

## 2.4 Das chemische Nichtgleichgewicht und reaktionskinetische Bereiche

Entsprechend der gaskinetischen Modellvorstellung wird jede Zustandsänderung des Gases durch gegenseitige Molekülstöße bewirkt.

Die Ursache des Nichtgleichgewichts kann demnach so erklärt werden:

Mangel an Molekülstößen, um in einem strömenden Volumenelement des Gases die aufgeprägte Zustandsänderung so nachzuvollziehen, dass thermische oder chemische Gleichgewichtszustände längs der Stromlinie vorhanden sind. Man spricht dann von Nichtgleichgewicht und Relaxation. Bild 2-12 erläutert dies.

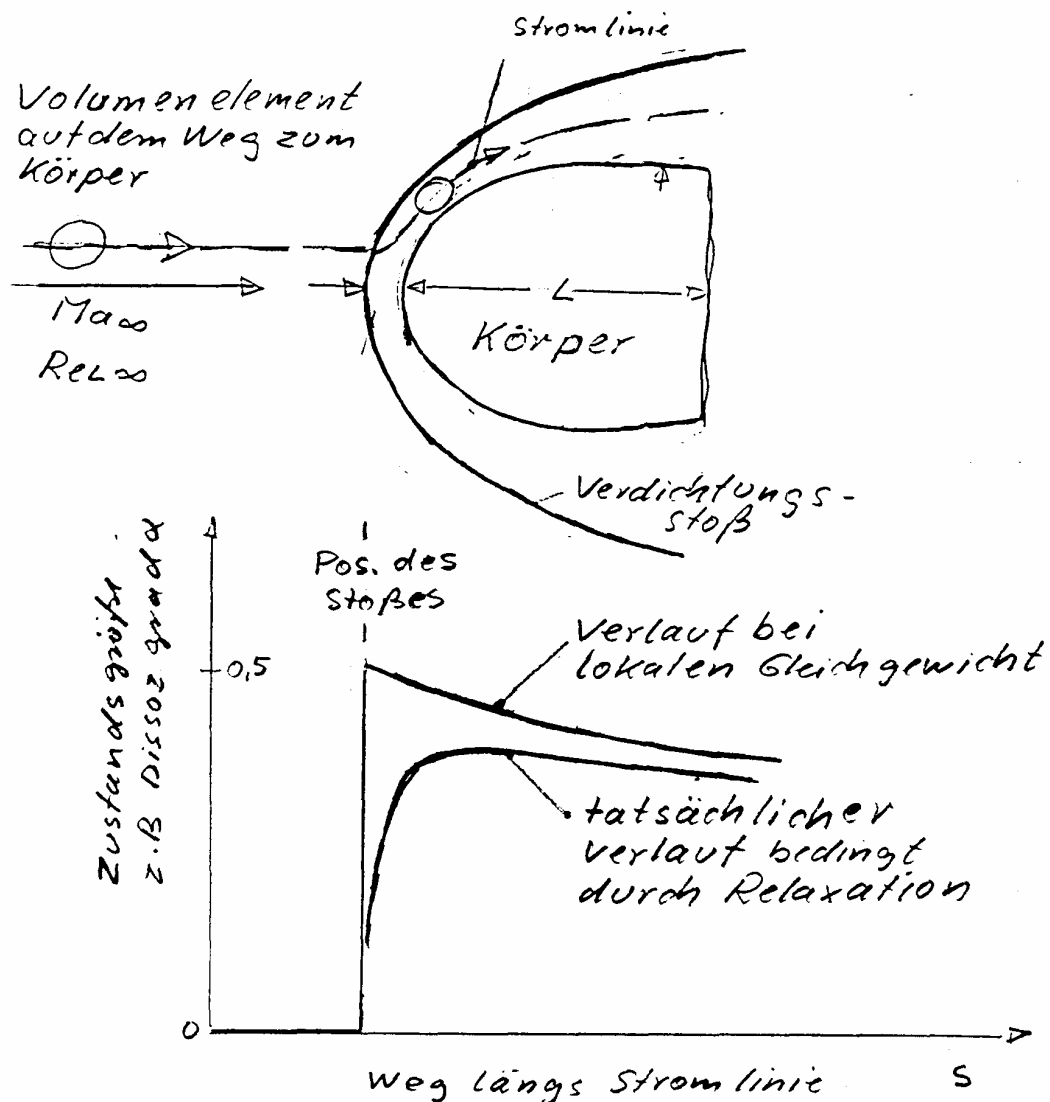


Bild 2- 12 Zustandsverlauf längs einer Stromlinie bei Gleichgewicht und Nichtgleichgewicht (Relaxation)

### 2.4.1 Chemische Zustandsänderung und Reaktionsweg.

Zur Beurteilung des reaktionskinetischen Verhaltens vergleicht man ähnlich wie bei der Knudsenzahlbildung die charakteristische Länge des Vorgangs mit einer charakteristischen Strömungsfeldlänge. Wir gehen von folgender Modellvorstellung aus:

Änderungen des thermischen und chemischen Gaszustandes erfolgen über Molekülstöße, wobei  $\nu$  die Stoßfrequenz eines Moleküls im Volumenelement mit der Teilchendichte  $n$  ist. Für Dissoziation und Rekombination werden Zweierstöße bzw. Dreierstöße zwischen Molekülen und Atomen benötigt. Es gilt jedoch die Einschränkung, dass nur ein Bruchteil  $z$  der Stöße mit hinreichend hoher Stoßenergie (Dissoziation) oder mit hinreichend niedriger Energie (Rekombination) zur betrachteten Reaktion beitragen kann. Hierbei muss der Stoßpartner die Dissoziationsenergie entweder aufbringen oder abführen.

