

wird, wenn p den Gesamtdruck darstellt, mit

$$v_{\text{CO}} = \frac{p_{\text{CO}}}{p} \quad v_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p}$$

sofort

$$K_{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{v_{\text{H}_2}^2 v_{\text{O}_2}}{v_{\text{H}_2\text{O}}^2} p \quad (39)$$

und

$$K_{p_{\text{CO}_2}} = \frac{v_{\text{CO}} v_{\text{O}_2}}{v_{\text{CO}_2}} p \quad (40)$$

$K_{p_{\text{CO}_2}}$  und  $K_{p_{\text{H}_2\text{O}}}$  lassen sich wieder nach der van'tHoffschen Gleichung (Gl. 34) errechnen und sind in den Tafeln 13 und 14 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Die Ermittlung der endgültigen Gaszusammensetzung wird nun besonders einfach, wenn man die Dissoziation des Wasserdampfes und der Kohlensäure durch Einführung eines Dissoziationsgrades kennzeichnet.

1 kg dissoziierender Wasserdampf setzt sich dann zusammen aus

$$(1 - \alpha_{\text{H}_2\text{O}}) \text{ kg H}_2\text{O} \\ \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \text{ kg H}_2 + \text{O}_2$$

Für 1 kg dissoziierender Kohlensäure gilt analog die Zusammensetzung

$$(1 - \alpha_{\text{CO}_2}) \text{ kg CO}_2 \\ \alpha_{\text{CO}_2} \text{ kg CO} + \text{O}_2$$

Nach den Gl. (36), (37), (38) liegen also bei beiden Reaktionen folgende Raumverhältnisse vor:

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \text{ bzw. CO}_2 \quad (1 - \alpha) \text{ m}^3 \\ \text{H}_2 \text{ bzw. CO} \quad \alpha \text{ m}^3 \\ \text{O}_2 \quad \alpha/2 \text{ m}^3 \end{array}$$

Das Gesamtvolumen an undissoziierten und dissoziierten Bestandteilen beträgt dabei  $1 - \alpha + \alpha + \frac{\alpha}{2} = \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \text{ m}^3$ .

Die einzelnen Raumanteile sind demnach, z. B. für die Dissoziation von  $\text{H}_2\text{O}$

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 - \alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{2}} \quad v_{\text{H}_2} = \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{2}} \quad v_{\text{O}_2} = \frac{1/2 \alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{2}}$$

Die analogen Verhältnisse liegen bei  $\text{CO}_2$  vor. Somit werden Gl. (39) und (40)

$$K_{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}^3}{(1 - \alpha_{\text{H}_2\text{O}})^2 (2 + \alpha_{\text{H}_2\text{O}})} p \quad (39a)$$

$$\text{und} \quad K_{p_{\text{CO}_2}} = \frac{\alpha_{\text{CO}_2}^3}{(1 - \alpha_{\text{CO}_2})^2 (2 + \alpha_{\text{CO}_2})} p \quad (40a)$$

Da  $\alpha$  in allen Fällen klein bleibt, wird auch hinreichend genau

$$\frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)} \approx \frac{\alpha^3}{2}$$

Für die Dissoziationsgrade selbst wird dann

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt[3]{\frac{2 K_{p_{\text{H}_2\text{O}}}}{p}} \quad (41)$$

bzw.

$$\alpha_{\text{CO}_2} = \sqrt[3]{\frac{2 K_{p_{\text{CO}_2}}}{p}} \quad (42)$$

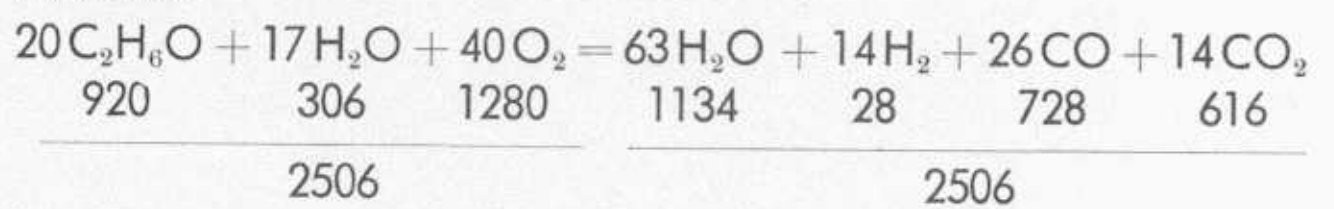
### BEISPIEL

Es ist der Dissoziationsgrad des Wasserdampfes bei  $2000^\circ \text{ abs.}$  und 10 ata zu bestimmen. Aus Tafel 14 ergibt sich  $K_{p_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,000000126$ ; es ist ferner  $p = 10 \text{ ata}$ . Mit Gl. (41) wird dann sofort  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0,00294$ .

Es besteht nun noch die Aufgabe, mit den Dissoziationsgraden auf die endgültige Gesamtzusammensetzung des Gases zurückzuschließen. Man geht dabei zweckmäßig so vor, daß man zunächst in der besprochenen Weise die volumetrische Untersuchung für die Reaktion  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  ausführt. Die sich daraus ergebenden Mengen an  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  betrachtet man als dissoziierend und bestimmt den Dissoziationsgrad des zu untersuchenden Zustandes. Mit  $\alpha$  schließt man dann auf die dissoziierenden Absolutmengen zurück und zählt diese zu den schon vorhandenen Mengen an  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  hinzu.

