

## Der Adiabatenkoeffizient dissoziierender Feuergase bei adiabatisch-isentropischer Entspannung

VON GERHARD KLOBE, Paris

Unter Annahme der idealen Gasgesetze gilt für eine dissoziierende Gas-  
mischung

$$P V = \Sigma n R T . \quad (1)$$

Das Symbol  $R$  bezeichnet die Gaskonstante (gültig für ein Mol). Ferner ist  $\Sigma n$  = Summe der Einzelmolzahlen als Funktion von  $T$  und  $P$  durch vorhergehende Rechnung bekannt. Somit ist auch das Volumen als Funktion von  $T$  und  $P$  bekannt.

$$V = \frac{\Sigma n R T}{P} . \quad (2)$$

Für die praktische Auswertung schreiben wir die Summenmolzahl  $\Sigma n$  als Produkt einer Größe  $\Sigma n^0$  (= Summenmolzahl ohne Dissoziation, Grenzwert für tiefe Temperaturen) und einem Molzahlkoeffizienten

$$\Sigma n = \gamma \Sigma n^0 . \quad (3)$$

Somit gilt an Stelle von (2)

$$V = \gamma \frac{\Sigma n^0 R T}{P} . \quad (4)$$

Bei der Differentiation ist jedoch jeweils zu beachten, daß  $\gamma$  eine Funktion von  $T$  und  $P$  ist.

Für die Entropie als Funktion von  $T$  und  $P$  kann ferner geschrieben werden:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial P} dP . \quad (5)$$

Aus (5) folgt unmittelbar für  $dS = 0$

$$\left( \frac{dT}{dP} \right)_S = \frac{(\partial S / \partial P)_T}{(\partial S / \partial T)_P} . \quad (6)$$

Für praktische Anwendungen ist der Übergang zu logarithmischer Darstellung zu empfehlen

$$\left( \frac{d \ln T}{d \ln P} \right)_S = - \frac{(\partial S / \partial \ln P)_T}{T (\partial S / \partial T)_P} . \quad (7)$$

Unter Benutzung von

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial H}{\partial T} \quad (8)$$

und

$$\frac{\partial S}{\partial \bar{P}} = -\frac{1}{\bar{P}} \left( \gamma \Sigma n^0 R - \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial H}{\partial \ln P} \right) \quad (9)$$

und Einsetzung von (8) und (9) in (7) folgt

$$\left( \frac{d \ln T}{d \ln P} \right)_S = \frac{\gamma \Sigma n^0 R - (1/T) (\partial H / \partial \ln P)}{\partial H / \partial T} \quad (10)$$

oder gleichwertig unter Einsetzen von (8) und Benutzung von (11)

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \bar{P}} \right)_T = -\frac{V}{T} \cdot \frac{\partial \ln V}{\partial \ln T} = -\gamma \frac{\Sigma n^0 R}{T} \left( 1 + T \frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} \right) \quad (11)$$

in (10)

$$\left( \frac{d \ln T}{d \ln P} \right)_S = \frac{\Sigma n^0 R [\gamma + T (\partial \gamma / \partial T)]}{\partial H / \partial T}. \quad (12)$$

Für nichtdissoziierende Gase wird  $\gamma = 1$ ;  $\partial H / \partial T = C_p \Sigma n^0$  und  $C_p - C_v = R$ , wobei  $C_p$  und  $C_v$  die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen für 1 Mol Gasmischung bedeuten. Unter Einführung von  $\kappa = C_p / C_v$  ergibt sich dann die bekannte Formel

$$\left( \frac{d \ln T}{d \ln P} \right)_S = \frac{\kappa - 1}{\kappa} \quad \text{Gas ohne Dissoziation.} \quad (13)$$

In Bereichen ohne wesentliche Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen bzw. von  $\kappa$  folgt alsdann durch Integration zwischen den Anfangswerten  $P_i$  und  $T_i$  und den Endwerten  $P_a$  und  $T_a$

$$\frac{T_a}{T_i} = \left( \frac{P_a}{P_i} \right)^{(\kappa - 1) / \kappa} \quad \text{Gas ohne Dissoziation.} \quad (14)$$

