrungstatsache der „Zündgrenzen“ theoretisch zu beschreiben, welche den Bereich von Gemischzusammensetzungen eingrenzen, in dem die Flamme wandern kann. Für die Flammendicke läßt sich eine einfache Näherungsformel angeben (12); auch hier würde die Diffusion nichts am Dimensionszusammenhang ändern. Bei den üblichen Verbrennungen liegt die Flammendicke in der Größenordnung von 10^{-2} cm.

Für das Verständnis vieler chemischer Vorgänge ist es von großer Bedeutung, eine Theorie der Wanderung der Umsetzungszone zu haben, welche reaktionsfähiges Gemisch (das „Unverbrannte“) vom abreagierten (vom „Verbrannten“) trennt. Bis heute gibt es dafür keine befriedigende Theorie¹. Nusselt hat eine Theorie der Flammengeschwindigkeit (Verbrennungsgeschwindigkeit) gegeben, welche mit dem physikalisch unzulässigen Begriff der „Zündtemperatur“ arbeitet, und außerdem annimmt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Zündtempera-

tur an temperaturunabhängig sei, während sie von da an sich in Wirklichkeit größenordnungsmäßig um etwa e^{10} ändert. Nach Nusselt müßte z. B. die Flammengeschwindigkeit beliebig groß werden, wenn das Unverbrannte die Zündtemperatur hat; nach den Messungen verhält sich aber die Flammengeschwindigkeit beim Überschreiten der nach Nusselt berechneten Zündtemperaturen durchaus regelmäßig. Lewis und v. Elbe² haben die Ozonverbrennung gemessen und für diese spezielle Verbrennung eine Theorie ausgearbeitet, welcher die vereinfachende Annahme zugrunde liegt, daß die Summe von chemischer

¹ Vgl. die kritische Darstellung bei Jost, Explosions- u. Verbrennungsvorgänge in Gasen. Springer, Berlin 1939, S. 104–119.

² B. Lewis u. G. v. Elbe, J. chem. Physics **2**, 283, 537 [1934].



und Wärmeenergie über die Brennzzone konstant ist. Die Theorie dieser beiden Autoren ist für die Ozonverbrennung schon so kompliziert, daß bisher nicht versucht worden ist, andere Verbrennungen nach diesem Schema zu behandeln. Die Flammgeschwindigkeiten müssen nach diesem Verfahren durch lange und mühsame numerische Rechnungen einzeln ermittelt werden. Eine Formel, aus der die Abhängigkeit der Flammgeschwindigkeit von den physikalischen Daten und den Voraussetzungen der Rechnung klar ersichtlich wäre, konnte nicht gegeben werden, nicht für die Ozonverbrennung, noch weniger für kompliziertere Verbrennungen. Das gleiche gilt für die Abhängigkeit der Temperaturverteilung in der Flamme von den physikalischen Daten.

Die vorliegende Notiz ist eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse des 1. Teiles einer ausführlichen Arbeit, die in der nächsten Zeit an anderer Stelle erscheinen wird³. Die Arbeit handelt, wie alle bisherigen Theorien, von der Flammenwanderung unter gleichbleibenden physikalischen Bedingungen (stationäre Flammenwanderung). Die Größen, welche sich auf den Zustand im Unverbrannten beziehen, werden wir mit dem Index l (links) bezeichnen, die Größen, die zum Zustand im Verbrannten gehören, mit dem Index r (rechts). Für die Rechnung wird die Flamme als ruhend angesehen, so daß das Unverbrannte mit der Flammgeschwindigkeit u_l auf die Flamme zuwandert. In der Arbeit wird gezeigt, daß aus den Erhaltungssätzen für Masse und Impuls mit Notwendigkeit folgt, daß stationäre Flammenwanderung nur in ganz bestimmten Geschwindigkeitsbereichen der Flammgeschwindigkeit u_l möglich ist. Wir bezeichnen die Temperatur mit T , das Molekulargewicht der Gasmischung mit M , die Strömungsgeschwindigkeit mit u (die Flammgeschwindigkeit wird dann u_l), die Schallgeschwindigkeit mit c , die spezif. Wärmen mit c_p , c_v , ihr Verhältnis $c_p/c_v = \gamma$; ferner sei: $T'' = T_r/T_l$, $M'' = M_r/M_l$. Dann gilt: stationäre Flammenwanderung ist nur möglich, wenn entweder

$$u_l^2 < \frac{c_l^2}{\gamma_l \left(\frac{2 T''}{M''} - 1 + 2 \sqrt{\frac{T''}{M''} \left(\frac{T''}{M''} - 1 \right)} \right)}; \quad (1)$$

das ist der Fall der gewöhnlichen Verbrennung.