Wir benutzen zur Definition der reaktionskinetischen Bereiche die folgenden bereits dargelegten gaskinetischen und reaktionskinetischen Grundgleichungen.

#### a. Zusammenhang zwischen freier Weglänge $\lambda$ und Stoßfrequenz $\nu$ eines Moleküls

$$\nu = \sqrt{2}\pi d_M^2 n \bar{c}, \text{ 1/s}; \quad \lambda = \frac{\bar{c}}{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n} \frac{1}{\pi d_M^2}; \quad (1)$$

hierbei sind:

$\bar{c}$  Mittlere thermische Geschwindigkeit  $\bar{c} = \sqrt{(2/\pi)RT}$ , m/s

$d_M$  Moleküldurchmesser, m

$n$  Teilchendichte, 1/m<sup>3</sup>

$\nu$  Stoßfrequenz eines Moleküls 1/s im Gas mit der Dichte  $n$

#### b. Stoßfrequenz $z$ pro Volumeneinheit

Da die Anzahldichte der Moleküle pro Volumenelement  $n$  beträgt ergibt für  $z$ :

$$z = n\nu = \sqrt{2}\pi d_M^2 n^2 \bar{c}, \text{ Molekülstöße/m}^3 \quad (2)$$

#### c. Der Bruchteil der reaktionseffektiven Stöße $z'$

Die reaktionseffektive Stoßfrequenz  $\nu_{\text{eff}}$  ergibt sich zu  $\nu_{\text{eff}} = z'(T)\nu$  mit  $z'(T) \ll 1$

#### d. Die Reaktionsgleichung für Dissoziation

Wir betrachten die Dissoziationsrate in einem Volumenelement Gas mit der Moleküldichte  $n_2$  und der Gesamteilchendichte  $n$  und erhalten:

$$\frac{dn_2}{dt} = -z'(T)\nu n_2 \quad \text{bzw.} \quad \frac{dn_2}{dt} = -(z'(T)\sqrt{2}\pi d_M^2 \bar{c})nn_2 \quad (3)$$