Vorstehende Darstellung kann auch auf dissoziierende Feuergase übertragen werden, wenn der sogenannte  $(P, T)$ -Adiabatenkoeffizient  $h$  mit der Definition

$$h = \left( \frac{d \ln T}{d \ln P} \right)_S \quad (15)$$

und mit den praktischen Bestimmungsgleichungen (7), (10) und (12) nicht allzu stark veränderlich ist. Dann ergibt sich durch Integration von (15)

$$\frac{T_a}{T_i} = \left( \frac{P_a}{P_i} \right)^h. \quad (16)$$

Für nichtdissoziierende Feuergase gilt die Gleichung (13) sowie  $\gamma = 1$ , und hiermit folgt weiter

$$\left( \frac{d \ln V}{d \ln P} \right)_S = -\frac{1}{\kappa} \quad \text{Gas ohne Dissoziation.} \quad (17)$$

In Bereichen ohne wesentliche Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen bzw. von  $\kappa$  folgt alsdann durch Integration zwischen den Anfangswerten  $P_i$  und  $V_i$  und den Endwerten  $P_a$  und  $V_a$

$$\frac{P_a}{P_i} = \left( \frac{V_i}{V_a} \right)^\kappa \quad \text{Gas ohne Dissoziation.} \quad (18)$$

Vorstehende Darstellung kann auf dissoziierende Gase übertragen werden, wenn der sogenannte  $(P, V)$ -Adiabatexponent  $k$  mit der Definition

$$k = \left[ \left( \frac{d \ln P}{d \ln V} \right)_S \right] \quad (19)$$

und mit der praktischen Bestimmungsgleichung

$$\left( \frac{d \ln V}{d \ln P} \right)_S = \left( 1 + \frac{T}{\gamma} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right) \left( \frac{d \ln T}{d \ln P} \right) - 1 + \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial \ln P} \quad (20)$$

nicht allzu stark veränderlich ist. Dann ergibt sich durch Integration

$$\frac{P_a}{P_i} = \left( \frac{V_i}{V_a} \right)^k \quad (21)$$

oder

$$\frac{V_a}{V_i} = \left( \frac{P_i}{P_a} \right)^{1/k} \quad (22)$$

Aus berechneten Zahlenwerten ist ersichtlich, daß diese für verschiedene Werte von Druck und Temperatur nicht konstant sind, da bei höheren Temperaturen um  $3000^\circ \text{K}$  (und besonders bei kleinen Drucken) infolge zunehmender Dissoziation die Wärmekapazität  $\partial H / \partial T$  relativ hoch wird, und da gleichzeitig der Wärmeinhalt  $H$  druckabhängig wird und der Molzahlkoeffizient  $\gamma$  sich mit  $T$  und  $P$  ändert. Teilweise wird das Anwachsen der Wärmekapazität im Nenner der rechten Seite der Gleichungen (10), (12) und (20) für  $(d \ln T / d \ln P)_S$  und  $(d \ln V / d \ln P)_S$  kompensiert durch ein entsprechendes Anwachsen der Glieder im Zähler für den Bereich der höheren Temperaturen. Diese Bemerkung ist als Warnung wichtig.

Speziell der  $(P, V)$ -Adiabatenkoeffizient darf nicht einfach als  $\kappa = C_p / C_v$  definiert werden. Falls  $\kappa$  bekannt ist, kann zwar der  $(P, V)$ -Adiabatexponent  $k$  in folgender Weise berechnet werden

$$k = \left[ \left( \frac{d \ln P}{d \ln V} \right)_S \right] = x \left[ \left( \frac{d \ln P}{d \ln V} \right)_T \right] \quad (23)$$

Vorstehende Berechnungsmöglichkeit bietet jedoch keinen Vorteil, da nicht  $C_p - C_v = R$  gesetzt werden kann. Für die zahlenmäßige Berechnung von  $k$  ist vielmehr (19) in Verbindung mit (20) zu benutzen.