³ Die Arbeit ist in allen wesentlichen Teilen seit August 1944 fertig.

Die Flammgeschwindigkeit muß kleiner sein als die durch (1) gegebene obere Grenze, die deutlich unterhalb der Geschwindigkeit $c_l/\sqrt{\gamma_l}$ liegt. Die Flammgeschwindigkeiten bei den gewöhnlich vorkommenden Verbrennungsvorgängen erfüllen die Bedingung (1) fast immer. Der andere, für stationäre Flammenwanderung mögliche Fall ist:

$$u_l^2 > \frac{c_l^2}{\gamma_l \left(\frac{2 T''}{M''} - 1 - 2 \sqrt{\frac{T''}{M''} \left(\frac{T''}{M''} - 1 \right)} \right)}; \quad (2)$$

das ist der Fall der Detonation. Die Flammgeschwindigkeit muß größer sein als die durch (2) gegebene untere Grenze, die deutlich oberhalb der Geschwindigkeit $c_l/\sqrt{\gamma_l}$ liegt.

Mit wachsendem T''/M'' wird das Gebiet immer breiter, in dem keine stationäre Flammenwanderung möglich ist. Dort kann es nur instationäre Wanderung geben, Schneller- oder Langsamerwerden der Flammgeschwindigkeit, Schwingungen.

Da T''/M'' meist deutlich > 1 ist, mindestens aber ≈ 3 , kann man die Ungleichungen (1), (2) noch einfacher schreiben.

Diese Beziehungen sind übrigens davon unabhängig, ob chemische Reaktion stattfindet oder nicht, sie setzen nur voraus, daß zu beiden Seiten der wandernden Störung die physikalischen Größen verschiedene Werte haben. Immer gibt es zwei voneinander deutlich getrennte Geschwindigkeitsgebiete, in denen allein stationäre Wanderung einer Störung möglich ist.

In der Arbeit wird begründet, daß man den Einfluß der Diffusion von Atomen, Radikalen (aktiven Teilchen) aus der Brennzzone und in die Brennzzone hinein dadurch in Rechnung setzen kann, daß man die Aktivierungsenergie E als Parameter behandelt, der aus einem Meßwert der Flammgeschwindigkeit berechnet werden kann. Man kann zeigen, daß der so bestimmte Wert von E einiges kleiner sein muß als die gemessene Aktivierungsenergie der Reaktion. Außerdem genügt es, die Folgen von Reaktionen, die in der Brennzzone vor sich gehen, durch die „Bruttoreaktion“ zu ersetzen, welche die anfangs vorhandenen Moleküle mit den Endprodukten der Reaktion verbindet, ohne Berücksichtigung der Zwischenstufen der Reaktion. Durch diese Vereinfachungen wird das Problem der Flammen-

wanderung allgemein und in übersichtlicher Weise behandelbar. Der Vergleich mit der einzigen genau gemessenen Verbrennung, der Ozonverbrennung, zeigt gute quantitative Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung (vgl. Tab. 1).

Im ersten Teil der Arbeit, über den hier berichtet wird, ist als Bruttoreaktion eine solche zwischen gleichen Teilchen angenommen, wie es für die Ozonverbrennung zum Beispiel zutrifft, wo 2O_3 -Teilchen miteinander zu 3O_2 reagieren. Allgemein hat man in diesem Fall:



Dabei bezeichnet $A^{(1)}$ die Atomart 1 (den Brennstoff), $A^{(2)}$ die Atomart 2 (das Produkt der Reaktion), $A_r^{(1)}$ ist das Molekül des Brennstoffes, $A_s^{(2)}$ das des Reaktionsproduktes. Die Anzahl der zur Reaktion führenden Stöße Z pro cm^3 und sec läßt sich dann leicht in ihrer Abhängigkeit von den physikalischen Größen angeben, ihr wesentlichster Faktor ist bekanntlich: $e^{-E/(kT)}$. Für die Rechnung ist die übliche Annahme gemacht, daß Reaktion zwischen 2 Molekülen dann stattfindet, wenn die relative kinetische Energie in der Verbindungslinie der Moleküle mindestens gleich der Aktivierungsenergie E ist. Dann wird:

$$Z = 2 (2 a_1)^2 n_1^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m_1}} e^{-E/(kT)}. \quad (4)$$

Dabei sind a_1, m_1 Molekülradius und Molekülmasse des Brennstoffes, n_1 die Zahl der Brennstoffmoleküle pro cm^3 der Gasmischung.

