



# Untersuchung der Eignung von Silanen als Treibstoffe in der Luft- und Raumfahrt

Diplomarbeit  
von  
**Bernhard Hidding**





**Universität der Bundeswehr München**  
Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik  
Institut für Thermodynamik

**Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf**  
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät  
Institut für Laser- und Plasmaphysik

## **Untersuchung der Eignung von Silanen als Treibstoffe in der Luft- und Raumfahrt**

Diplomarbeit  
von  
**Bernhard Hidding**  
Januar 2004

Betreuer: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Michael Pfitzner (UniBwMünchen)  
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Detlef Reiter (HHUDüsseldorf)



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Aufgabe und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Silane – eine Übersicht</b>	<b>5</b>
2.1	Geschichtlicher Abriss . . . . .	5
2.2	Molmassen . . . . .	7
2.3	Spezifische Dichten . . . . .	7
2.4	Schmelz- und Siedepunkte . . . . .	8
2.5	Viskositäten . . . . .	9
2.6	Selbstentzündlichkeit und Stabilität . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Thermodynamische Grundlagen</b>	<b>15</b>
3.1	Kalorische Zustandsgrößen, Wärmekapazitäten . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Thermodynamische Kenndaten von Silanen</b>	<b>19</b>
4.1	Experimentelle thermodynamische Kenndaten . . . . .	19
4.1.1	Kalorimetrische Bestimmung der Verbrennungswärme am ICT Berghausen 1999 . . . . .	24
4.2	Theoretisch ermittelte thermodynamische Daten – THERMO	26
4.2.1	Harmonischer Oszillator . . . . .	29
4.2.2	Anharmonizitäten . . . . .	31
4.3	Inkrementverfahren und Vergleich der Bildungsenthalpien von Alkanen und Silanen . . . . .	35
4.4	Thermodynamische Daten in Polynomform . . . . .	36
4.4.1	NASA CEA2 (Chemical Equilibrium and Applicati- ons) Code . . . . .	48
4.4.2	CHEMKIN Code . . . . .	51
4.4.3	CEA2, CHEMKIN und JANAF-Plots am Beispiel von Methan . . . . .	52
4.5	Silane – Graphen und Polynome . . . . .	53
4.5.1	Vergleich der verschiedenen Pentasilane . . . . .	54
<b>5</b>	<b>Chemisches Gleichgewicht</b>	<b>55</b>
5.1	Grundgleichungen . . . . .	55
5.2	Massenerhaltung . . . . .	59
5.3	Newton-Raphson-Iteration . . . . .	63
5.4	Verbrennungsprodukte des Systems Si/O <sub>2</sub> . . . . .	65
5.4.1	Literaturdaten . . . . .	66
5.4.2	Daten der Gleichgewichtsprogramme . . . . .	68
5.5	Gleichgewichtsberechnungen . . . . .	72
5.5.1	Wasserstoff . . . . .	72
5.5.2	Methan . . . . .	77
5.5.3	Pentan . . . . .	78

5.5.4	Monosilan . . . . .	79
5.5.5	Trisilan . . . . .	84
5.5.6	Pentasilan . . . . .	86
<b>6</b>	<b>Raketenantrieb</b>	<b>91</b>
6.1	Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten und Dämpfen . . . . .	91
6.2	Düsentheorie . . . . .	95
6.3	Schub . . . . .	98
6.4	Spezifischer Impuls . . . . .	100
6.5	Spezifischer Impuls und Ausströmgeschwindigkeit . . . . .	101
6.6	FAC und IAC . . . . .	102
6.7	Mehrphasige Verbrennungsprodukte . . . . .	104
<b>7</b>	<b>Berechnungen des spezifischen Impulses</b>	<b>107</b>
7.1	ICT-Berechnungen . . . . .	107
7.2	Das System H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> . . . . .	108
7.3	Hydrazine . . . . .	112
7.3.1	Hydrazin . . . . .	112
7.3.2	Monomethylhydrazin MMH . . . . .	113
7.3.3	Unsymmetrisches Dimethylhydrazin UDMH . . . . .	114
7.3.4	Hydrazine im Vergleich . . . . .	114
7.4	Kohlenwasserstoffe . . . . .	117
7.4.1	Methan . . . . .	117
7.4.2	Pentan . . . . .	117
7.4.3	RP-1 . . . . .	118
7.5	Silane . . . . .	119
7.5.1	Monosilan . . . . .	119
7.5.2	Disilan . . . . .	119
7.5.3	<i>n</i> -Trisilan . . . . .	121
7.5.4	<i>n</i> -Tetrasilan . . . . .	122
7.5.5	<i>cyclo</i> -Pentasilan . . . . .	122
7.5.6	<i>n</i> -Pentasilan . . . . .	123
7.6	Vergleich der verschiedenen Silane . . . . .	123
7.7	Vergleich der verschiedenen Treibstoff/Oxidatorkombinationen	125
7.8	Silan-Hydrazin-Konzept . . . . .	127
<b>8</b>	<b>Luftatmende Triebwerke</b>	<b>131</b>
8.0.1	Ramjet . . . . .	132
8.0.2	Scramjet . . . . .	132
8.0.3	Flammenabriss . . . . .	134
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>137</b>

<b>A</b>	<b>Graphen, Polynome und Programmdate</b>	<b>141</b>
A.1	Monosilan . . . . .	141
A.2	Disilan . . . . .	143
A.3	Trisilan . . . . .	144
A.4	<i>cyclo</i> -Trisilan . . . . .	145
A.5	<i>n</i> -Tetrasilan . . . . .	146
A.6	<i>iso</i> -Tetrasilan . . . . .	147
A.7	<i>cyclo</i> -Tetrasilan . . . . .	148
A.8	<i>n</i> -Pentasilan . . . . .	149
A.9	<i>iso</i> -Pentasilan . . . . .	151
A.10	<i>neo</i> -Pentasilan . . . . .	152
A.11	<i>cyclo</i> -Pentasilan (boat) . . . . .	153
A.12	<i>cyclo</i> -Pentasilan (twist) . . . . .	154
A.13	Vergleich der verschiedenen Pentasilane . . . . .	155
<b>B</b>	<b>CEA2-Daten für Treibstoffe, Oxidatoren und einige Reaktionsprodukte</b>	<b>156</b>
<b>C</b>	<b>Gleichgewichtsprogramm-Daten der Reaktionsprodukte</b>	<b>158</b>
C.1	CEA2 . . . . .	158
C.2	CHEMKIN . . . . .	159



# 1 Aufgabe und Motivation

Es existiert ein globales Energieproblem. Die Primärenergieerzeugung durch Kernspaltung galt lange Zeit als Lösung, dies wird heute jedoch aus ökologischen Gesichtspunkten und aufgrund der enormen Folgekosten weit kritischer gesehen und befindet sich auf dem Rückzug. Kernfusion und regenerative Energiequellen wie Solarenergie, Wind- und Wasserkraft etc. befinden sich noch in der Forschungs- beziehungsweise Entwicklungsphase. Den anderen großen Grundpfeiler der menschlichen Energieversorgung stellt die Verbrennung von Kohlen- und Kohlenwasserstoffen dar.

Seit der Entdeckung der natürlichen Kohlenwasserstoffe Erdöl und Erdgas und ihrer Eignung zu Energielieferanten nehmen flüssige und gasförmige Treibstoffe einen besonderen Platz in der Welt ein. Bis dahin kannte man den Energieträger Kohlenwasserstoff lediglich in seiner festen Form als Holz sowie Kohlenstoff als Braun- und später Steinkohle.

Erdöl und seine Derivate sind pumpbare Flüssigkeiten – ein unschätzbarer Vorteil gegenüber der Kohle. Die Umstellung von Kohle auf Erdöl revolutionierte schnell die Schifffahrt, und machte die heutige Luftfahrt sowie das Automobil erst möglich.

Allerdings ist Erdöl ein endlicher Bodenschatz und als solcher auch nicht überall auf der Welt gleichmäßig verteilt. Deutsche Wissenschaftler stellten daher im zweiten Weltkrieg aus dem verfügbaren Rohstoff Kohle über Hydrierungsreaktionen synthetisches Öl her. So erzeugtes synthetisches Benzin ist jedoch wesentlich teurer, so dass seitdem wieder ausschließlich natürliche Erdölvorkommen zur Treibstoffherzeugung genutzt werden.

Während Erdölvorkommen also Bodenschätze mit begrenztem Vorrat sind, steigt gleichzeitig der weltweite Energieverbrauch rasant an. Der Abbau und die Verteilung der noch vorhandenen Erdölvorkommen hat daher gravierende wirtschaftliche und politische Bedeutung. Deshalb wird verstärkt nach Alternativen zu den herkömmlichen aus Erdöl gewonnenen Kohlenwasserstoffen gesucht.

Eine Möglichkeit ist die Verwendung des Energieträgers Wasserstoff. Er stellt die Hauptkonkurrenz zu den Kohlenwasserstoffen dar und ist seit Jahren Objekt ausgedehnter Forschung. In dieser Arbeit wird jedoch der Frage nachgegangen, ob eine den Kohlenwasserstoffen sehr viel mehr ähnelnde Stoffklasse als Treibstoff verwendet werden kann.

In der IV. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht das Element Silicium (Si) direkt unterhalb des Kohlenstoffs (C). Daher gibt es so wie beim Kohlenstoff auch vom Silicium eine Vielzahl stabiler Wasserstoffverbindungen. Diese Siliciumwasserstoffe – so genannte Silane – sind die Homologen der Kohlenwasserstoffe (Alkane).

Alkane sind gesättigte Kohlenwasserstoffe, die nur Einfachbindungen enthalten. Silane weisen eine enge strukturelle Verwandtschaft zu den Alkanen auf, was sich anhand vieler strukturbedingter Eigenschaften wie Dichte,

Schmelz- und Siedepunkten äußert.

Siliciumwasserstoffe kennt man heute vor allen Dingen aus dem Bereich der Mikroelektronikindustrie, wo sie über CVD-Methoden (Chemical Vapor Deposition) bei der Produktion dünner Siliciumfilme zum Einsatz kommen. Aber auch die Oxidation von Monosilan wird ausgenutzt, um dünne  $\text{SiO}_2$ -Schutzfilme und elektrische Isolatoren herzustellen.

Da die Kohlenwasserstoffe in Form von Treibstoffen ihre größte Bedeutung erlangt haben, liegt die Frage nahe, ob sich die ihnen in vielen Punkten stark ähnelnden, in anderen aber auch deutlich unterscheidenden Siliciumwasserstoffe ebenfalls als Treibstoffe eignen. Dann könnte man dem Wasserstoff und den Kohlenwasserstoffen die Siliciumwasserstoffe als dritte Treibstoffgruppe zur Seite stellen.

Hier wird zunächst ihrer technologischen Vorreiterrolle wegen die Verwendungsmöglichkeit in der Luft- und Raumfahrt untersucht. Dies ist auch deswegen angebracht, weil gerade in diesem Bereich primär die Performance-Eigenschaften eines Treibstoffs entscheidend sind, und nicht so sehr dessen Herstellungskosten. Ein neuer Treibstoff hat nämlich – weitgehend unabhängig von der Herstellungsmethode – zu Beginn zwangsläufig viel höhere Literpreise als etablierte Treibstoffe, weil er nicht von Beginn an in derselben Quantität hergestellt werden kann.