Die relative Molzahlerhöhung infolge Dissoziation beträgt  $\gamma - 1$ . Sie ergibt sich aus folgender, hier nicht abgeleiteter Gleichung als Funktion des Druckes und der Temperatur

$$\gamma_{(T, P)} - 1 = \left(\frac{P^*}{P}\right)^\nu [(\gamma_{(T^*, P^*)} - 1) \tau]. \quad (24)$$

Für eine bestimmte Rechentemperatur  $T^*$  und einen Rechendruck  $P^*$  ist somit  $\gamma_{(T^*, P^*)}$  bekannt. Damit läßt sich aus Gleichung (24) für jeden beliebigen Druck und Temperatur der Molzahlkoeffizient leicht bestimmen.

In Gleichung (24) bedeuten noch

$\Theta = Q/R$  °K eine Temperaturfunktion,

$\tau = \exp \left[ -\Theta \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right]$  = eine Exponentialfunktion,

$\nu$  = einen Koeffizienten für die Druckabhängigkeit.

Für  $\Theta$  gilt im Bereich der üblichen Feuergase

- |                                    |   |                                   |
|------------------------------------|---|-----------------------------------|
| a) bei Sauerstoffüberschuß         | } | $\Theta = 20\,000^\circ \text{K}$ |
| b) bei stöchiometrischen Gemischen |   |                                   |
| c) bei Brennstoffüberschuß         |   |                                   |

und für  $\nu$

- |                                    |                |
|------------------------------------|----------------|
| a) bei Sauerstoffüberschuß         | $\nu = 0,38$   |
| b) bei stöchiometrischen Gemischen | $\nu = 0,333,$ |
| c) bei Brennstoffüberschuß         | $\nu = 0,50.$  |

Setzt man nun weiterhin

$$C_p - C_v = \Sigma n^0 \gamma_{(T^*, P^*)} R \quad (25)$$

und

$$C_p = \frac{\Delta H_u}{T_i - T_0}, \quad (26)$$

wobei

$\Delta H_u$  = Ausgangsenthalpie in cal,  
 $T_i$  = Ausgangstemperatur in °K,  
 $T_0$  = Nullpunktstemperatur in °K

bedeutet, so kann man bei bekannten Werten von  $\gamma_{(T^*, P^*)}$   $h$  leicht berechnen. In den folgenden Tabellen 1 und 2 sind  $\gamma_{(T^*, P^*)}$  und die Funktion  $\tau$  dargestellt, wobei  $\gamma_{(T^*, P^*)}$  auf einen Rechendruck von  $P^* = 16$  ata,  $T^* = 3000^\circ \text{K}$  und  $\tau$  auf eine Rechentemperatur von  $T^* = 3000^\circ \text{K}$  bezogen ist.

Für nachstehenden Zweck ist die Bruttozusammensetzung des Feuergases mit 1 g Atom Kohlenstoff,  $A$  g Atome Wasserstoff,  $B$  g Atome Sauerstoff,  $C$  g Atome Stickstoff und  $D$  g Atome Schwefel gegeben.

Tabelle 1  
 Prozentuale Molzahlverhöhung  $\gamma(T^*, P^*)$ , durch Dissoziation als Funktion von  $A$  und  $B$   
 bei  $T^* = 3000^\circ \text{K}$  und  $P^* = 16 \text{ ata}$