Aus dem Energieerhaltungssatz findet man, daß 1. die kinetische Energie der Gasbewegung bei Verbrennungen vernachlässigt werden kann, und 2. die Beziehung:

$$T' = 1 + \frac{Q' p_{1l}}{p_l c_{pr} M_l T_l}. \quad (5)$$

Dabei sind Q' die Reaktionswärme der Bruttoreaktion pro Mol Brennstoff, p_{1l} der Partialdruck

des Brennstoffes im Unverbrannten, p_l der Gesamtdruck des Gasgemisches im Unverbrannten, \bar{c}_{pr} ein Mittelwert der spezifischen Wärme c_p über den Temperaturbereich T_l bis T_r . Eine ähnliche Form wie (5) gilt auch für Luft-Brennstoff-Mischungen und erlaubt z. B. zu beurteilen, ob ein Brennstoffgemisch mit Luftüberschuß oder mit Brennstoffüberschuß brennt.

Die Berechnung der Flammengeschwindigkeit u_l läuft dann auf ein interessantes mathematisches Problem hinaus, das analytisch gelöst werden konnte. Wir führen die Bezeichnungen ein: Die Größen ohne den Index r oder l beziehen sich auf eine beliebige Raumstelle; n_1 ist die Zahl der Brennstoffmoleküle pro cm^3 der Gasmischung, ρ die Dichte der Gasmischung, q' die Reaktionswärme der Bruttoreaktion pro Molekül Brennstoff = Q'/L , L die Loschmidtsche Zahl, k Boltzmannsche Konstante, λ Wärmeleitfähigkeit; es ist $\lambda = \lambda_0 \sqrt{T}$, wo λ_0 eine Konstante darstellt; μ ist das Verhältnis der Molekulargewichte von Brennstoff zu Reaktionsprodukt = M_1/M_2 , m_1, a_1 sind Molekülmasse, Molekülradius des Brennstoffes, m^* ist das Mischungsverhältnis im Unverbrannten, und zwar das Verhältnis der Molzahlen Reaktionsprodukt zu Brennstoff, bei der Ozonverbrennung also das Verhältnis $[\text{O}_2]/[\text{O}_3]$; x ist die Koordinate, in deren Richtung die Flamme wandert. Wir benützen die Abkürzungen:

$$\tau = E/(kT), \quad y = \tau - \tau_r; \quad \nu = \frac{n_1 M_l}{M D_1};$$

$$D_1 = \left[\rho \bar{c}_{pr} \frac{E}{k \tau_l} + q' n_{1l} - \frac{1}{u_l} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right)_{T=\tau_l} \right] \frac{1}{q' \tau_l};$$

$$A = \frac{4 (2 a_1)^2 \sqrt{\pi/m_1} \lambda_0 E^2}{k^{3/2} q' \tau_l^2}.$$

Das mathematische Problem ist dann, die Flammgeschwindigkeit u_l , welche in der Differentialgleichung:

$$\frac{dv}{dy} = \frac{\nu}{\tau_r + y} + \frac{A}{u_l^2} \left(\frac{m^* + 1}{m^* + \mu} \right)^2 \cdot e^{-\tau_r} \cdot \frac{e^{-y} \nu^2}{\left[1 - \frac{\nu(\mu - 1)}{(\tau_r + y)(m^* + \mu)(1 - \tau_r/\tau_l)} \right]^2 (\tau_r + y)(\nu - y)} \quad (6)$$

als Parameter vorkommt, so zu bestimmen, daß ν den „Randbedingungen“ genügt: $\nu = \nu_l$ für $y = y$ und $\nu = 0$ für $y = 0$; ν_l, y_l sind dabei gegebene Größen. Für beliebig gewähltes u_l gibt es keine Lösung der Aufgabe, weil die Differentialgleichung von erster Ordnung ist und ihre Lösungen daher