Dabei sind die beiden Bausteine der Silane – Silicium und Wasserstoff – im Prinzip nahezu unbegrenzt verfügbar. Silicium ist mit über 25 % Massenanteil nach Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste. Es liegt dort aber nicht elementar, sondern zumeist mit Sauerstoff gebunden zum Beispiel in Form von Sand vor. Für Wasserstoff gilt das gleiche: Er kommt ebenfalls hauptsächlich als Oxid in Form von Wasser vor. Wollte man Silicium und Wasserstoff aus diesen Quellen nutzbar machen, müsste man daher zunächst unter Energieeinsatz die Bindungen zum Sauerstoff aufbrechen.

Die erwarteten hauptsächlichlichen Verbrennungsprodukte von Silanen sind Wasser und Siliciummono- und Dioxid. Die Einflüsse dieser in erhöhter Menge freigesetzter Stoffe auf die Umwelt sind noch nicht so genau bekannt. Es könnte sich hier aber ein Vorteil gegenüber den Verbrennungsprodukten der Kohlenwasserstoffe ergeben: Kohlenmonoxid ist ein Atemgift, und Kohlendioxid steht im starken Verdacht, über den Treibhauseffekt für die Erwärmung der Erdatmosphäre mitverantwortlich zu sein. Beide sind in Ballungsräumen mitverantwortlich für das Smog-Phänomen.

Silicium hat im Gegensatz zum Kohlenstoff auch die Möglichkeit, einige sehr stabile Nitridverbindungen einzugehen, darunter das sehr bekannte Silicium(tetra-)nitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Dieser Stoff wird vielfach in der Industrie eingesetzt, da er aufgrund seiner kompakten Struktur (Phenakit-ähnlich) eine große Härte, hohe Dichte und hohe Zerfallstemperatur besitzt. Zudem ist er ein Nichtleiter und nahezu chemisch inert.

Es stellte sich im Verlauf dieser Arbeit heraus, dass große Organisationen der Luft- und Raumfahrt wie NASA, AIAA und JANAF in den 80er

Jahren mit großem Erfolg Monosilan als Additiv zu Wasserstoff und auch zu Kohlenwasserstoffen in Scramjet-Brennkammern eingesetzt haben.

Im ersten Teil dieser Untersuchung wird relevantes chemisches, physikalisches und thermodynamisches Datenmaterial der Silane gesammelt, das die Grundlage jeder weitergehenden Überlegung bildet. Aufgrund der chemischen und strukturellen Ähnlichkeiten bietet sich häufig der Vergleich zu den Alkanen an. Thermodynamische Eigenschaften der Silane werden aus der statistischen Thermodynamik heraus abgeleitet.

Anschließend werden im zweiten Teil Überlegungen angestellt, wie sich diese thermodynamischen Charakteristika in einem Antriebssystem äußern und welche Konsequenzen sich ergeben. Hierzu wird zunächst mit Hilfe zweier verschiedener Computerprogramme zur Berechnung chemischen Gleichgewichts ausgearbeitet, welche Reaktionsprodukte sich bei der Verbrennung von Silanen ergeben. Um den Umfang dieser Diplomarbeit nicht zu sprengen, steht dabei die Verbrennung mit Sauerstoff im Vordergrund.

Auf der Grundlage der so ermittelten chemischen Gleichgewichtskompositionen werden dann mit Hilfe des NASA-Standardverfahrens charakteristische Größen für Raketentriebwerke, in denen Silane verbrannt werden, berechnet und den Kenngrößen etablierter Raketentreibstoffe gegenübergestellt.



## 2 Silane – eine Übersicht

### 2.1 Geschichtlicher Abriss

Friedrich Wöhler und Heinrich Buff stellten im Jahre 1857 durch Umsetzung von Aluminium/Silicium-Legierungen mit wäßriger Salzsäure die ersten Silane dar. C. Friedel und A. Ladenburg zeigten 1867, dass es sich bei den dabei entstandenen Verbindungen um Monosilan  $\text{SiH}_4$  und  $\text{SiHCl}_4$  gehandelt haben musste. Das Disilan  $\text{Si}_2\text{H}_6$  wurde erst im Jahr 1902 von H. Moissan und S. Smiles durch Protolyse von Magnesiumsilicid gewonnen.

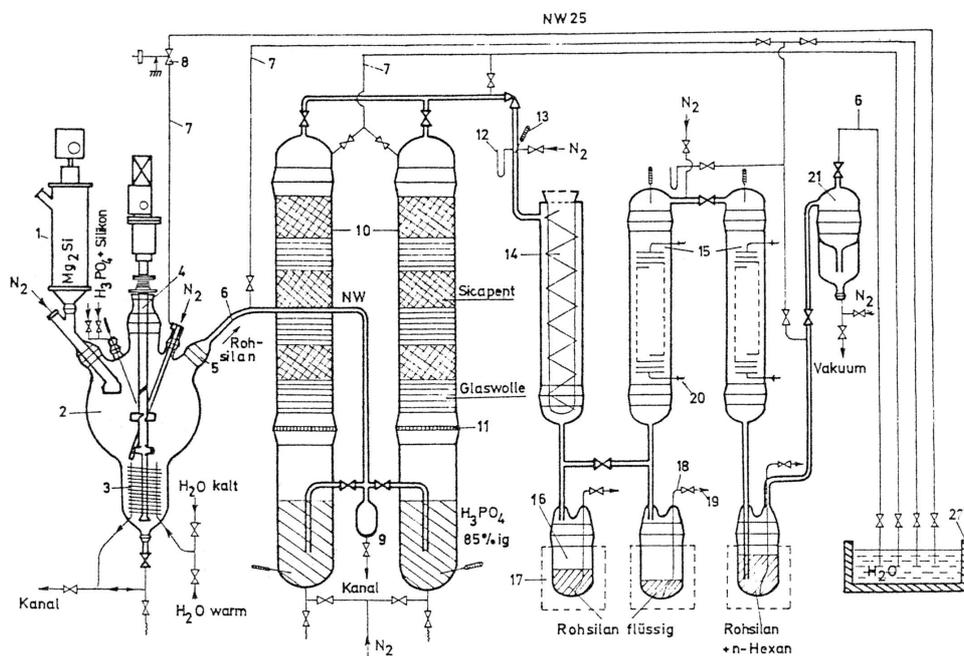


Abbildung 1: Aufbau einer Silanherstellungsanlage nach der STOCKSCHEN ZERSETZUNG

Pionier der Silanforschung war Alfred Stock [1], Karlsruhe. Darüber hinaus arbeitete er daran, auch von Bor Hydride zu synthetisieren – die Borane. Auf Stock geht unter anderem das Verfahren der so genannten STOCKSCHEN ZERSETZUNG zur Herstellung von 'Rohsilan' zurück. Hierbei werden Alkali- und Erdalkalimetallsilicide, bevorzugt Magnesiumsilicid  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , protolytisch zersetzt. Um dies zu erreichen, gibt man zweckmäßigerweise  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Pulver zu etwa 20%iger Phosphorsäure in einen Reaktor. Abbildung 1 zeigt den Aufbau einer solchen Stock'schen Zersetzungsapparatur. Im Reaktor (in der Abbildung ganz links) bilden sich dann Silane verschiedenster Kettenlänge. Diese haben verschiedene Siedepunkte und können in einer an den Reaktor angeschlossenen Destillationskolonne fraktioniert werden. Hauptbestandteile des Rohsilans sind Tri- und Tetrasilan, es werden jedoch auch auch höhere

Silane bis zum Pentadekasilan  $\text{Si}_{15}\text{H}_{32}$  [2] und sogar  $\text{Si}_{21}\text{H}_{44}$  [3] erzeugt. Abbildung 2 zeigt ein Gaschromatogramm eines Rohsilangemisches.

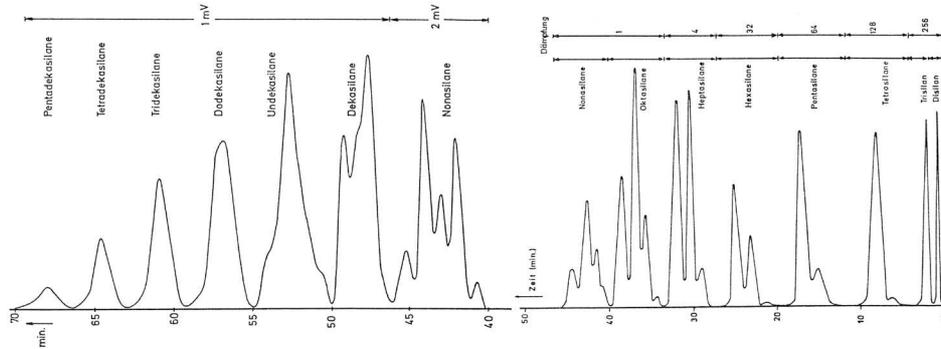


Abbildung 2: Gaschromatogramm eines Silangemisches von Mono- bis Pentadekasilan

In den 30er Jahren musste Stock nach Amerika auswandern. Mit seinem Ausscheiden schief auch die Silanforschung weltweit weitgehend ein. Erst in den 60er Jahren nahm Franz Fehér in Köln die Stockschen Arbeiten wieder auf [4]. An seinem Institut wurde bis in die 80er Jahre hinein umfangreiche Silanforschung betrieben. Um an größere Mengen Rohsilan zu kommen, setzte auch diese Arbeitsgruppe auf die Stocksche Zersetzung. Dies ist auch heute noch die einfachste Methode, obwohl längst einige andere (auch organische) Verfahren der Silanherstellung bekannt sind.

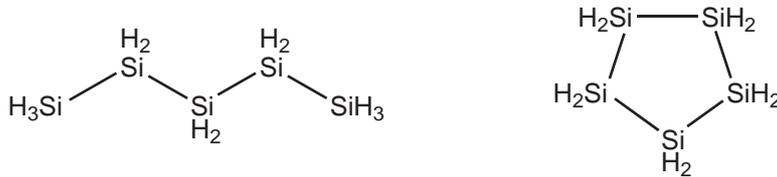


Abbildung 3: *n*-Pentasilan  $n\text{-Si}_5\text{H}_{12}$ , *cyclo*-Pentasilan  $\text{cyclo-Si}_5\text{H}_{10}$

Die acyclischen Silane haben analog zu den acyclischen Alkanen die Summenformel  $\text{Si}_x\text{H}_{2x+2}$ . Anders als für die kurz-kettigen Alkane mit Methan, Ethan, Propan und Butan existieren jedoch für die Silane keine Eigennamen. Hier ist die Nomenklatur mit Monosilan, Disilan, Trisilan, Tetrasilan und so weiter von Anfang an systematisch. Daneben kennt man seit den 60er Jahren auch cyclische Silane mit der Summenformel  $\text{Si}_x\text{H}_{2x}$ , beispielsweise das *cyclo*-Pentasilan und das *cyclo*-Hexasilan.

Der Anteil der verzweigten Formen in Rohsilangemischen steigt mit der Anzahl der möglichen Isomere an. So gibt es neben dem geradkettigen Pentasilan auch das cyclische Pentasilan (siehe Abbildung 3) und die verzweigten *iso*- und *neo*-Formen (siehe Abbildung 4).