### BEISPIEL:

In dem letzten Rechenbeispiel ergab sich unter Beachtung des Gleichgewichtes  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  als „sekundäre“ Reaktion



Das Verbrennungsprodukt besteht also aus den Gewichtsanteilen

$$45,3\% \text{ H}_2\text{O} \quad 1,1\% \text{ H}_2 \quad 29,1\% \text{ CO} \quad 24,5\% \text{ CO}_2$$

Die hypothetische Ofentemperatur betrug dabei, wieder unter Beachtung des Gleichgewichtes,

$$T_{i_h} = 2790^\circ \text{ abs.}$$

Die Dissoziationen des Wasserdampfes und der Kohlensäure stellen nun ein endothermen Prozeß dar, durch welchen  $T_{i_h}$  etwas verringert wird. Für die Ermittlung der Dissoziationsgrade gelte daher zunächst

$$T_i = 2600^\circ \text{ abs.}$$

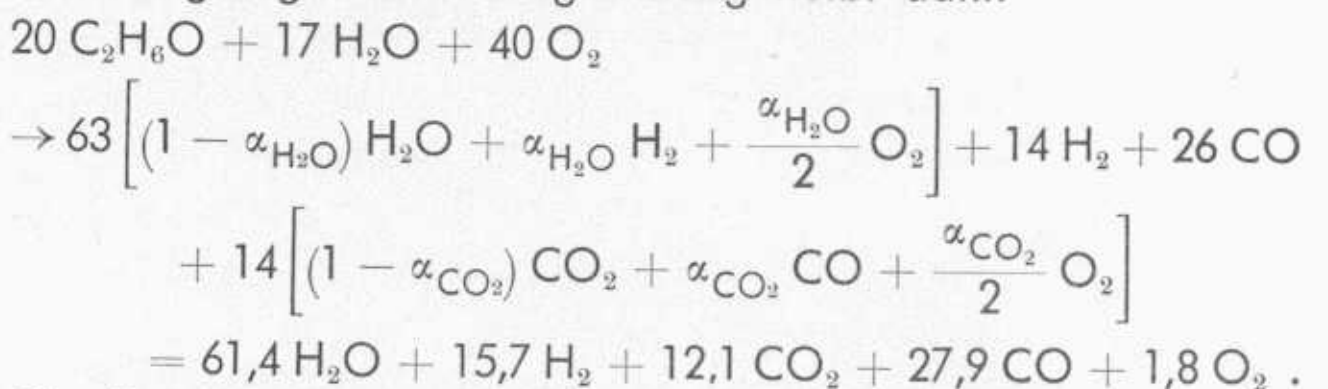
Die Richtigkeit dieser Schätzung wird später kontrolliert. Aus Tafel 13 und 14 kann hierfür entnommen werden

$$K_{p_{\text{CO}_2}} = 0,012, \quad K_{p_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,0001$$

Mit Gl. (41) und (42) sind dann die Dissoziationsgrade für einen Betriebsdruck von 10,2 ata

$$\alpha_{\text{CO}_2} = 0,133 \quad \alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0272$$

Die endgültige Reaktionsgleichung heißt dann



Die Zusammensetzung des Verbrennungsgases unter Beachtung des Gasgleichgewichtes und der Dissoziationen von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  ist also in Gewichtsteilen

$$44,1\% \text{ H}_2\text{O} \quad 1,3\% \text{ H}_2 \quad 31,1\% \text{ CO} \quad 21,2\% \text{ CO}_2 \quad 2,3\% \text{ O}_2$$

In Tafel 15 ist die Zusammensetzung des Verbrennungsgases als Funktion des Mischungsverhältnisses V für 75% Spiritus aufgetragen. Die eingestrichelten Kurven stellen die primär errechneten Werte dar. Der Unterschied ist augenfällig.

Was nun den Einfluß der Dissoziation auf die Ausströmgeschwindigkeit angeht, so kann in dem als Kriterium anzusehenden Faktor  $\sqrt{RT_i}$  die Gaskonstante R aus der nach obigem ermittelten Zusammensetzung sofort ermittelt werden. R bleibt durch die Dissoziation nicht unbeeinflusst, sondern nimmt mit fortschreitender Dissoziation etwas zu.

Auf der anderen Seite fällt aber  $T_i$  wie gesagt etwas ab, da beide der behandelten Dissoziationsvorgänge Wärme binden. Da die Gaszusammensetzung bekannt ist, kann  $T_i$  durch Abziehen der Dissoziationswärme vom „effektiven Heizwert“ sofort berechnet werden.

### BEISPIEL:

Der in dem letzten Rechenbeispiel ermittelten Zusammensetzung des Verbrennungsproduktes entspricht eine mittlere Gaskonstante

$$R = 0,441 \cdot 47,2 + 0,013 \cdot 424 + 0,212 \cdot 19,3 \\ + 0,311 \cdot 30,3 + 0,023 \cdot 26,5 = 40,4$$

Dieser Wert liegt also um ein geringes über dem aus der Primärreaktion errechneten (39,6).

Andererseits wird  $T_i$  durch den Energieverbrauch der Dissoziation herabgesetzt. 1 Mol  $\text{CO}_2$  bindet bei seiner völligen Dissoziation 68200 WE, 1 kg  $\text{CO}_2$  bindet also  $68200 : 44 = 1550 \text{ WE}$ . 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  völlig zu dissoziieren erfordert 57700 WE, 1 kg  $\text{H}_2\text{O}$  also  $57700 : 18 = 3200 \text{ WE}$ .

Pro kg Gesamtgemisch dissoziieren nun in dem betrachteten Beispiel

$$\alpha_{\text{CO}_2} \frac{616}{2506} = 0,0326 \text{ kg CO}_2 \quad \text{und} \quad \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \frac{1134}{2406} = 0,0123 \text{ kg H}_2\text{O}$$

Durch die Dissoziationen werden dem effektiven Heizwert also