$A$	$B$	$\gamma(T^*, P^*)$	$A$	$B$	$\gamma(T^*, P^*)$	$A$	$B$	$\gamma(T^*, P^*)$	$A$	$B$	$\gamma(T^*, P^*)$
	1,50	1,0154		1,60	1,0190		2,10	1,0215		2,00	1,0190
	1,90	1,0255		1,80	1,0199		2,30	1,0228		2,50	1,0218
	2,10	1,0415		2,00	1,0215		2,50	1,0254		3,00	1,0288
	2,20	1,0551		2,30	1,0281		2,90	1,0382		3,40	1,0416
	2,30	1,0715		2,60	1,0465		3,10	1,0504		3,60	1,0259
1,0	2,50 <sup>1)</sup>	1,1140		2,70	1,0576		3,20	1,0591		3,70	1,0610
	2,60	1,1055		2,80	1,0709		3,30	1,0710		3,80	1,0715
	2,90	1,0859	2,0	3,00 <sup>1)</sup>	1,1049	3,0	3,50 <sup>1)</sup>	1,1015	4,0	4,00 <sup>1)</sup>	1,1000
	3,10	1,0771		3,10	1,0968		3,60	1,0950		4,40	1,0815
	3,30	1,0710		3,30	1,0865		3,80	1,0855		4,80	1,0730
	3,60	1,0650		3,40	1,0830		3,90	1,0820		5,10	1,0689
	4,00	1,0600		3,80	1,0729		4,30	1,0730		5,50	1,0650
	4,50	1,0555		4,10	1,0677		4,60	1,0690		6,00	1,0620
	5,00	1,0520		4,50	1,0632		5,00	1,0650		6,50	1,0595
									5,0	4,50 <sup>1)</sup>	
										4,90	1,0805
										5,30	1,0720
										5,60	1,0684
										6,00	1,0650
										6,50	1,0623
										7,00	1,0600

<sup>1)</sup> Stöchiometrisches Verhältnis.

Tabelle 2

Hilfsfunktion  $\tau = \exp \left[ -\Theta \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right]$  zur Bestimmung von  $\gamma_{(T, P)}$   
für eine Rechentemperatur  $T^* = 3000^\circ \text{K}$

$T$ °K	$\tau$ für $\Theta = 26000^\circ \text{K}$	$\tau$ für $\Theta = 20000^\circ \text{K}$	$T$ °K	$\tau$ für $\Theta = 26000^\circ \text{K}$	$\tau$ für $\Theta = 20000^\circ \text{K}$
1500		0,001	2600	0,264	0,358
1600		0,003	2700	0,381	0,476
1700	0,001	0,006	2750	0,455	0,546
1750	0,002	0,009	2800	0,538	0,621
1800	0,003	0,012	2900	0,742	0,795
1900	0,007	0,021	3000	1,000	1,000
2000	0,013	0,036	3100	1,320	1,239
2100	0,024	0,057	3200	1,716	1,516
2200	0,043	0,089	3250	1,945	1,667
2250	0,056	0,108	3300	2,199	1,883
2300	0,071	0,131	3400	2,773	2,190
2400	0,115	0,189	3500	3,452	2,591
2500	0,176	0,263			

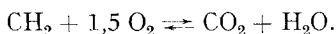
Danach gilt für  $\Sigma n$  für Gemische mit einer Bruttozusammensetzung nach Tabelle 3

Tabelle 3

$\Sigma n$

	Das Gemisch enthält auf 1 g Atom Kohlenstoff		
Bruttozusammensetzung in g Atomen	A g Atome H B g Atome O	A g Atome H B g Atome O C g Atome N	A g Atome H B g Atome O C g Atome N D g Atome S
Stöchiometrische Gemische Brennstoffüberschuß	$\Sigma n = \gamma_{(T, P)} \left( 1 + \frac{A}{2} \right)$	$\Sigma n = \gamma_{(T, P)} \left( 1 + \frac{A}{2} \right) + \frac{C}{2}$	$\Sigma n = \gamma_{(T, P)} \left( 1 + \frac{A}{2} \right) + \frac{C}{2} + D$
Gemische mit Sauerstoffüberschuß	$\Sigma n = \gamma_{(T, P)} \left( \frac{A}{4} + \frac{B}{2} \right)$	$\Sigma n = \gamma_{(T, P)} \left( \frac{A}{4} + \frac{B}{2} \right) + \frac{C}{2}$	$\Sigma n = \gamma_{(T, P)} \left( \frac{A}{4} + \frac{B}{2} \right) + \frac{C}{2} + D$ wobei B = Gesamt-sauerstoffzahl - 2D ist