nur eine verfügbare Konstante enthalten, so daß man nicht 2 Randbedingungen damit erfüllen kann. Durch Diskussion der Integralkurven von (6) läßt sich zeigen, daß es eine und nur eine Integralkurve C gibt, welche den gestellten Randbedingungen genügt, und daß C zu einem ganz bestimmten Wert von u_l gehört. Es gelingt, C in guter Näherung darzustellen und — was das Entscheidende für die Brauchbarkeit der Theorie ist — es gelingt, die Flammengeschwindigkeit u_l durch eine einfache Formel darzustellen, welche ihre Abhängigkeit von den physikalischen Größen angibt. Es ist:

$$u_l = \frac{4 \cdot 2 a_1 (\pi/m_l)^{1/4} \sqrt{\lambda_0} E}{k^{3/4} \sqrt{q'}} \frac{m^* + 1}{m^* + \mu} \frac{e^{-\tau_r/2}}{\tau_l \tau_r \sqrt{1 - \tau_r/\tau_l}} \quad (7)$$

Dabei ist $\tau_l \gg 1$ und $\tau_l \gg \tau_r$ vorausgesetzt, was in der Erfahrung wohl immer zutrifft (τ_l ist von der Größenordnung 30, während τ_r in der Ordnung von 5 liegt).

Hätte man für Z einen allgemeineren Ansatz gemacht, etwa die Beteiligung innerer Schwingungen bei der Reaktion mitvorgesehen, so wäre (4) durch eine allgemeinere Gleichung zu ersetzen. Durch ein einfaches Verfahren, das die Dimensionsbetrachtungen weitergehend und fruchtbarer verwendet, als dies üblich ist, läßt sich zeigen, daß u_l^2 bei beliebig gelassenem Ansatz für Z die Form haben muß:

$$u_l^2 = \frac{\lambda r Z}{Q_l c_p r n_{1l}} f \quad (8)$$

Dabei ist r die Zahl der Brennstoffmoleküle, die bei der Reaktion verschwinden, und f ein dimensionsloser Faktor, der noch von τ_r, τ, m^* abhängen kann. Man überzeugt sich leicht, daß (8) für den Ansatz (4) der Reaktionszahl Z mit (7) übereinstimmt.

Durch das erwähnte Verfahren kann man auch beweisen, daß die strenge Berücksichtigung der Diffusion die dimensionelle Form von Gl. (8) nicht ändert.

Da Gl. (8) nur auf den Erhaltungssätzen für Masse, Impuls, Energie und Atomzahl beruht, ist sie bindend. Gl. (8) sieht ganz ähnlich aus wie die Gleichung von Nusselt, welche sich in unseren Bezeichnungen schreiben läßt:

$$u_{lN}^2 = \frac{\lambda (T_r - T_l) T_r s Z}{\bar{q} \bar{c} (T_z - T_l) T_z n_{1l} (m^* + 1)}; \quad (9)$$

s ist die Zahl der Moleküle des Endproduktes der Reaktion, die bei der einzelnen Reaktion entstehen (bei der Ozonverbrennung ist das Endprodukt O_2 , und $s = 3$); \bar{q}, \bar{c} sind Mittelwerte der Dichte und spezif. Wärme des Gemisches, T_z ist die „Zündtemperatur“. Die Schlüsse über die Abhängigkeit