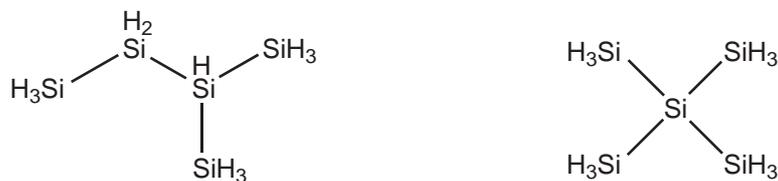


Abbildung 4: *iso*-Pentasilan  $iso\text{-Si}_5\text{H}_{12}$ , *neo*-Pentasilan  $neo\text{-Si}_5\text{H}_{12}$

## 2.2 Molmassen

Das Element Silicium ist in Form von 3 verschiedenen Nukliden stabil. Es handelt sich um die Isotope  $^{28}_{14}\text{Si}$  (Häufigkeit: 92,23 %),  $^{29}_{14}\text{Si}$  (4,67 %) und  $^{30}_{14}\text{Si}$  (3,10 %). Das  $^{29}_{14}\text{Si}$  eignet sich für NMR-spektroskopische Untersuchungen.

1 mol eines chemischen Stoffes enthält per definitionem die gleiche Zahl kleinster Teilchen (Atome, Moleküle). Dies ist die so genannte LOSCHMIDTSCHE ZAHL  $L$  oder auch AVOGADRO-KONSTANTE  $N_A$ . Der Zahlenwert beträgt  $L \equiv N_A = 6,0220453 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Die Atommasse von Silicium wird durch das Verhältnis von seiner molaren Masse  $M$  (Masse pro mol) zur Avogadro-Konstanten wiedergegeben:

$$m_{\text{Si}} = \frac{M_{\text{Si}}}{N_A} \quad (2.1)$$

$$\iff M_{\text{Si}} = m_{\text{Si}} \cdot N_A \quad (2.2)$$

Mit Rücksicht auf die Isotopenhäufigkeitsverteilung ergibt sich nach dieser Umformung insgesamt eine molare Masse des Siliciums von  $28,0855 \text{ g mol}^{-1}$ . Die Molmasse von Wasserstoff beträgt  $1,00794 \text{ g mol}^{-1}$ .

Die mit diesen Werten errechneten Molmassen der Silane sind in Tabelle 1 aufgeführt.

## 2.3 Spezifische Dichten

Die Atommasse von Silicium ist ungefähr doppelt so groß wie die von Kohlenstoff. Daher sind auch die spezifischen Dichten der Silane im Vergleich zu den Alkanen wesentlich größer.

Alkane haben unter anderem auch deswegen recht geringe Dichten, da es sich bei ihnen um unpolare Moleküle handelt. Es können sich also keine elektrostatischen Anziehungskräfte ausbilden, die die Dichte zusätzlich erhöhen würden. Ein solcher Zusatzeffekt ist aufgrund der Stellung im Periodensystem auch bei den Silanen nicht zu erwarten.

Abbildung 5 zeigt die Entwicklung der spezifischen Dichten der linearen, unter Standardbedingungen flüssigen Silane und Alkane im Vergleich. Ab dem Octasilan wurden die Dichten graphisch extrapoliert.

Eine hohe volumenspezifische Energiedichte eines Energieträgers ist generell im mobilen Bereich, besonders aber in der Luft- und Raumfahrt von

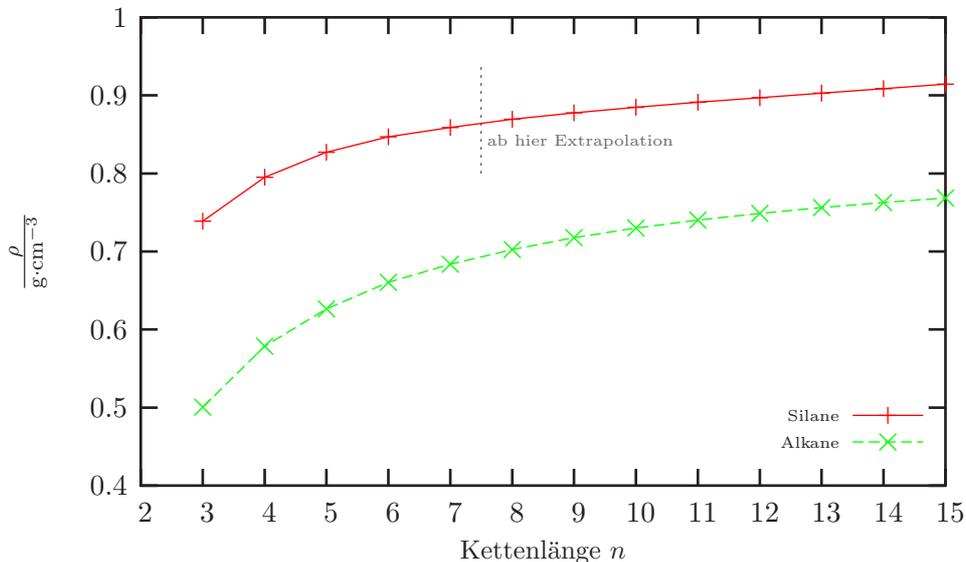


Abbildung 5: Dichten von  $n$ -Silanen und  $n$ -Alkanen

Vorteil. Eine hohe Dichte bedeutet, dass das Tankvolumen und damit auch das Tankgewicht klein gehalten werden kann. Man kann dann entweder die Gesamtmasse eines Flugkörpers kleiner ansetzen oder aber mehr Nutzlast transportieren.

Silane mit ihren hohen Dichten weisen also hier Vorteile gegenüber den Alkanen, aber natürlich auch gegenüber Wasserstoff auf. Dieser hat selbst in flüssigem Zustand lediglich eine Dichte von  $0,07079 \text{ g/cm}^3$ .

Die spezifische Dichte als solche geht allerdings nicht direkt in die Leistungsbilanz eines Raketentreibstoffs ein. Sie beeinflusst aber die spezifische Energiedichte maßgeblich.

## 2.4 Schmelz- und Siedepunkte

Der unpolare Charakter der  $n$ -Alkane ist auch dafür verantwortlich, dass sie niedrigere Siedepunkte als polare Verbindungen gleicher Molekülmasse besitzen. Es bilden sich jedoch aufgrund von nichtstatischen, induzierten Dipolmomenten London-Kräfte aus. Die Siedepunkte der Alkane zeigen einen monotonen, regelmäßigen Anstieg.

Im Gegensatz dazu weisen alle physikalischen Eigenschaften, die mit der festen Phase in Zusammenhang stehen, wie Sublimationsenthalpien, Löslichkeiten, und eben auch die Schmelzpunkte eine Alternanz auf. Die Schmelzpunkte der Alkane mit einer geraden Anzahl von C-Atomen liegen tendenziell höher als jene mit einer ungeraden Anzahl. Ursache für diese Schmelzpunktalternanz sind – neben Packungseffekten, also den jeweiligen Besonderheiten beim Einbau in die Kristallgitter – gerade bei den kurz-

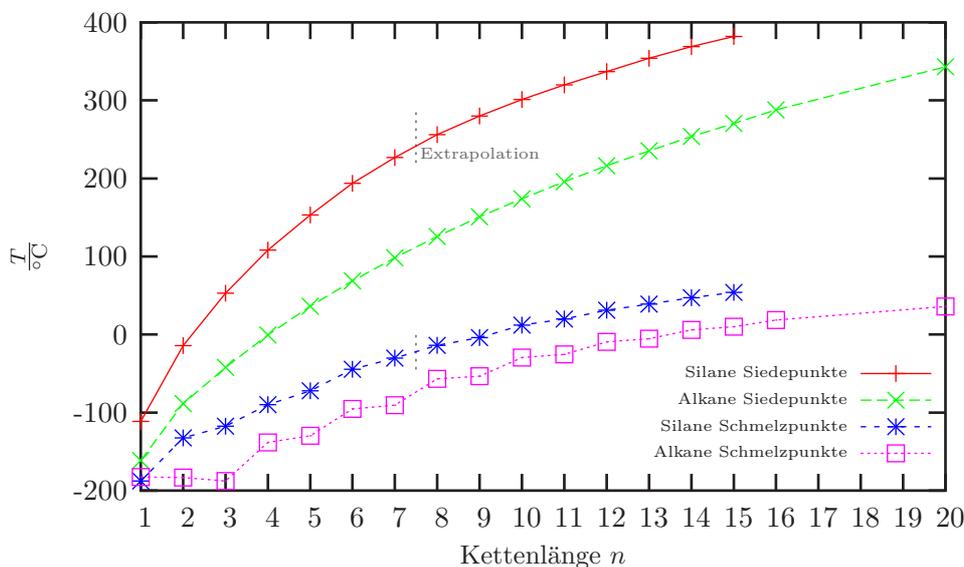


Abbildung 6: Schmelz- und Siedepunkte von  $n$ -Silanen und  $n$ -Alkanen

kettigeren Alkanen die schwachen intermolekularen Wechselwirkungen von Methylgruppen [5].

Die verfügbaren Daten der Silane zeigen, dass auch hier die Kurve der Siedepunkte monoton und regelmäßig ansteigt. Im Verlauf der Schmelzpunkte ist die strukturelle Verwandtschaft zu den Alkanen erkennbar, denn hier tritt ebenfalls eine Schmelzpunktalternanz auf. Hier ist diese jedoch weit weniger ausgeprägt, was durch die höhere Molekülmasse begründet werden kann.

Abbildung 6 zeigt die Entwicklung der Schmelz- und Siedepunkte der linearen Silane und Alkane im Vergleich. Ab dem Octasilan wurde wieder graphisch extrapoliert.

Treibstoffe sollen in einem möglichst breiten Temperaturintervall flüssig sein, weil sie nur dann gut pumpbar sind. Dieses flüssige Intervall ist bei den Silanen im Verhältnis zu den Alkanen zu höheren Temperaturen verschoben und tendenziell etwas breiter.

Die Tabelle 1 gibt eine Übersicht über Aggregatzustände bei Normalbedingungen, Molmassen, Dichten sowie Schmelz- und Siedepunkte der verschiedenen linearen Siliciumwasserstoffe. Das Präfix  $n$ - gibt an, dass es sich um normale, das heißt also um unverzweigte Silane handelt.