Der Ausdruck  $z'(T)v = z'(T)\sqrt{2}\pi d_M^2 \bar{c} n$  entspricht hierbei dem in Kapitel 2-3.2 benutzten Produkt  $k_1 \cdot n$  von Reaktionskonstante  $k_1$  und Teilchendichte  $n$ , mit der Dimension 1/s. Ersetzt man die Stoßfrequenz durch die gleichwertige Beziehung  $v = \bar{c} / \lambda$  so ergibt sich die folgende einfache Form der Reaktionsgleichung.

$$\frac{dn_2}{dt} = -z'(T) \frac{\bar{c}}{\lambda} n_2 \quad \text{bzw.} \quad \frac{dn_2}{n_2} = -z'(T) \frac{\bar{c}}{\lambda} dt \quad (4)$$

Unter der Annahme, dass  $\bar{c} / \lambda$  und  $z'(T)$  konstante Größen sind können wir die Gleichung integrieren und erhalten:  $\ln(n_2(t)) = -z'(T) \frac{\bar{c}}{\lambda} t + C$ ,

Wir setzen für  $t = 0$ ,  $n_2 = n_{2,0}$  und erhalten für die Integrationskonstante  $\ln(n_{2,0}) = C$ .

Eingesetzt ergibt dies für die zeitliche Abnahme der Moleküldichte:

$$\ln(n_2(t)) - \ln(n_{2,0}) = -z'(T) \frac{\bar{c}}{\lambda} t \quad \text{bzw.} \quad \frac{n_2(t)}{n_{2,0}} = e^{-z'(T) \frac{\bar{c}}{\lambda} t} \quad (5)$$

#### Die charakteristische Reaktionszeit $\tau_R$ und der Reaktionsweg $l_R$

Die anfängliche Moleküldichte ist auf 1/e abgefallen, wenn in der Exponentialfunktion der Exponent den Wert -1 erreicht hat. Wir können damit eine charakteristische Zeit  $\tau_R$  für den Reaktionsablauf definieren. Aus  $z'(T)(\bar{c} / \lambda)t = 1$  ergibt sich für diese Zeit:

$$\text{Charakteristische Reaktionszeit: } \tau_R = \frac{\lambda}{\bar{c} z'(T)} ; \text{ Reaktionsfortschritt } n_2(t) = n_{2,0}/e. \quad (6)$$

Der Reaktionsweg  $l_R$  ergibt sich aus dem Produkt von Reaktionszeit und Strömungsgeschwindigkeit  $V$

$$\text{Reaktionsweg für Dissoziation: } l_R = \tau_R V = \frac{\lambda}{z'(T)} \frac{V}{\bar{c}} \quad (7)$$

Dieser direkte Zusammenhang zwischen  $\lambda$  und  $l_R$  zeigt, dass der Reaktionsweg  $l_R$  immer wesentlich länger als die mittlere freie Weglänge ist.

#### Die Damköhlerzahl $Da$

Zur Charakterisierung des Reaktionsablaufes vergleichen wir den Reaktionsweg mit der Länge des umströmten Körpers und erhalten so die Damköhlerzahl  $Da$ .

$$\text{Damköhlerzahl: } Da = \frac{\text{Körperlänge}}{\text{Reaktionsweg}} = \frac{L}{l_R} = \frac{L}{V \tau_R} \quad (8)$$

Da  $L/V$  ein Maß für die Umströmungszeit des Körpers ist können wir die Damköhlerzahl auch, wie oft in der Literatur angegeben, als Verhältnis von charakteristischen Zeiten interpretieren.

$$\text{Damköhlerzahl: } Da = \frac{\text{Umströmungszeit}}{\text{char. Reaktionszeit}} = \frac{L/V}{\tau_R}$$

Die zur Knudsenzahl analoge Bildung der Damköhlerzahl ist in der folgenden Tabelle zusätzlich erläutert.