der Flammengeschwindigkeit von $\bar{q} \bar{c} =$ spezif. Wärme pro Volumeneinheit, von der Wärmeleitfähigkeit λ , von der Reaktionszahl Z und von der Brennstoffmolekülnzahl n_{1l} pro cm^3 im Unverbrannten, die aus der Formel von Nusselt gezogen worden sind, folgen also allgemein aus den Erhaltungssätzen und sind nicht charakteristisch für die speziellen Annahmen der Theorie von Nusselt. Diese Schlüsse sind in der Tat durch die Erfahrung bestätigt worden. Gegen die Abhängigkeit von λ ist allerdings eingewendet worden, daß He eine über 6-mal höhere Wärmeleitfähigkeit hat als Ar bei gleichem $\bar{q} \bar{c}$ und daß daher die Flammengeschwindigkeit in Gasgemischen, denen He zugesetzt ist, wesentlich größer sein müßte als in Gemischen mit Ar-Zusatz, während die Messungen nur eine mäßige Erhöhung der Flammengeschwindigkeit zeigen. Beobachtet ist in einer Mischung von 10% CH_4 mit 90% einer „Atmosphäre“, die zu 21% aus O_2 und zu 79% entweder aus He oder Ar bestand, daß die Flammengeschwindigkeit in der Mischung mit Ar 59 cm/sec betrug, in der Mischung mit He 82 cm/sec; das ist eine Erhöhung um den Faktor 1,4. Bei dem oben genannten Einwand gegen die Abhängigkeit von λ ist übersehen worden, daß λ die Wärmeleitfähigkeit der Gas-mischung ist. Durch eine Verallgemeinerung der üblichen gaskinetischen Ableitung der Wärmeleitfähigkeit auf Mischungen von Gasen erhielt ich eine Formel für λ , welche statt des beobachteten Faktors 1,4 für die betrachteten Gemische den theoretischen Faktor 2,1 liefert, nicht etwa 6, wie der Einwand behauptet. Der theoretische Wert ist also nur um 50% zu hoch, was man angesichts der Ungenauigkeit der Messungen von Flammengeschwindigkeiten wohl nicht als entscheidenden Einwand anerkennen kann. Die Wärmeleitfähigkeit ist bei den genannten Gemischen anscheinend nicht gemessen worden.

Man sieht, daß nach (9) die Flammengeschwindigkeit \propto werden müßte für $T_l \rightarrow T_z$; nach unse-

m^*	T_l ° abs	T_r ° abs	u_l beobachtet cm/sec	u_l (cm/sec) berechnet, Gl. (7)	τ_l	τ_r	Fehler = u_l (be- rechn.) — u_l (beob.) in % von u_l (beob.), Gl. (7)	u_l von Lewis berechnet cm/sec	Fehler Lewis in %
3,054	300	1239	55,0	71,7	31,6	7,65	30	253	360
	327	1259	74,3	85,3	29,0	7,54	15		
	361	1289	100,0	108	26,23	7,35	8		
	401	1322	134,2	136	23,8	7,16	1		
	427	1343	158,0	(158)	22,2	7,05	(0)		
1,497	451	1362	178,0	191	20,1	6,95	7	451	185
	301	1680	141	238	31,5	5,65	69		
	307	1685	187	249	30,9	5,63	33		
	333	1704	224	284	28,5	5,56	27		
	376	1738	282	361	25,2	5,45	24		
	408	1763	352	405	23,2	5,38	15		
	441	1790	435	467	21,5	5,30	7		
	477	1818	563	539	19,9	5,21	— 4		
1,016	302	1922	160	369	31,4	4,95	130	333	108
	312	1928	287	394	30,4	4,91	37		
	350	1958	379	465	27,1	4,85	23		
	376	1976	495	520	25,2	4,80	5		
	411	2003	615	609	23,0	4,73	— 1		
	453	2035	733	710	20,9	4,66	— 3		
	468	2044	747	(747)	20,3	4,63	(0)		
	486	2063	780	806	19,5	4,59	+ 3		

Tab. 1. Vergleich der Flammgeschwindigkeit bei der Ozonverbrennung mit den nach Gl. (7) berechneten Werten.

rer Formel (7) dagegen hängt u_l nicht sehr von T_l ab, auch wenn man über die nach Nusselt (aus den Messungen bei tieferen Temperaturen) berechneten Zündtemperaturen hinausgeht, ein Schluß, den die Erfahrung bestätigt. Nach (7) steigt die Flammgeschwindigkeit monoton mit der Konzentration des Brennstoffes. Dies entspricht ebenfalls der Erfahrung an der Ozonverbrennung; das Ergebnis gilt theoretisch für Reaktionen zwischen gleichen Molekülen. Für die Kohlenwasserstoffverbrennung läßt sich unser theoretisches Schema nach einigen Änderungen auch anwenden, wie im zweiten Teil dieser Arbeit gezeigt werden wird. Dabei handelt es sich aber um Reaktionen zwischen ungleichen Teilchen. Die Theorie zeigt, daß die Flammgeschwindigkeit dann im Gebiet des Luftüberschusses mit steigender Brennstoffkonzentration steigt, daß dies Ansteigen über den stöchiometrischen Punkt hinaus noch ein Stück ins Gebiet des Brennstoffüberschusses anhält, und daß nach Überschreiten eines Maximums die Flammgeschwindigkeit mit steigender Brennstoffkonzentration wieder fällt. Das Maximum von u_l liegt also theoretisch im Gebiet des Brennstoffüberschusses, und es gibt 2 Zündgrenzen, die dort liegen, wo die Flammgeschwindigkeit so klein geworden ist, daß