## 2.5 Viskositäten

Viskositäten von Flüssigkeiten sind für die Luft- und Raumfahrt relevant, um Pumpen und Zuleitungen angemessen spezifizieren zu können. Man unterscheidet zwischen der dynamischen (oder ‘absoluten’) Viskosität  $\eta$  und

Silan  <i>n</i> -Form: Si <sub>x</sub> H <sub>2x+2</sub>  <i>cyclo</i> -Form: Si <sub>x</sub> H <sub>2x</sub>	Aggregatzustand bei STP	Molmasse g/mol	Dichte ρ bei STP g/cm <sup>3</sup>	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C
SiH <sub>4</sub>	(g)	32,11726	1,35 · 10 <sup>-3</sup> bei -185 °C: 0,68 (Kirk-Othmer [6])	-187,7 (Wiberg [7])	-111,3 (Gmelin [8])
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	(g)	62,21864	2,865 · 10 <sup>-3</sup> bei -20 °C: 0,686 (Gmelin [8])	-132,5 (Gmelin [8])	-14,3 (Gmelin [8])
Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	(l)	92,32002	0,739 (Fehér [4])	-117,4 (Gmelin [8])	53 (Gmelin [8])
<i>n</i> -Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	(l)	122,4214	0,795 (Fehér [4])	-89,9 (Fehér [9])	108,1 (Fehér [9])
<i>cyclo</i> -Si <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	(l)	150,5065	0,973 (Fehér [10])	-16,8 (Fehér [10])	173,3 (Fehér [9])
<i>n</i> -Si <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	(l)	152,52278	0,827 (Fehér [4])	-72,2 (Gmelin [8])	153,2 (Gmelin [8])
<i>n</i> -Si <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	(l)	182,62416	0,847 (Fehér [4])	-44,7 (Gmelin [8])	193,6 (Gmelin [8])
<i>n</i> -Si <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	(l)	212,72554	0,859 (Fehér [4])	-30,1 (Gmelin [8])	226,8 (Gmelin [8])
<i>n</i> -Si <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	(l)	242,82692	0,8694 (ab hier	-14 extra-	256 poliert)
<i>n</i> -Si <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	(l)	272,9283	0,8775	-4	280
<i>n</i> -Si <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	(l)	303,02968	0,8848	12	301
<i>n</i> -Si <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	(l)	333,13106	0,8913	20	320
<i>n</i> -Si <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	(l)	363,23244	0,8971	31	337
<i>n</i> -Si <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	(l)	393,33382	0,9029	39	354
<i>n</i> -Si <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	(l)	423,4352	0,9086	47	369
<i>n</i> -Si <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	(l)	453,53658	0,9146	54	382

Tabelle 1: Übersicht Silane I

der kinematischen Viskosität  $\nu$ . Einheit der dynamischen Viskosität ist  $1 \text{ N s m}^{-2} = 1 \text{ Pa s} = 1 \text{ Poise}$  (veraltet).

Die kinematische Viskosität als Maß für die innere Reibung einer Flüssigkeit ist der Quotient der dynamischen Viskosität und der Dichte der Flüssigkeit. Sie hat daher die Einheit  $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Eine veraltete Einheit für die kinematische Viskosität ist das Stokes. Es gilt:  $1 \text{ Stokes} = 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

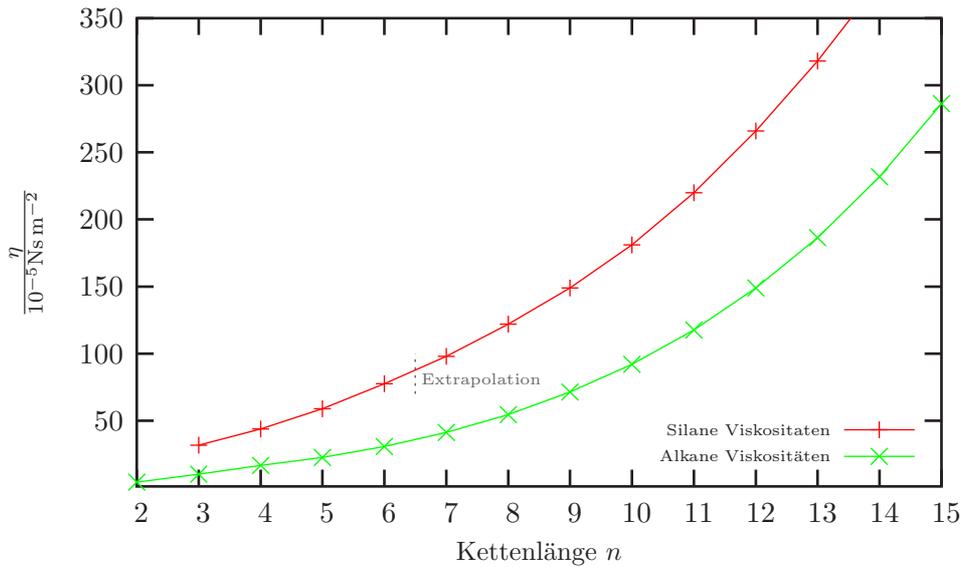


Abbildung 7: Viskositäten von  $n$ -Silanen und  $n$ -Alkanen bei  $20^\circ\text{C}$

Viskositäten werden heute meist mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters bestimmt. Man kann die Viskosität von Flüssigkeiten aber auch mit Hilfe des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes bestimmen (historisch stammt die Einheit Poise hierher). Dazu muss man das Volumen  $V$  messen, das bei bekanntem Überdruck  $\Delta p$  durch eine Kapillare mit dem Radius  $r$  und der Länge  $l$  fließt:

$$\eta = \frac{\Delta p \pi r^4 \tau}{8lV} \quad (2.3)$$

Bei Newtonschen Flüssigkeiten sind  $\eta$  und  $\rho$  Stoffeigenschaften, die nur von der Temperatur (und in geringem Maße vom Druck) abhängen. Viskositäten nehmen mit steigender Temperatur ab, da die intermolekularen Kräfte abnehmen. Die Temperatur muss daher bei Messungen bekannt sein und konstant gehalten werden.

Eine Variante der Viskositätsmessung ist es, relative Messungen durchzuführen. Dazu bestimmt man das Verhältnis der Viskosität der zu vermessenden und einer Referenzflüssigkeit. Ist die Viskosität der Referenzflüssigkeit bekannt, so kann man über dieses Verhältnis die Viskosität der zu vermessenden Substanz bestimmen.

Abbildung 7 zeigt die dynamischen Viskositäten einiger flüssiger Silane

[11] und Alkane [12] im Überblick, wobei die Viskositäten ab dem Heptasilan wieder graphisch extrapoliert wurden.

In Tabelle 2 sind Brechungsindices, dynamische Viskositäten sowie die Oberflächenspannung einiger Silane aufgeführt. Die Messungen der Oberflächenspannung [11] und die Messungen der Viskosität wurden alle bei 20 °C durchgeführt.

## 2.6 Selbstentzündlichkeit und Stabilität

Die kurzkettigen Silane sind extrem pyrophor. Mit zunehmender Kettenlänge und abnehmendem Dampfdruck nimmt diese Selbstentzündlichkeit an Luft jedoch ab. Daher ist Heptasilan  $\text{Si}_7\text{H}_{16}$  bei Raumtemperatur nicht mehr spontan selbstentzündlich, wie Peter Plichta<sup>1</sup>, ein Mitglied der Fehér-Gruppe, 1970 herausfand [13]. Diese Entdeckung konnte ihm nur gelingen, weil er zuvor erfolgreich Pyrolyseversuche an Rohsilan unternommen hatte. Dabei kommt es zu Kettenverlängerung der Siliciumkette durch Bildung weiterer Si-Si-Bindungen und infolgedessen zu stark erhöhter Bildung langkettiger Silane. Die so erhaltenen Mengen an höheren Silanen konnten fraktioniert werden und standen so erstmals in Reinform zur Verfügung [14]. Bis dahin hatte man höhere Silane nur in Form von Spuren als Bestandteile von Rohsilangemisch darstellen können.

Die neuen Erkenntnisse über die Selbstentzündlichkeit (höherer) Silane wurden in der Folgezeit von verschiedenen Seiten bestätigt, wobei einer Beobachtung zufolge Heptasilan nach mehreren Minuten an der Luft schließlich doch beginnt, mit der Luft unter Bildung von braunem Siliciummonoxid zu reagieren [3].

Die Abhängigkeit der Selbstentzündlichkeit vom Dampfdruck konnte anhand des *n*-Hexasilans überprüft werden. Dieses entzündet sich bei 0 °C auch nicht sofort, sondern erst nach einer gewissen Zeit. Weiterhin wurde aus den Dampfdruckformeln berechnet, dass sich auch *n*-Pentasilan an Luft bei ca. -27 °C nicht mehr spontan entzündet [15].

Diese Eigenschaft der höheren Silane wird in vielen Chemiebüchern noch heute nicht berücksichtigt [7]. Es heißt im Gegensatz dazu sogar oft ausdrücklich, dass alle Silane sich bei Berührung mit Luft spontan entzünden oder explodieren [16]. Dieser stockende Informationsfluss gerade in so einem wichtigen Punkt hat mit Sicherheit mit dazu beigetragen, dass das heute verfügbare Wissen über höhere Silane recht spärlich ist.

Silane sind bei Raumtemperatur unter Luftabschluss über sehr lange

---

<sup>1</sup>Plichta schockte die Professoren Fehér, Baudler und Hieber damit, dass er während eines Gespräches unvermittelt ein mit Heptasilan gefülltes Reagenzglas öffnete und die ölige, glasklare Substanz in den auf den Tisch stehenden Aschenbecher goß. Während die Anwesenden irritiert beobachteten, wie sich das Heptasilan unerwarteterweise an Luft nicht selbst entzündete, leitete Plichta die Verbrennungsreaktion mit Hilfe eines Streichholzes ein, woraufhin das Silan in charakteristischer Weise schießpulverartig abbrannte.

Zeit ohne Veränderung haltbar. Dieser Zustand des Silans ist allerdings kein Gleichgewichtszustand. Vielmehr ist die "Quasistabilität" wohl darauf zurückzuführen, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit von Silan extrem gering ist, wie schon 1960 vermutet wurde [17].

Bei Lichteinfall oder Verunreinigung durch Spuren von Sauerstoff kann aber je nach Intensität und Wellenlänge innerhalb von Tagen oder Wochen eine Gelbfärbung einsetzen, die mit einem leichten Druckanstieg verbunden ist. Dies ist vermutlich auf die Bildung von Polysilen zurückzuführen, einer Substanz, die sich auch bei der Photolyse von Silanen bildet. Dieses Polysilen hat die Bruttoformel  $\text{SiH}_y$ . Mit sinkendem  $y$  nimmt die gelbliche Färbung zu, so dass Polysilen der Bruttoformel  $\text{SiH}_{1,95}$  noch weißlich-gelb ist,  $\text{SiH}_{1,28}$  aber bereits eine intensiv-gelbe Farbe hat [18].

Die Fehér-Gruppe hat bisher von allen Forschungsgruppen mit Abstand die größten Mengen an (höheren) Silanen produziert und deswegen auch große Erfahrung mit ihrer Handhabung gesammelt. Diese Gruppe äußerte sich ausdrücklich über die Beständigkeit von Silanen an inerte Atmosphäre, und zwar gerade über die höheren Homologen dieser Verbindungsklasse. Von ihnen wurde beispielsweise Tri- und Tetrasilan jahrelang in Stahlbehältern aufbewahrt, ohne dass jegliche Zersetzungserscheinung beobachtet werden konnte [19].