Tabelle-2- 4

Gebiet und Art der Zustandsänderung	Charakteristische Vorgangslänge bzw. Ablaufzeit	Referenzgrösse Körper-Strömung	Kennzahl
Gaskinetik Strömungsmechanik	Freie Weglänge $\lambda$ $\lambda = \bar{c} / \nu$	Körperlänge $L_r$	<b>Knudsenzahl</b> $Kn = \lambda / L$
Reaktionskinetik chemisch	Reaktionslänge $l_R$ Reaktionszeit $\tau_R$ $l_R = \tau_R V = \frac{\lambda}{z'(T)} \frac{V}{\bar{c}}$	Körperlänge $L$ Umströmungszeit $t_{\text{str}} = L/V$	<b>Damköhlerzahl</b> $Da = L/l_R$ $= L/(V\tau_R)$

Um die Kennzahl weiter zu quantifizieren ersetzen wir die Reaktionslänge durch den bereits abgeleiteten Ausdruck (7) und erhalten

$$Da = \frac{L}{V\tau_R} = \frac{L}{l_R} = \frac{\bar{c}z'(T)}{\lambda} \frac{L}{V} \quad (9)$$

Weitere Umformung mit  $\lambda/L = Kn_L$  und  $\frac{V}{\bar{c}} = \sqrt{\frac{\pi\kappa}{2}} Ma$  ergibt die Abhängigkeit der Damköhlerzahl von Mach- und Knudsenzahl:

$$\text{Damköhlerzahl für Dissoziation } Da = \frac{L}{l_R} = \sqrt{\frac{2}{\pi\kappa}} \frac{z'(T)}{MaKn_L} \quad (10)$$

Mit Hilfe der Damköhlerzahl  $Da = l_R/L_{\text{char}}$  können wir die folgenden drei Bereiche der Reaktionskinetik definieren, wobei für die Bereichsgrenzen ungefähre Anhaltswerte angegeben sind

Chemische Reaktionen im Gleichgewicht:  $Da > 100$

Chemische Reaktionen im Nichtgleichgewicht  $100 > Da > 0.1$

Chemische Reaktionen eingefroren  $0,1 > Da$

Zusätzliche Erläuterungen zu den drei chemischen Bereichen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle-2- 5

<b>Chemische Reaktionsbereiche</b>	<b>Ablauf der Chem. Reaktion</b>	<b>Damköhlerzahl <math>Da_{Lchar} = L/l_R</math></b>	<b>Da invers <math>1/Da = l_r/L</math></b>
Gleichgewicht	Reaktion folgt verzugsfrei dem Strömungszustand	<b><math>Da &gt; 100</math></b>	<b><math>1/Da &lt; 0,01</math></b>
Nichtgleichgewicht	Reaktion folgt verzögert dem Strömungszustand	<b><math>0,01 &lt; Da &lt; 100</math></b>	<b><math>0,01 &lt; 1/Da &lt; 100</math></b>
Eingefroren	Reaktionsweg so lang, dass keine Reaktionen im Bereich des Strömungsfeldes stattfindet	<b><math>Da &lt; 0,01</math></b>	<b><math>1/Da &gt; 100</math></b>

Aus der Tatsache das  $l_R \gg \lambda$  ergibt sich  $1/Da \gg Kn$ . Bei der Anwendung auf ein Höhen- Geschwindigkeitsfeld ergibt sich damit ein Höhenversatz zwischen den aerodynamischen und den reaktionskinetischen Bereichen, wobei infolge  $l_R \gg \lambda$  die reaktionskinetischen Bereichsgrenzen wesentlich niedriger liegen.

Das folgende Bild zeigt in einem Höhen- Geschwindigkeitsdiagramm diese Überlapung der strömungsmechanischen und reaktionskinetischen Bereiche.

Folgende Punkte sind weiter zu beachten.

a. Chemische Vorgänge treten erst ab einer Grenzggeschwindigkeit von etwa 2,5 km/s auf, die das Gebiet der Idealgasdynamik von dem Bereich der Realgasdynamik trennt.

b. Jede Reaktion hat ihre spezifischen Eigenschaften, weshalb die Dammköhlerzahl reaktionsgebunden ist. In einem zweiatomigen dissoziierenden Gas kann demnach eine Damköhlerzahl für die Dissoziation  $Da_{Diss}$  und eine für die Rekombination  $Da_{Rek}$  gebildet werden. Da die Rekombination 3er Stöße und Dissoziation 2er Stöße benötigt ergeben sich unterschiedliche Abhängigkeiten von Dichte und Temperatur.