die Flamme praktisch nicht mehr wandert; beides steht im Einklang mit der Erfahrung. Den Begriff der „Zündtemperatur“ braucht man auch bei diesem allgemeineren Fall der Verbrennung für die theoretische Beschreibung nicht. Bei der Ozonverbrennung gibt es nach unserem theoretischen Schema nur *eine* Zündgrenze (wie für alle Reaktionen zwischen gleichen Teilchen), die untere Zündgrenze, die im Gebiet sehr kleiner Brennstoffkonzentration liegt.

Zum quantitativen Vergleich der Formel (7) mit den Messungen hat man E aus einem Meßwert von u_l zu bestimmen. Da ich den Molekylradius (a_1) des O_3 in der Literatur nicht gefunden habe, mußte außer E für den Vergleich mit der genau gemessenen Ozonverbrennung noch a_1 aus der Erfahrung bestimmt werden. Von vornherein bekannt ist aber die Größenordnung von E und a_1 . E muß allgemein die Größenordnung von 1 eVolt haben, also ist $E/k \approx 10^4$ ° abs. und es muß E um einiges kleiner sein als die gemessene Aktivierungsenergie, die für die Ozonverbrennung 24 Cal beträgt. a_1 muß die Größenordnung von wenigen Å haben; für die Ozonverbrennung muß a_1 größer sein als der Molekylradius des O_2 . Die Bestimmung von E/k und a_1 aus 2 Meßwerten von u_l gibt bei der Ozonverbrennung $E/k = 0.947 \cdot 10^4$ ° abs.

was 19 Cal entspricht; $a_1 = 1,76 \cdot$ Molekülradius des O_2 ; die größenordnungsmäßige Übereinstimmung ist sehr gut. Den Vergleich mit den Messungen an der Ozonverbrennung zeigt Tab. 1. Die eingeklammerten Werte sind zur Berechnung von E/k und a_1 verwandt worden; in der vorletzten Spalte stehen zum Vergleich die 4 von Lewis und v. Elbe berechneten Flammengeschwindigkeiten.

Aus (5) findet man:

$$T_r - T_l = \frac{Q'}{(M_2 m^* + M_1) c_{pr}}, \quad (10)$$

wo M_1, M_2 die Molekulargewichte von Brennstoff (O_3) und Endprodukt (O_2) bedeuten. In unseren Rechnungen wird \bar{c}_{pr} als konstant behandelt, was es nicht genau ist. An Tab. 1 kann man aber die Güte dieser Näherungsannahme prüfen; wenn c_{pr} gut konstant ist, muß auch $T_l - T_r$ für festes m^* , also gegebene Brennstoffkonzentration im unverbrannten Gemisch, gut konstant sein. Tab. 2 zeigt, daß dies wirklich erfüllt ist.

Der Temperaturverlauf in der Flamme kann in guter Näherung ebenfalls analytisch dargestellt werden. Qualitativ ergibt sich immer derselbe Verlauf: praktisch unmerkliche Steigung im Unverbrannten, steiler Anstieg im Verbrennungsgebiet, Übergang zur räumlich konstanten Temperatur T_r im Verbrannten. Die Flammendicke kann man definieren als räumlichen Abstand zwischen den 2 Punkten, in denen die Temperatur die Werte

$$T_r \left(1 - \frac{T_l}{10 T_r}\right) \text{ bzw. } T_l \left(1 + \frac{T_l}{10 T_r}\right) \text{ hat; diese}$$

Temperaturen liegen wenige Prozent unter T_r bzw. über T_l . Mit der Bezeichnung:

$$\delta' = \frac{T_l}{10 T_r} \quad (11)$$

erhält man für die Flammendicke:

$$\Delta x \approx \frac{2}{K \tau_i^{3/2}} \left[\frac{1}{\sqrt{\delta'}} - 1 + \ln \sqrt{\frac{4}{\delta'}} \right]; \quad (12)$$

$$K = \frac{k^{3/2} u_i q' p_i \tau_r}{E^{5/2} (m^* + 1) (1 - \tau_r / \tau_l) \lambda_0}.$$