Silan	Brechungsindex	dyn. Viskosität $\frac{\text{dyn}}{10^{-5}\text{Ns m}^{-2}}$	Oberflächenspannung $\frac{\text{dyn cm}^{-1}}$
<i>n</i> -Form: $\text{Si}_x\text{H}_{2x+2}$			
<i>cyclo</i> -Form: $\text{Si}_x\text{H}_{2x}$			
$\text{Si}_3\text{H}_8$	1,4978 (Fehér [4])	31,8 (Fehér [4])	18,7 (Fehér [4])
2-Silyl-Trisilan ( <i>iso</i> -Tetrasilan) $\text{SiH} - (\text{SiH}_3)_3$	1,5451 (Fehér [4])	39,5 (Fehér [4])	19,1 (Fehér [4])
<i>n</i> - $\text{Si}_4\text{H}_{10}$	1,5477 (Fehér [4])	43,8 (Fehér [4])	20,9 (Fehér [4])
2-Silyl-Tetrasilan $\text{SiH}_3 - \text{SiH}_2 - \text{SiH}(\text{SiH}_3)_2$	1,5711 (Fehér [4])	52,2 (Fehér [4])	21,1 (Fehér [4])
<i>cyclo</i> - $\text{Si}_5\text{H}_{10}$	-	54,6 (extrapoliert)	-
<i>n</i> - $\text{Si}_5\text{H}_{12}$	1,5733 (Fehér [4])	58,9 (Fehér [4])	22,4 (Fehér [4])
3-Silyl-Pentasilan $(\text{SiH}_3) - (\text{SiH}_2)_2 - \text{SiH}(\text{SiH}_3)_2$ (verunreinigt mit 2-Silyl-Pentasilan)	1,5880 (Fehér [4])	68,9 (Fehér [4])	22,8 (Fehér [4])
<i>n</i> - $\text{Si}_6\text{H}_{14}$	1,5902 (Fehér [4])	77,5 (Fehér [4])	23,4 (Fehér [4])
<i>n</i> - $\text{Si}_7\text{H}_{16}$	1,6004 (Fehér [4])	98,0 (extrapoliert)	24,2 (Fehér [4])
<i>n</i> - $\text{Si}_8\text{H}_{18}$	- (ab hier	122,0 extra-	- poliert)
<i>n</i> - $\text{Si}_9\text{H}_{20}$	-	149,0	-
<i>n</i> - $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$	-	181,0	-
<i>n</i> - $\text{Si}_{11}\text{H}_{24}$	-	220,0	-
<i>n</i> - $\text{Si}_{12}\text{H}_{26}$	-	266,0	-

Tabelle 2: Übersicht Silane II

### 3 Thermodynamische Grundlagen

Die Darstellung thermodynamischer Daten und Zusammenhänge wird durch einige historische Entwicklungen etwas verkompliziert. Zum einen existieren verschiedene Energieeinheiten, nämlich die veraltete Kalorie und die SI-Einheit Joule. Desweiteren hat man es mit den beiden Druckeinheiten Atmosphäre (atm) und Bar zu tun. Infolge der Umstellung auf Bar änderten sich auch die Werte der Standardbildungsenthalpien, da diese sich auf Standardbedingungen von Temperatur und Druck STP (Standard conditions of Temperature and Pressure) beziehen.

Weiterhin werden einige Variablen in der thermodynamischen Literatur für andere Größen verwendet als sonst auf weiten Gebieten der Physik üblich. Ein Beispiel hierfür ist das auf Masse bezogene spezifische Volumen, dass mit dem Kleinbuchstaben  $v$  bezeichnet wird und keine Geschwindigkeit meint. Zusätzlich werden zur Vereinfachung bisweilen Vektorstriche weggelassen, da die physikalische Aufgabenstellung oft einen eindimensionalen, linearen Fall betrachtet.

Als Grundlage der Umrechnungen alter kcal-Angaben (aus den 70er Jahren) wird in dieser Arbeit die internationale Tafelkalorie  $\text{kcal}_{\text{T}}$  verwendet. Das heißt also, es wird mit dem Umrechnungsfaktor  $1 \text{ kcal}_{\text{T}} = 4186,8 \text{ J}$  gerechnet. Die JANAF-Tafeln hingegen rechnen mit einem Umrechnungsfaktor von 4184.

Die Summe aller Energieformen in einem abgeschlossenen System ist konstant. Die Änderung der inneren Energie  $dU$  eines Systems ist gleich der Summe der zugeführten Wärme  $\delta Q$  und der am System verrichteten Arbeit  $dW$ . Dies ist der 1. HAUPTSATZ DER THERMODYNAMIK

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (3.1)$$

Vereinbarungsgemäß hat dem System zugeführte Energie ein positives, ihm entzogene ein negatives Vorzeichen. In einem einfachen kompressiblen System, in dem ein Verbrennungsvorgang stattfindet, gilt für die Volumenarbeit (der bei Verbrennungsvorgängen wichtigsten Form von Arbeit):

$$\delta W = -p dV \quad (3.2)$$

Dabei macht man die Annahme, dass der Einfluss des Gravitationsfeldes vernachlässigbar und daher der Druck im gesamten System konstant ist. So bekommt der 1. Hauptsatz die Form

$$dU = \delta Q - p dV \quad (3.3)$$

das heißt also

$$dU = \delta Q \quad \text{für } V = \text{const} \quad (3.4)$$

Bei konstantem Volumen ist also die Änderung der inneren Energie  $U$  gleich der zugeführten Wärmemenge.

Der 2. HAUPTSATZ DER THERMODYNAMIK beschreibt die Änderung der Entropie  $dS$ , und lautet für interne reversible Vorgänge

$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{int}^{rev} \quad (3.5)$$

$$\iff T dS = \delta Q$$

Setzt man dieses in den 1. Hauptsatz ein, erhält man die so genannte ERSTE  $TdS$ -GLEICHUNG

$$T dS = dU + p dV \quad (3.6)$$

Oft werden chemische Prozesse allerdings auch bei konstantem Druck durchgeführt. Man definiert daher eine neue Zustandsfunktion, die Enthalpie  $H$ :

$$H = U + pV \quad (3.7)$$

Für das totale Differential  $dH$  folgt

$$dH = dU + d(pV) = dU + p dV + V dp \quad (3.8)$$

Setzt man nun für die differentielle Änderung der inneren Energie Gleichung (3.3) ein, erhält man

$$\begin{aligned} dH &= \delta Q - p d\tilde{v} + p d\tilde{V} + V dp \\ &= \delta Q + V dp \end{aligned} \quad (3.9)$$

Also folgt

$$dH = \delta Q \quad \text{für } p = \text{const.} \quad (3.10)$$

Die ZWEITE  $T dS$ -GLEICHUNG ergibt sich wiederum durch Substitution von  $\delta Q$  zu

$$T dS = dH - V dp \quad (3.11)$$

Beide  $T dS$ -Gleichungen sind äquivalente Formulierungen der so genannten GIBBSCHEN FUNDAMENTALGLEICHUNG.

Zur Notation: Extensive Größen werden im allgemeinen mit Großbuchstaben bezeichnet, auf Masse bezogene extensive Größen dagegen im allgemeinen mit Kleinbuchstaben (so bezeichnet zum Beispiel  $h = u + pV$  die spezifische Enthalpie, Einheit  $\text{J kg}^{-1}$ ). Ein Querstrich bedeutet, dass es sich bei der entsprechenden Größe um eine molare Größe handelt. Eine Ausnahme der Regel ist zum Beispiel die intensive Größe Temperatur  $T$  ( $t$  ist traditionell durch Zeitangaben besetzt). So lauten die  $T dS$ -Gleichungen auf Masseeinheiten bezogen

$$T ds = du + p dv \quad (3.12)$$

$$T ds = dh - v dp \quad (3.13)$$

beziehungsweise auf Mol bezogen

$$T d\bar{s} = d\bar{u} + p d\bar{v} \quad (3.14)$$

$$T d\bar{s} = d\bar{h} - \bar{v} dp \quad (3.15)$$

### 3.1 Kalorische Zustandsgrößen, Wärmekapazitäten

Eine Wärmekapazität beschreibt differentiell die Temperaturänderung  $dT$ , die ein System zeigt, wenn man ihm eine bestimmte Wärmemenge  $\delta Q$  zuführt:

$$c = \frac{\delta Q}{dT} \quad (3.16)$$

Man unterscheidet zwischen der Wärmekapazität bei konstantem Volumen  $c_v$  und der bei konstantem Druck  $c_p$ . Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck  $c_p$  ist größer, da die zugeführte Wärmemenge  $\delta Q$  nicht nur zur Erhöhung der Temperatur, sondern auch noch zur Verrichtung von Volumenarbeit (Expansion des Systems) verwendet wird.

Kalorische Zustandsgrößen zeigen die Abhängigkeit von innerer Energie  $u$  (oder Enthalpie  $h$ ) von je zwei Zustandsgrößen wie Druck  $p$  und Temperatur  $T$ :

$$u = u(T, v) \quad (3.17)$$

$$h = h(T, p) \quad (3.18)$$

Die totalen Ableitungen dieser Größen sind

$$du = \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v}_{\equiv c_v} dT + \cancel{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T} dv \quad (3.19)$$

$$dh = \underbrace{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p}_{\equiv c_p} dT + \cancel{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T} dp \quad (3.20)$$

Die partiellen Differentialquotienten nach der Temperatur  $c_v \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$  und  $c_p \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$  sind die so genannten spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen beziehungsweise bei konstantem Druck. Bei idealen Gasen ist die innere Energie  $u$  beziehungsweise die Enthalpie  $h$  nur von der Temperatur abhängig. Die beiden anderen partiellen Ableitungen nach dem Volumen  $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$  und nach dem Druck  $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T$  sind also gleich Null.

Die Annahme eines idealen Gases ist insofern generell vernünftig, als es sich bei Verbrennungsvorgängen im allgemeinen um Systeme hoher Temperaturen und ausreichend geringer Dichten handelt.

Die Gleichungen (3.19) und (3.20) vereinfachen sich somit zu

$$du = c_v dT \quad (3.21)$$

$$dh = c_p dT \quad (3.22)$$

Eine Integration führt zu

$$u(T) - u_{ref} = \int_{T_{ref}}^T c_v dT \quad (3.23)$$

$$h(T) - h_{ref} = \int_{T_{ref}}^T c_p dT \quad (3.24)$$

Das Verhältnis der spezifischen Wärmen  $c_p$  und  $c_v$  wird Isentropenexponent genannt und mit dem Symbol  $\kappa$  abgekürzt

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} \quad (3.25)$$

Ebenfalls gilt

$$c_p - c_v = R \quad (3.26)$$

Mit  $c_v = \frac{c_p}{\kappa}$ , der umgeformten Gleichung (3.25), ergibt sich dann aus Gleichung (3.26) weiterhin

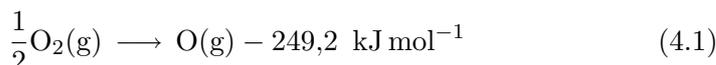
$$\begin{aligned} c_p &= R + c_v \\ &= R + \frac{c_p}{\kappa} \\ c_p - \frac{c_p}{\kappa} &= R \\ c_p \left(1 - \frac{1}{\kappa}\right) &= R \\ c_p &= \frac{R}{1 - \frac{1}{\kappa}} = \frac{R}{\frac{\kappa}{\kappa} - \frac{1}{\kappa}} = \frac{R}{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \\ &= \frac{\kappa R}{\kappa - 1} \end{aligned}$$

## 4 Thermodynamische Kenndaten von Silanen

### 4.1 Experimentelle thermodynamische Kenndaten

Die Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_{f,298}^\circ$  eines Stoffes ist die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H_{f,298}^\circ$  seiner Bildungsreaktion aus den reinen Elementen im Standardzustand. Dieser Standardzustand ist heute durch eine Temperatur von  $T = 298,15$  K und einen Druck von  $p = 1$  bar (früher 1 atm) definiert. Da viele Elemente dennoch in unterschiedlichen Modifikationen vorkommen können (Polymorphismus), legt man zusätzlich fest, dass der Standardzustand diejenige Modifikation meint, die unter den Standardbedingungen von Druck und Temperatur die thermodynamisch stabilste ist. Die einzige Ausnahme bildet der Phosphor, bei dem man die experimentell leichter zugängliche, instabile Modifikation (weißer Phosphor) ausgewählt hat. Die Elemente in ihrem Standardzustand haben definitionsgemäß eine Standardbildungsenthalpie von  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Sauerstoff zum Beispiel liegt in Reinform als gasförmiges  $\text{O}_2$  vor. Seine Standardbildungsenthalpie ist  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Standardbildungsenthalpie von atomarem Sauerstoff ist dagegen



Im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen ist das heute verfügbare thermodynamische Datenmaterial über Silane eher mager. Darüber hinaus finden sich in der Literatur widersprüchliche Angaben beispielsweise zu den Werten der Bildungsenthalpien.