*Beispiel:* Verbrennung eines Kohlenwasserstoffes mit flüssigem Sauerstoff im stöchiometrischen Verhältnis



Es ist

$$A = 2; \quad B = 3; \quad \Sigma n^0 = 2; \quad \text{aus Tabelle 1.}$$

$$\gamma_{(T^*, P^*)} = 1,1049; \quad \nu = 0,333; \quad \Theta = 20000^\circ \text{ K.}$$

Die Ausgangsenthalpie (Heizwert des Brennstoffes) sei

$$\Delta H_u = 155000 \text{ cal}$$

und die Verbrennungstemperatur ergebe sich unter Berücksichtigung aller möglichen Dissoziationsreaktionen bei einem Ausgangsdruck

$$P_i = 1 \text{ ata} \quad \text{zu} \quad T_i = 3100^\circ \text{ K.}$$

Aus Tabelle 2 ergibt sich für  $\tau = 1,239$  und aus Gleichung (24)

$$\gamma - 1 = \left(\frac{16}{1}\right)^{0,333} \cdot (1,1049 - 1) \cdot 1,239 = 0,327$$

bzw.

$$\gamma_{(3100^\circ \text{ K}, P_i = 1 \text{ ata})} = 1,327.$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \gamma_{(T, P)} \Sigma n^0 R = \Sigma n R \\ &= 1,327 \cdot 2 \cdot 1,987 = 5,308, \end{aligned}$$

$$C_p = \frac{155000}{3100 - 273} = 55$$

und endlich

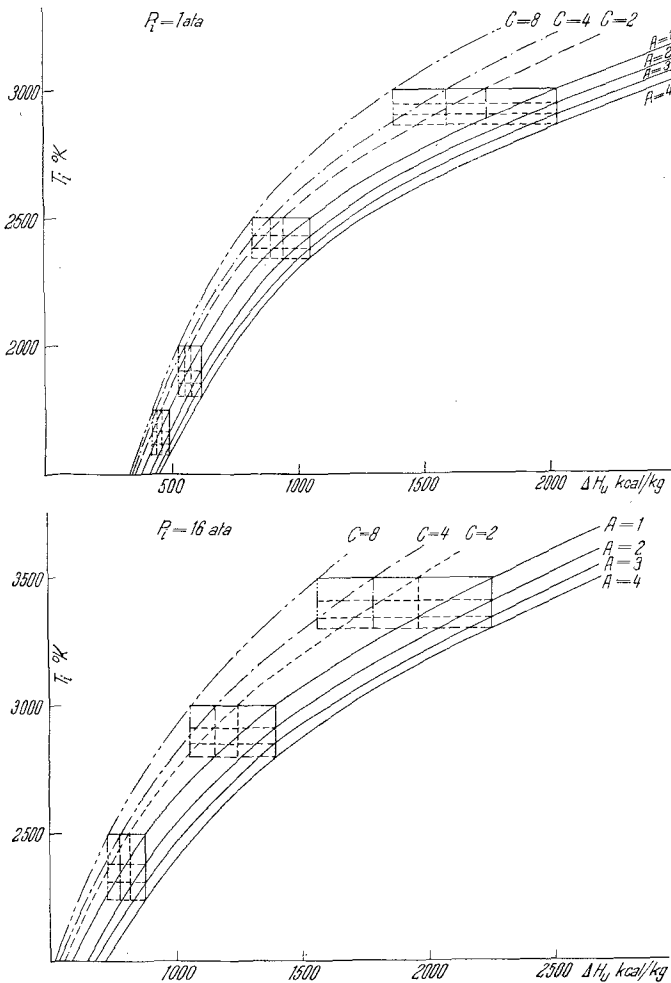
$$k = \frac{55}{55 - 5,308} \approx 1,10.$$