Durch das erwähnte Verfahren, Dimensionsbetrachtungen voll auszunützen, findet man ohne Rechnung

$$\Delta x \sim \frac{D}{u_i} \sim \frac{\lambda}{u_i \varrho_i c_{pr}};$$

m^*	T_l ° abs	$T_r - T_l$ ° abs	$\frac{32 \bar{c}_{pr}}{R}$
3,054	300	939	3,98
	401	921	4,05
	451	911	4,09
1,497	301	1379	4,12
	408	1355	4,19
	477	1341	4,23
1,016	302	1620	4,18
	411	1592	4,25
	486	1577	4,29

Tab. 2. Die geringe Abnahme von $T_r - T$ mit zunehmendem T_l bei festem m^* spiegelt die Temperaturzunahme von \bar{c}_{pr} wider. Für $32 \bar{c}_{pr}/R$ erhält man die Werte der 4. Spalte; für 5 Freiheitsgrade läßt die kinetische Gastheorie den Wert 3,5 erwarten. Der höhere Wert ≈ 4 entspricht der Anregung weiterer Freiheitsgrade durch die hohen Temperaturen.

D ist die Diffusionskonstante. Bis auf einen reinen Zahlenfaktor stimmt dies mit dem Ergebnis (12) analytischer Rechnung überein. Auch hier zeigt sich, daß die volle Berücksichtigung der Diffusion die dimensionelle Abhängigkeit nicht ändern würde. Die Dimensionsbetrachtung liefert dann nur über (12) hinaus den weiteren Zusammenhang (in der vor. Gl. ist er schon benutzt):

$$D \sim \frac{\lambda}{\varrho c_p}, \quad (13)$$

der aus der kinetischen Gastheorie bekannt ist. Gl. (12) zeigt, daß die Flammendicke umgekehrt proportional zu $u_i p_i$ ist. Bei unserem Ansatz (4) für die Reaktionszahl Z wird u_i druckunabhängig (was den Messungen zu entsprechen scheint), und daher die Flammendicke umgekehrt proportional zum Druck p_i im Unverbrannten. Die Größenordnung der Flammendicke ist nach (12) 10^{-2} bis 10^{-3} cm. Für $m^* = 1,016$; $T_l = 302^\circ$ abs; $T_r = 1922^\circ$ abs; $p_i = 495$ mm Hg; u_i (berechnet) = 369 cm/sec erhält man aus (12) $\Delta x = 1,2 \cdot 10^{-2}$ cm.

Die im Text erwähnte allgemeine Methode, Dimensionsbeziehungen aufzustellen, wird sonst in der Literatur nicht verwendet. Nachdem die Arbeit fertig war, fand ich denselben Grundgedanken, aber eine andere Art ihn auszuwerten, bei E. Fues, Z. Physik **101**, 665 [1937]. Auch Fues erläutert sein Verfahren nur an zwei bereits gelösten hydrodynamischen Problemen, er benützt es nicht dazu, neue Zusammenhänge anzugeben. Mein Verfahren scheint mir um einiges einfacher und durchsichtiger als das von ihm vorgeschlagene. Der leitende Gedanke ist: Man schreibe alle Gleichungen

(einschl. der Randbedingungen) hin, die man lösen müßte, um die gesuchte Größe wirklich zu berechnen. Dann kann man durch Multiplizieren und Dividieren aus diesen Gleichungen die dimensionelle Abhängigkeit der gesuchten Größe ausrechnen, wobei als dimensionsloser Faktor eine Funktion hinzukommen kann, die nur von den dimensionslosen Größen abhängt, die man durch Division aus den einzelnen Gliedern der Gleichungen bilden kann. Das gewöhnliche Verfahren dagegen sucht die Dimension der gesuchten Größe aus den Dimensionen aller Größen zu bilden, welche von Einfluß auf die gesuchte Größe sein könnten, es nützt die Kenntnis nicht aus, welche die Gleichungen des Problems über die wirkliche Abhängigkeit in sich enthalten. Daß das gewöhnliche Verfahren sehr viel weniger leistet als das oben beschriebene, sieht man, wenn man z. B. die Dimension von u_l aus den Größen zu bilden sucht, welche von Einfluß auf den Wert von u_l sein könnten: $q, T, M, q', E, \lambda, D, n$. Man würde viel zu wenig Gleichungen bekommen, um die Potenzen zu bestimmen, in denen diese einzelnen Größen in u_l vorkommen, während unser Verfahren die klare Aussage (8) liefert. Es wird nützlich sein, das Verfahren systematisch auf physikalische Probleme anzuwenden.