Frühe Arbeiten von Ogier im Jahr 1880 [20] und Wartenberg im Jahr 1913 [21] berichten ebenso wie Bichowsky und Rossini im Jahr 1936 [22] und auch das US National Bureau of Standards im Jahr 1952 [23] von negativen Bildungsenthalpien für  $\text{SiH}_4$ , und zwar im Bereich von  $-8,7$  bis  $-14,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Die beträchtlichen Schwankungen der Messwerte sorgten für Zweifel, die durch weitere Beobachtungen noch verstärkt wurden.

Eine Mischung von Wasserstoff und feinem Siliciumpulver, über mehrere Tage bei Temperaturen bis  $480^\circ\text{C}$  und einem Druck von einer Atmosphäre in einem Reaktor gehalten, führte nicht zur Bildung von Silanen [24]. Es wurde auch kein Druckabfall beobachtet. Andererseits führte eine Mischung von Wasserstoff mit zugesetztem Monosilan bei  $425^\circ\text{C}$  unter 100 Atmosphären zu vollständiger *Zersetzung* des Silans [25].

Unter solchen Bedingungen hätten aber die negativen Bildungsenthalpien im Zusammenspiel mit den Gleichungen für die freie Enthalpie für Silicium, Wasserstoff und Monosilan aufgrund der daraus resultierenden Gleichgewichtskonstanten in beiden Fällen zur Bildung großer Silanmengen führen müssen.

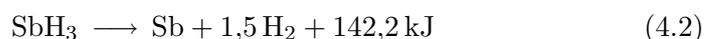
Diese Inkonsistenzen gaben Brimm und Humphreys 1957 Anlass dazu, weitere Untersuchungen anzustellen. Sie wählten eine direkte kalorimetri-

sche Methode, bei der reines Silan bei 680 °C zu kristallinem Silicium und Wasserstoff zersetzt und dabei die Zersetzungsenergie gemessen wurde. Im Gegensatz zu allen vorherigen Messungen erhielten sie dabei für die Bildungsenthalpie von  $\text{SiH}_4$  *positive* Werte, und zwar  $+7,8 \pm 3,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  [17]. Aufgrund der großen Standardabweichung wurde das Vorzeichen der Bildungsenthalpie zur Sicherheit nochmals mit Hilfe einer anderen Methode überprüft. Das Ergebnis bestätigte das positive Signum.

In den 60er Jahren wurde die zwiedeutige Sachlage überdeutlich. Die Amerikaner Gunn und Green ermittelten sowohl für Mono- und Disilan [26], als auch für Trisilan [27] positive Werte, während fast zeitgleich in Deutschland die Gruppe um Fehér aus ihren Experimenten [28] wiederum negative Bildungsenthalpien erhielt.

Dabei benutzten die Deutschen die Verbrennung von Silanen in einer kalorimetrischen Bombe unter Sauerstoffüberschuss bei 30 Atmosphären [29], während Gunn und Green die Zersetzung der Silane zu Silicium und Wasserstoff in einem explosiven Gemisch mit  $\text{SbH}_3$  kalorimetrierten.

Letztere machten sich dabei die Erkenntnisse ihrer voraus gegangenen Arbeiten zunutze, in denen sie die Bildungsenthalpien von Arsan und Stiban bestimmt hatten [30]. Der Antimonwasserstoff  $\text{SbH}_3$  (Monostiban) besitzt nämlich eine sehr hohe positive Bildungsenthalpie von +142,2 kJ:



Aufgrund dieses stark endothermen Charakters hat er die Eigenschaft, sich in einem geschlossenen Behälter bei einem Druck von über etwa 0,05 bar explosiv und quantitativ in seine Elemente zu zerlegen, sobald das Gas an einer Stelle genügend erhitzt wird. Dies kann beispielsweise durch einen Metalldraht erfolgen. Diese Tendenz zur Autokatalyse zeigt sich auch ohne externe Einflüsse schon bei normalen Temperaturen daran, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit in reinen Glasgefäßen zunächst sehr gering ist, dann aber mit der Menge des abgeschiedenen Antimons stark zunimmt.

Die Bestimmung der Standardbildungsenthalpie über die Messung der Zersetzungswärme ist insofern eine elegante Methode, da hierbei auf experimentellem Wege die Definition der Standardbildungsenthalpie nachvollzogen wird, wenn auch in umgekehrter Richtung.

Gunn und Green fanden nun heraus, dass durch den Zusatz von Stibin (oder auch Stannan, dessen Bildungsenthalpie noch etwas höher ist als die von Stibin) auch Hydride mit weniger stark ausgeprägtem endothermen Charakter dazu gebracht werden können, sich nach Triggerung mit einem Heizdraht ebenfalls quantitativ in die Elemente zu zersetzen. Dazu muss dem zu untersuchenden Hydrid eine gewisse Menge Stibin zugesetzt werden, die umso höher ausfallen muss, je niedriger die zu bestimmende Bildungsenthalpie dieses Hydrids ist. Das Stibin dient also gewissermaßen als Katalysator für die Zersetzungsreaktion des zweiten Hydrids.

Löst man nun die explosive Zersetzungsreaktion dieser Stibin-Hydrid-Mischung aus, wird gasförmiger Wasserstoff frei, der aufgefangen und so als Maß dafür dienen kann, wieviel Prozent der Untersuchungssubstanz sich tatsächlich zersetzt hat. Man kann dabei davon ausgehen, dass sich das Stibin auf jeden Fall quantitativ zersetzt. Die Differenz der gesamten entstandenen Wasserstoffmenge und der vom Stibin zu erwartenden Wasserstoffgasmenge steht dann in direktem Zusammenhang zu der zersetzten Menge des zweiten Hydrids.

Weitere Voraussetzung für das Gelingen dieser Methode ist, dass das im Stibin enthaltene Antimon mit dem anderen Hydrid keine Verbindungen bildet, die das Gesamtergebnis verfälschen würden. Diese Prämisse ist zum Beispiel für Phosphine, Borane und Germane, aber eben auch für Silane erfüllt.

Die experimentelle Methode von Gunn & Green hat den nicht zu unterschätzenden Vorteil, äußerst sparsam mit den Silanvorräten umzugehen. Für eine Messung wird nur etwa 1 mmol Silan benötigt. Um diese Silanmenge annähernd zu 100 % zu zersetzen, muss man etwa die zwei- bis vierfache Menge an Stibin zusetzen. Die benötigte Stibinmenge steigt mit zunehmender Kettenlänge des Silans an, da mit wachsender Kettenlänge immer mehr Si-Si-Bindungen vorhanden sind, die aufgebrochen werden müssen.

Tabelle 3 zeigt eine Übersicht der bis 1964 veröffentlichten experimentellen Werte. Die Amerikaner ermittelten in den Jahren 1961 – 1963 Bildungsenthalpien von Mono-, Di- und Trisilan. Es ist anzumerken, dass sie damals davon ausgingen, dass das dabei erzeugte elementare Silicium in kristalliner Form vorlag. In den Standardwerken nimmt man heute jedoch an, dass das Silicium amorphen Zustand annimmt. Der amorphe Zustand von Silicium liegt energetisch etwa 1 kcal höher als der kristalline, der Nullpunkt für die Berechnung der Standardbildungsenthalpie verschiebt sich also dadurch um 1 kcal. Diese Korrektur wurde von Gunn & Green damals nicht gemacht. Wendet man sie an, muss man also pro Si-Atom noch 1 kcal = 4,186 kJ hinzurechnen. Der Wert von Gunn & Green für die Standardbildungsenthalpie beispielsweise von Trisilan würde also mit Korrektur statt  $108,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  dann  $121,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  betragen, da der Korrekturwert für 3 Siliciumatome  $3 \cdot 4,186 \text{ kJ} = 12,558 \text{ kJ}$  beträgt.

Wie aus der Tabelle 3 ersichtlich ist, fühlten sich beide Forschungsgruppen durch die jeweilige Tendenz, also Steigerung beziehungsweise Abnahme der Bildungsenthalpien zu höheren Silanen hin bestätigt. Die offenbar systematisch bedingten Unterschiede führten jedoch dazu, dass das Vorzeichen der Bildungsenthalpie wiederum in Amerika durch thermische Zersetzung von Silanen an einem Thermoelement geprüft wurde. Das Vorzeichen war hiernach positiv.

Daraufhin machte sich in der Fehér-Gruppe der Chemiker Hartmut Rohmer daran, den Wahrheitsgehalt der eigenen Ergebnisse zu überprüfen. Er stellte in seiner – leider ansonsten unveröffentlichten – Dissertation 1967

	Gunn & Green		Fehér et al.	
	$\frac{\Delta H_{f,298}^\circ}{\text{kcal mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_{f,298}^\circ}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_{f,298}^\circ}{\text{kcal mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_{f,298}^\circ}{\text{kJ mol}^{-1}}$
SiH <sub>4</sub>	+7,3	+30,6	-11,3	-47,3
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	+17,1	+71,6	-35,8	-149,9
Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+25,9 (g)	+108,4 (g)	-54,4 (l)	-227,1 (l)
<i>n</i> -Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	-	-70,8 (l)	-296,4 (l)

Tabelle 3: Vergleich der ermittelten Bildungsenthalpien

fest [31], dass die Fehér-Gruppe genau wie andere Wissenschaftler vor ihnen von einer falschen Annahme ausgegangen waren und deshalb als Resultat negative Standardbildungsenthalpien erhielten.

Während nämlich Gunn & Green die Bildungsenthalpien mit ihrer Methode auf direktem Wege bestimmen konnten, nahm die Fehér-Gruppe gewissermaßen einen Umweg, indem sie einen Verbrennungsprozess mit dem Oxidator Sauerstoff untersuchten. Einen solchen Verbrennungsprozess kann man als einen Prozess auffassen, bei dem zunächst alle Si-Si- und Si-H-Bindungen der Silane aufgebrochen werden müssen. Anschließend reagieren die Elemente Silicium und Wasserstoff mit dem Sauerstoff. Dabei entsteht Wasser und Siliciumoxide.