Für Ausströmungsvorgänge heißer Feuergase aus Lavaldüsen kann der nach obenstehender Methode berechnete Adiabatenkoeffizient  $k$  näherungsweise bis zum engsten Querschnitt hin als hinreichend genau betrachtet werden. In der Düse selbst, das heißt während des Entspannungsvorganges, ist jedoch der wiedereintretenden Rückdissoziation Rechnung zu tragen, womit jeweils ein mehr oder minder starkes Anwachsen von  $k$  verbunden ist. Näherungsweise kann in diesem Teil mit der Einfriertemperatur des Wassergasgleichgewichtes gerechnet werden, womit  $k$  zwischen 1,22 bis 1,25 zu liegen kommt.

### Anhang

Es werden noch zwei Diagramme mitgeteilt, mit deren Hilfe es möglich ist, die Verbrennungstemperaturen üblicher Feuergasgemische im stöchiometrischen Verhältnis als Funktion des Heizwertes und des Druckes zu ermitteln. Es ist dabei zu beachten, daß die Verbrennungsgleichung jeweils auf 1 g Atom Kohlenstoff zu beziehen ist.

Die Diagramme gelten für die Verbrennung nichtstickstoffhaltiger oder stickstoffhaltiger Brennstoffe mit nichtstickstoffhaltigen bzw. stickstoffhaltigen



Verbrennungstemperaturen von Feuergasen im stöchiometrischen Verhältnis bestehend aus 1 g Atom Kohlenstoff, A g Atom Wasserstoff, B g Atom Sauerstoff, C g Atom Stickstoff.



gen Sauerstoffträgern im Bereich stöchiometrischer Verhältnisse. Für andere Drucke als 1 bzw. 16 ata läßt sich  $T_i$  mit hinreichender Genauigkeit nach folgender Beziehung berechnen:

$$T_{i(P)} = C \log P_i$$

$$C = \frac{T_{i(P=16 \text{ ata})} - T_{i(P=1 \text{ ata})}}{1,204}.$$

### Summary

The  $(p, v)$  adiabatic coefficient can not be defined as  $C_p/C_v$  for dissociating combustion gases.

An equation is given which allows a simple determination of the  $(p, v)$  adiabatic coefficient  $k$  as a function of the pressure and the temperature for the range of the usual mixtures of combustion gases, if the coefficient for the relative increase of Mol-number due to dissociation  $\alpha(T, p)$  is known.

Furthermore two diagrams are given by means of which the combustion temperatures  $T_i$  can be determined as a function of the specific heat within the range of usual combustion gas mixtures, especially in the stoichiometric ratio.

(Eingegangen: 13. 4. 1950.)

Kurze Mitteilungen – Brief Reports – Communications brèves

## The Airfoil Equation for a Double Interval

By FRANCESCO G. TRICOMI, Pasadena, Calif.<sup>1)</sup>

1. In the aerodynamics of an airplane of conventional type the *airfoil equation*:

$$\frac{1}{\pi} \int_{-b}^{*b} \frac{\varphi(y)}{y-x} dy = f(x), \quad (-b \leq x \leq b) \quad (1)$$

plays a fundamental role. Here the asterisk signifies CAUCHY'S *principal value* of the integral and  $2b$  is the *span* of the lifting surface (wings).

This integral equation can be solved by means of the well-known formula of SÖHNGEN

$$\varphi(x) = -\frac{1}{\pi} \int_{-b}^{*b} \sqrt{\frac{b^2 - y^2}{b^2 - x^2}} \cdot \frac{f(y)}{y-x} dy + \frac{C}{\sqrt{b^2 - x^2}}, \quad (2)$$

where  $C$  denotes an arbitrary constant, of which I gave recently a new proof free of unnecessary restrictions<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> California Institute of Technology, Research sponsored by the *Office of Naval Research, U.S.A.*

<sup>2)</sup> F. G. TRICOMI, *On the finite Hilbert transformation*, Quart. J. Math., Oxford [2] (1951).