Zur Erläuterung gebe ich kurz das eine der hydrodynamischen Beispiele, die Fues behandelt hat. Man sieht dabei auch, daß mein Verfahren unmittelbar zum Ziel führt, während der von Fues gegebene Vorschlag verlangt, daß man erst die Zahl der „Grundgrößen“ (dimensionierten Größen) feststellt, die für das Problem charakteristisch sind. Für die Fallgeschwindigkeit einer Kugel in reibender Flüssigkeit (Stokes'sche Formel) sind die Gleichungen maßgebend: $qg + \mu \Delta v = 0$; $\text{div } v = 0$; an der Kugeloberfläche $r = a$ ist $v = v_z = -V$; für $r = \infty$ ist $v = 0$. Nur die erste dieser Gleichungen gibt eine Beziehung zwischen dimensionell voneinander verschiedenen Größen, man braucht also nur sie für die Dimensionsbetrachtung. Durch Auflösen nach der Dimension von V , also nach v , findet man:

$$V = \frac{qga^2}{\mu} \cdot \text{const.} \text{ Der Zahlenfaktor ist konstant, weil}$$

keine weitere dimensionslose Größe außer $\frac{qga^2}{\mu v}$ aus den Gleichungen gebildet werden kann. Die Dimension eines Längenquadrates wird durch a^2 vertreten, weil im Problem außer a keine weitere gegebene Länge

vorkommt, und für q wird man den Dichteunterschied zwischen Kugel und Flüssigkeit zu nehmen haben. Damit ist die Stokes'sche Formel abgeleitet, ohne die Betrachtung über die Grundgrößen des Problems.

Die Methode, welche in der Arbeit zur näherungsweisen analytischen Berechnung des Parameters u_l verwendet wird, läßt sich allgemeiner für die Parameterbestimmung in Differentialgleichungen ausnützen, wenn der Parameter durch Randbedingungen festgelegt ist. Der Gedanke ist einfach: Man setzt eine möglichst gute einfache Näherungsdarstellung der Integralkurve an, welche zum gesuchten Parameterwert gehört; aus den Randbedingungen und der Differentialgleichung kennt man das Verhalten dieser Kurve in der Nähe des Randes. Der Näherungsansatz soll so gewählt sein, daß er auch im übrigen interessierenden Variablenbereich die gesuchte Funktion gut wiedergibt. Man kann nun z. B. verlangen, daß die Näherungslösung die Differentialgleichung in einem Punkt *genau* erfüllt. Man setzt dazu die Näherungslösung in die Differentialgleichung ein und erhält eine Bestimmung des Parameters. Stellt man dieselbe Forderung für andere Punkte, so bekommt man etwas andere Parameterwerte. Ist die angesetzte Näherung gut, so werden die berechneten Parameterwerte gut übereinstimmen. Man kann auch Anpassung in anderer Weise verlangen, etwa so, daß in einem Randpunkt die Taylor-Entwicklung der Näherungsfunktion mit der Taylor-Entwicklung der durch diesen Randpunkt gehenden Integralkurve noch einige Glieder weiter übereinstimme, als der Ansatz der Näherungsfunktion selbst schon gewährleistet. Jedes hinzugenommene Glied der Taylor-Reihe gibt einen Wert des Parameters, die bei guter Näherung alle gut übereinstimmen müssen, was zugleich eine einfache Beurteilung der Güte der Näherung bedeutet. So ist in grundsätzlich recht einfacher Weise die Formel (7) abgeleitet worden.

Wie erwähnt, lassen sich die Methoden dieses ersten Teiles der Arbeit auch auf das Problem der Reaktion zwischen ungleichen Teilchen anwenden. Im zweiten Teil wird das zugehörige Rechenschema angegeben und auf das Beispiel der Kohlenwasserstoffverbrennung angewendet werden.