Da die Standardbildungsenthalpie von allen Siliciumoxiden bekannt ist (beispielsweise tabelliert in den JANAF-Tafeln), kann man auch über diesen Verbrennungsprozess prinzipiell die Standardbildungsenthalpie der Silane ermitteln. Dazu muss man die gesamte Verbrennungswärme messen und davon die bekannte Wärme abziehen, die durch die Bildung der Siliciumoxide aus den Elementen entsteht. Bei stöchiometrischer Umsetzung bleibt dann die Bildungsenthalpie des Silans übrig.

Genau hier hat die Fehér-Gruppe aber den entscheidenden Fehler gemacht. Sie nahm nämlich aufgrund des im Kalorimeter herrschenden hohen Sauerstoffdruckes von 30 bar an, dass sich das Silicium stöchiometrisch komplett zu SiO<sub>2</sub> umsetzen würde. Dies war aber nicht der Fall. Rohmer wiederholte die früheren Verbrennungsversuche und untersuchte erstmals den Verbrennungsrückstand in der kalorimetrischen Bombe. Dabei stellte er fest, dass das schneeweiße SiO<sub>2</sub> wechselnde Mengen einer braunen Masse einschloss beziehungsweise überdeckte. Diese Substanz konnte als elementares Silicium identifiziert werden.

Die Verbrennung ist also unter diesen Bedingungen (Raumtemperatur!) nicht vollständig. Interessanterweise bleibt laut Rohmer mit zunehmender Kettenlänge des vermessenen Silans überproportional mehr elementares Silicium übrig. Dies könnte auch einen Zusammenhang zu der abnehmenden Selbstentzündlichkeit der Silane haben. Es ist nachvollziehbar, dass bei abnehmender Heftig- beziehungsweise Schnelligkeit der Verbrennungsreaktion mehr Silicium im Laufe der Verbrennung durch eine äußere Siliciumoxidschicht eingeschlossen wird und dadurch unverbrannt bleibt.

Da elementares Silicium definitionsgemäß eine Standardbildungsenthalpie von  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$  besitzt, wird die Verschiebung der experimentellen Werte der Fehér-Gruppe zu negativen Werten hin verständlich. Dies soll am Beispiel des Trisilans deutlich gemacht werden.

Geht man von einer Verbrennungsreaktion aus, bei der das Silicium komplett zum  $\text{SiO}_2$  durchreagiert, lautet die Reaktionsgleichung

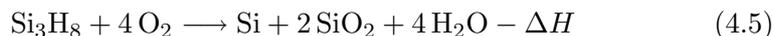


Flüssiges  $\text{H}_2\text{O}$  hat die Standardbildungsenthalpie  $-286,25 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\text{SiO}_2$  im Quarzzustand  $-910,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Folglich lautet die dazugehörige Enthalpiebilanz

$$\begin{aligned} x + 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} &= \underbrace{3 \cdot \left( -910,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)}_{-2731,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} + \underbrace{4 \cdot \left( -286,25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)}_{-1145 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} - \underbrace{\Delta H}_{+3000 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \\ &= -876,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Misst man nun in einem Kalorimeter die bei der Reaktion entstehende Verbrennungswärme (Einheit  $\text{kJ g}^{-1}$ ), so kann man mit Hilfe der Molekularmasse des Trisilans (Einheit  $\text{g mol}^{-1}$ ) auf das  $\Delta H$  schließen. Hat dieses beispielsweise den Wert  $\Delta H = -3000 \text{ kJ mol}^{-1}$ , so ergibt sich auf der rechten Seite das Ergebnis  $-3876,5 \text{ kJ mol}^{-1} - (-3000 \text{ kJ mol}^{-1}) = -876,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Es würde sich also für das Trisilan eine Standardbildungsenthalpie von  $\Delta H_{f,298}^\circ = -876,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  ergeben.

Wird aber – eher der Realität in einer Kalorimeterbombe entsprechend – ein Siliciumatom von dem Reaktionsprodukt  $\text{SiO}_2$  eingeschlossen, so dass es nicht mehr mit dem Sauerstoff reagieren kann, lautet die Reaktionsgleichung



und die dazugehörige Enthalpiebilanz

$$\begin{aligned} x + 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} &= \underbrace{\text{Si}}_{0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} + \underbrace{2 \cdot \left( -910,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)}_{-1821 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} + \underbrace{4 \cdot \left( -286,25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)}_{-1145 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} - \underbrace{\Delta H}_{+3000 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \\ &= +34 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Damit ergibt sich aber einen Wert von  $-2966 \text{ kJ mol}^{-1} - (-3000 \text{ kJ mol}^{-1}) = +34 \text{ kJ mol}^{-1}$ , man erhält also eine positive Bildungsenthalpie.

#### 4.1.1 Kalorimetrische Bestimmung der Verbrennungswärme am ICT Berghausen 1999

Im Jahre 1999 wurde erneut ein Versuch unternommen, die Standardbildungsenthalpie eines Silans experimentell zu bestimmen [32]. Diesmal wurde erstmals ein ringförmiges Silan mit 5 Siliciumatomen untersucht. Es handelt sich um das *cyclo*-Pentasilan  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$ . Dieses *cyclo*-Silan bot sich deshalb an, weil es aus leicht zugänglichen organischen Ausgangssubstanzen herstellbar ist. Man ist also nicht auf eine vergleichsweise aufwendige Stocksche Zersetzungsapparatur angewiesen.

Besonders geeignet zur Herstellung ist das Decaphenylcyclopentasilan  $\text{Si}_5\text{ph}_{10}$ , da zum einen die Ringstruktur vorgegeben und zum anderen der Phenylrest durch Umsetzung mit wasserfreien Halogenwasserstoffen unter bestimmten Reaktionsbedingungen durch Halogene substituiert werden kann. Das entstehende cyclische Halogensilan lässt sich anschließend mit Lithiumaluminiumhydrid zum unsubstituierten *cyclo*-Silan hydrieren [10]. Im wesentlichen besteht die Synthese von *cyclo*-Pentasilan aus den folgenden 3 Schritten

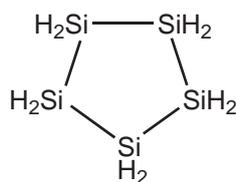
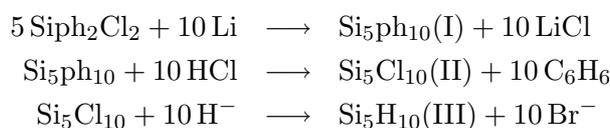


Abbildung 8: Schemazeichnung *cyclo*-Pentasilan

Aufgrund von Gleichung (3.10) ist über die Messung der Wärmeänderung die Möglichkeit gegeben, Enthalpie-Änderungen experimentell zu bestimmen.

Dies geschieht in Kalorimetern, in denen die zu vermessende Probe unter festgelegten Bedingungen verbrannt wird. Beim adiabatischen Kalorimeter befindet sich die kalorimetrische Bombe in einem Wasserbad, das durch einen adiabatischen Mantel thermisch gegen die Umgebung isoliert ist. In dieser quasiadiabatischen Umgebung erhöht sich die Temperatur des Kalorimeterwassers durch die bei der Verbrennung des Brennstoffes innerhalb des Kalorimeters entstehende Wärme gegenüber seiner Anfangstemperatur. Diese Temperaturerhöhung wird gemessen.

Zur Bestimmung des Brennwertes muss neben der Temperaturerhöhung des Kalorimeters seine Wärmekapazität, die Einwaage der Brennstoffprobe sowie bei an Luft beziehungsweise Sauerstoff selbstentzündlichen Substanzen auch noch die Wärmemenge, die durch eventuell vorhandene Hilfsmittel wie zum Beispiel Zündpillen freigesetzt wird, berücksichtigt werden.

Das Kalorimeter wird mit Hilfe einer Bezugssubstanz kalibriert und steht anschließend für die eigentlichen Messungen zur Verfügung.

Grundlage der Messungen am ICT war das Standardverfahren nach DIN 51 900. Diese Vorschrift bezieht sich allerdings auf nicht selbstentzündliche flüssige oder feste Brennstoffe. Diese werden in einen Tiegel gegeben und mit einem Zünddraht verbunden, mit dem man die Verbrennungsreaktion elektrisch auslöst.

*Cyclo*-Pentasilan ist jedoch an Luft – und erst Recht an Sauerstoff – unter normalen Bedingungen selbstentzündlich. Die Vorgaben aus DIN 51 900 mussten daher dahingehend abgeändert werden. Das Silan muss in geschlossenen Ampullen aufbewahrt werden, um vor der Sauerstoffatmosphäre in der Kalorimeterbombe zunächst geschützt zu sein. Um die Verbrennungsreaktion einzuleiten, muss lediglich das gläserne Probenbehältnis zerstört werden.

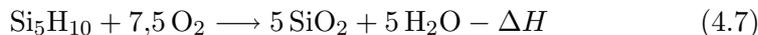
Während die Fehér-Gruppe in den 60er Jahren die Glasampullen durch die Wucht eines kleinen, herunterschwingenden Hämmerchens mechanisch zum Zerbersten brachte, benutzte das Team am ICT Zündpillen, wie sie bei der Zündung von Treibladungspulvern oder von Sprengstoffen verwendet werden. In ausreichender Stärke gewährleisteten solche Zündpillen, dass die verwendeten Glasampullen mit einer Wandstärke von 1 mm durch die Explosion zerstört werden. Die Wärmeentwicklung der Zündpillen ist gering und unterliegt produktionsbedingt nur einer kleinen Streuung. Daher ist die Temperaturerhöhung durch die Zündpillen im Vergleich zu der Temperaturerhöhung durch die Freisetzung der zu untersuchenden Substanz klein. Die Zündpillen produzieren daher nur einen minimalen Fehler, der allerdings dennoch im Gesamtergebnis berücksichtigt wurde.

Zwar wird zum Einleiten der eigentlichen Verbrennungsreaktion in der kalorimetrischen Bombe aufgrund der Selbstentzündlichkeit kein Zündfunke benötigt, andererseits aber wird die Zündpille selbst wiederum elektrisch getriggert. Dabei ist darauf zu achten, dass Kupferdrähte einen Metallbrand in der Verbrennungsbombe auslösen. Man muss daher auf Kupferdrähte verzichten, und sie beispielsweise durch Nickeldrähte ersetzen.

Zur Kalibrierung wurde wie üblich Benzoesäure verwendet. Zusätzlich kam in Vorversuchen Decan  $C_{10}H_{22}$  zum Einsatz.

Bei den Verbrennungsschüssen mit dem *cyclo*-Pentasilan bildete sich als Verbrennungsrückstand ein sehr feinkörniges Pulver. In Unkenntnis der Arbeit von Rohmer ging man – genau wie die Fehér-Gruppe anfangs – von einer kompletten Umsetzung des Siliciums zu  $SiO_2$  aus. Damit lautete die

angenommene Reaktionsgleichung



Die gemessene Verbrennungswärme betrug ca. 35,2 kJ/g. Es wurde also die dazugehörige folgende Enthalpiebilanz aufgestellt:

$$\begin{aligned} x + 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} &= \underbrace{5 \cdot \left(-910,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)}_{-4552,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} + \underbrace{5 \cdot \left(-286,25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)}_{-1431,25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} - \underbrace{\left(-35,2 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \cdot 150,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}_{+5297,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \\ &= -686,15 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Damit kam man für die Standardbildungsenthalpie von  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$  auf einen Wert von  $-690 \text{ kJ mol}^{-1}$  (es wurde vom sich bei exakter Rechnung ergebendem Wert von  $-686,15 \text{ kJ mol}^{-1}$  aufgerundet).