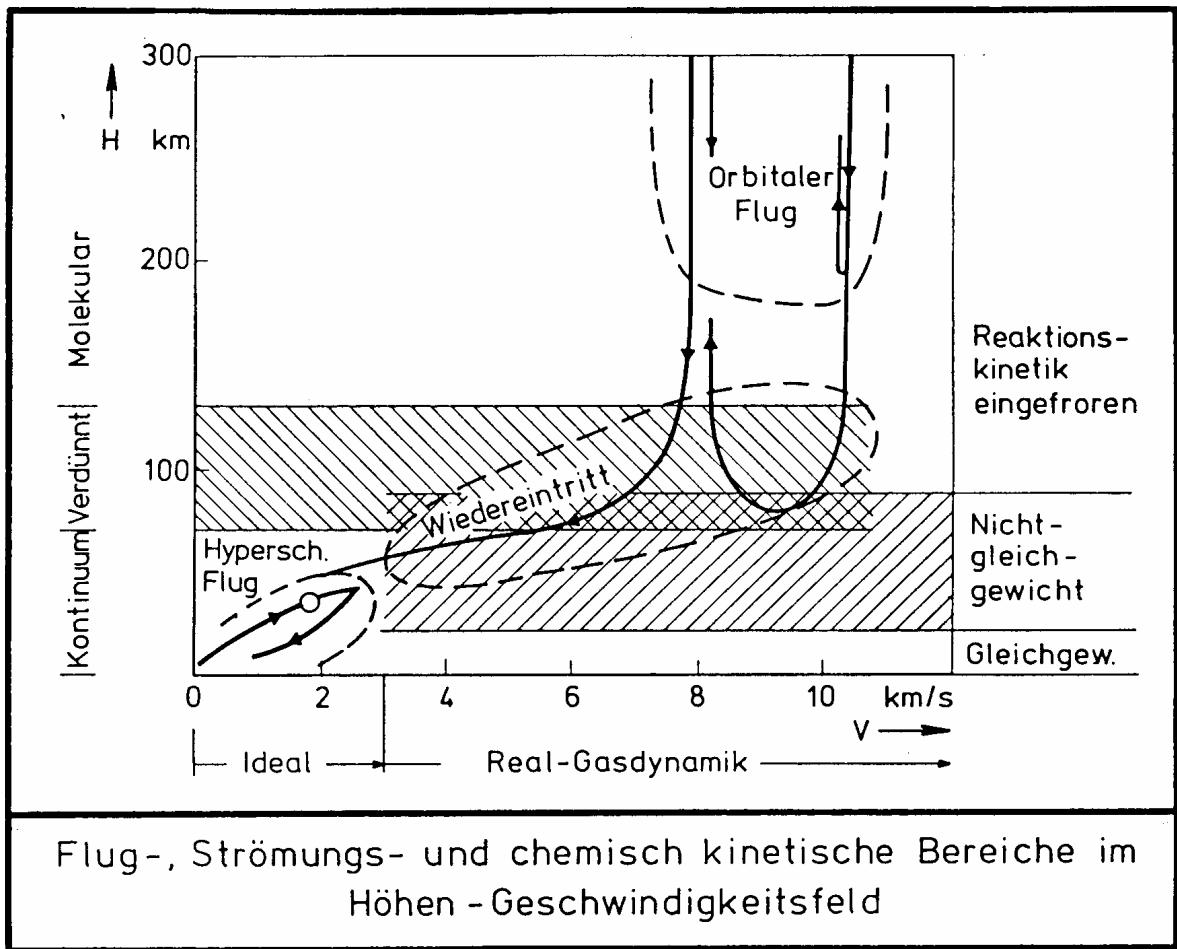


Bild 2- 13 Strömungs- und chemisch kinetische Bereiche im Höhen-Geschwindigkeitsfeld