Berechnungsgrundlage waren hierbei die Werte  $-910,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $\text{SiO}_2$  im Quartzzustand,  $-286,25 \text{ kJ mol}^{-1}$  für flüssiges  $\text{H}_2\text{O}$  sowie die mit dem Kalorimeter gemessene spezifische Verbrennungswärme von  $-35,2 \text{ kJ g}^{-1}$  und die Molmasse von  $150,5 \text{ g mol}^{-1}$  für  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$ .

Aufgrund der oben beschriebenen falschen Annahme spiegeln die experimentellen Ergebnisse nicht die tatsächlichen Verhältnisse wider. Es muss bezweifelt werden, ob die kalorimetrische Methode nach DIN 51 900 im Falle der Silane überhaupt erfolgreich anwendbar ist. Vielversprechender ist in Anlehnung an die Methode von Gunn & Green der Einsatz von zusätzlichen Zersetzungshilfen wie zum Beispiel Stibin.

Noch exaktere Werte können aber vielleicht durch moderne Methoden wie Accelerated Rate Calorimetry (ARC) und Differential Scanning Calorimetry (DSC) erhalten werden. Mit Hilfe dieser Techniken soll ähnlich wie bei der Methode von Gunn & Green die Zersetzung eines Silans in die Elemente vermessen werden. Anders als bei Gunn & Green ist hier aber kein chemisches Hilfsmittel nötig, da die Zersetzung vollständig durch äußere Wärmezufuhr gesteuert wird. Versuche nach diesen Methoden können am ICT Berghausen durchgeführt werden.

## 4.2 Theoretisch ermittelte thermodynamische Daten – THERMO

Neben der experimentellen Herangehensweise hat man zur Erhebung thermodynamischer Daten die Möglichkeit, sich dem Problem auf theoretischem Wege zu nähern. Solche *ab initio*-Rechnungen stützen sich zentral auf die statistische Zustandssumme und sind in den letzten Jahren mit steigender Rechenleistung erstens immer genauer geworden und können zweitens auf immer größere Moleküle angewendet werden. Man kann so aus spektroskopischen Ergebnissen ohne zusätzlichen experimentellen Aufwand thermodynamische Daten über einen weiten Temperaturbereich ermitteln. Gerade

für die hohen Temperaturen, die bei Verbrennungsprozessen auftreten, sind theoretische Berechnungen daher wichtig. Experimentelle Absicherung solcher Ergebnisse ist aber dennoch immer wünschenswert.

Die Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^\circ$  chemischer Elemente machen an den Temperaturen Sprünge, an denen Phasenübergänge stattfinden. Beispielsweise liegt elementares Silicium nur bis 1865 K in amorpher beziehungsweise kristalliner Form vor. Wird dem Silicium weiter Energie zugeführt, wird diese zunächst zur Aufbringung der Schmelzenthalpie verwendet. Erst wenn das Silicium die Phase gewechselt hat und flüssig geworden ist, steigt die Temperatur weiter an. Die Flüssigkeit verdampft schließlich bei etwa 3504,6 K zum einatomigen Gas. Es kommt zur Bildungsenthalpie dann eine Verdampfungsenthalpie dazu.

Elementphasenübergänge machen daher theoretische Betrachtungen unangenehm, da infolgedessen auch die Standardbildungsenthalpien von chemischen Verbindungen an den einzelnen Elementphasenübergängen Unstetigkeitsstellen aufweisen. Daher verwendet man lieber die so genannte STATISTISCHE oder ABSOLUTE ENTHALPIE  $H(T)$ . Diese hat einen unkomplizierten temperaturabhängigen Verlauf. Der Nullpunkt der statistischen Enthalpie wird so gelegt, dass ihr Wert bei der Referenztemperatur von 298,15 K mit der Standardbildungsenthalpie übereinstimmt. Die so definierte Enthalpie hat einen Temperaturgang, zu dessen Beschreibung die isobare Wärmekapazität  $c_p$  ausreicht. Phasenübergänge der einzelnen Elemente fallen dabei nicht ins Gewicht.

Im Gegensatz zur Bildungsenthalpie hat die absolute Enthalpie jedoch keine direkte physikalische Bedeutung.

Die statistische Enthalpie ist die Summe der statistischen Enthalpien für elektronische Zustände, Rotation, Translation und Schwingung und ist hier bezogen auf den Nullpunkt des Potentials.

$$H(T) = H_{\text{el}} + H_{\text{trans}} + H_{\text{vib}} + H_{\text{rot}} \quad (4.9)$$

Man kann also thermodynamische Funktionen berechnen, wenn durch spektroskopische Untersuchungen umfassendes Datenmaterial über die einzelnen diskreten Energiezustände eines Moleküls vorliegt. Die elektronischen Beiträge sind fast immer Null, da höhere elektronische Zustände fast nie angeregt sind.

Man berechnet die absolute Enthalpie einfach aus der inneren Energie über

$$H(T) = U(T) + RT \quad (4.10)$$

Die innere Energie wiederum kann aus den Zustandssummen berechnet werden. Mit der statistischen Thermodynamik lässt sich ein System so beschreiben, dass in die Berechnung der Zustandssumme alle quantenstatistisch relevanten Informationen eingehen. Mit Bestimmen der Zustandssumme sind quantenmechanische Betrachtungen, die die jeweilige Spezies betreffen, also

abgeschlossen. Man kann dann alle quantenmechanischen Gesichtspunkte in Form der Zustandssumme in den allgemeinen thermodynamischen Formalismus einfließen lassen.

Die Energiezustände eines Atoms oder Moleküls sind gequantelt. Ihre Wellenfunktionen  $\Psi_j$  sind Lösungen der Schrödingergleichung

$$\mathcal{H}\Psi_j = E_j\Psi_j \quad (4.11)$$

Die Wahrscheinlichkeit  $p_j$ , dass ein System sich im Zustand mit der Energie  $\epsilon_j$  befindet, ist proportional zum Boltzmannfaktor

$$p_j \propto e^{\frac{-\epsilon_j}{N_A k_B T}} = e^{-\beta\epsilon_j} \quad (4.12)$$

Dabei führt man die inverse reduzierte Temperatur  $\beta = 1/N_A k_B T = 1/RT$  ein.

Die temperaturabhängige Zustandssumme  $q(\beta)$  ist die Summe über die Boltzmann-Faktoren aller  $i$  quantenmechanischen Energie-Eigenzustände:

$$q(\beta) = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \quad (4.13)$$

Gehören zu ein und demselben Energieniveau mehrere Energieeigenzustände, so sind die Energieniveaus entartet, und man muss die statistischen Gewichte  $g_i$  mitberücksichtigen

$$q(\beta) = \sum_i g_i e^{-\beta\epsilon_i} \quad (4.14)$$

Für ein freies Atom mit der Drehimpulsquantenzahl  $J_i$  gilt für das statistische Gewicht  $g_i$

$$g_i = (2J_i + 1) \quad (4.15)$$

Es gilt nun für die innere Energie  $U$

$$U(T) = \frac{\sum_i \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}} \quad (4.16)$$

Dies lässt sich weiter vereinfachen. Die Ableitung von  $q(\beta)$  nach  $\beta$  ist

$$q'(\beta) := \frac{dq}{d\beta} = \sum_i \frac{d}{d\beta} e^{-\beta\epsilon_i} = - \sum_i \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i} \quad (4.17)$$

Dann wird deutlich, dass die innere Energie  $U$  ausdrücken werden kann als

$$U(T) = - \frac{q'(\beta)}{q(\beta)} = - \frac{\partial q(\beta)}{\partial \beta \cdot q(\beta)} \quad (4.18)$$

Die isochore Wärmekapazität ist die Änderung der inneren Energie mit der Temperatur (siehe Gleichung 3.19)

$$C_v = \frac{dU}{dT} = -\frac{1}{RT^2} \frac{dU}{d\beta} = \frac{1}{RT^2} \frac{d}{d\beta} \frac{q'}{q} = \frac{1}{RT^2} \frac{q''q - q'^2}{q^2} \quad (4.19)$$

Dabei substituiert man die Ableitung nach  $dT$  durch eine Ableitung nach  $d\beta$  unter Ausnutzung von  $dT = -RT^2 d\beta$ . Zur isobaren Wärmekapazität gelangt man dann wieder über den Isentropenexponenten (siehe Gleichung (3.25)).

Die Entropie lässt sich sehr einfach aus der freien Energie (auch Helmholtzsche Energie genannt) ableiten. Diese ist die Legendre-Transformierte der inneren Energie  $U$ . Das totale Differential der freien Energie lautet

$$dF = -S dT - p dV + \mu dn \quad (4.20)$$

Es gilt also

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (4.21)$$

Die freie Energie steht aber zudem in einer sehr engen Beziehung zur Zustandssumme

$$F = -RT \ln q \quad (4.22)$$

so dass man dies in die Gleichung für die Entropie  $S$  einsetzen kann und erhält

$$S = \frac{\partial}{\partial T} RT \ln q = R \ln q + RT \frac{dq}{dT} \quad (4.23)$$

Schreibt man dies wieder als Ableitung nach  $d\beta$ , erhält man

$$S = R \ln q + RT \frac{q'}{q RT^2} = R \ln q - \frac{1}{T} \frac{q'}{q} = R \ln q + \frac{U}{T} \quad (4.24)$$

#### 4.2.1 Harmonischer Oszillator

Die im vorherigen Abschnitt hergeleiteten Rechnungen lassen sich statt mit quantenmechanischen auch mit klassischen Zustandssummen durchführen. Man summiert dann statt über Energieniveaus über normierte Phasenraumelemente  $dx dp/h$ . Die beiden Zustandssummen konvergieren bei hohen Energien (das heißt  $\beta \rightarrow 0$ ), unterscheiden sich jedoch bei niedrigen Energien. Dies soll am Beispiel des harmonischen Oszillators kurz skizziert werden.

Ein vollelastisches Molekül setzt jeder deformierend wirkenden Kraft eine zu dieser Kraft proportionale, aber rüctreibende Kraft entgegen. Dieses Verhalten führt zum Modell des harmonischen Oszillators. Der Hamiltonian eines eindimensionalen klassischen harmonischen Oszillators ist

$$\mathcal{H}(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} \quad (4.25)$$

mit der reduzierten Masse  $m$  und der Kraftkonstanten  $k$ .

Setzt man diesen Ausdruck in die klassische Zustandssumme

$$q_{klass}(\beta) = \frac{1}{h} \int e^{-\beta \mathcal{H}(x,p)} dx dp \quad (4.26)$$

ein, so wird das Integral durch den Summencharakter des Hamiltonians faktorisiert in 2 analytisch berechenbare Integrale:

$$q_{klass}(\beta) = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta k x^2}{2}} dx \quad (4.27)$$

Die beiden Integrale haben die Form des seit Gauß bekannten Integrals mit der Lösung

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (4.28)$$

So ergibt sich

$$q_{klass} = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{k\beta}} = \frac{2\pi}{h\beta} \sqrt{\frac{m}{k}} \quad (4.29)$$

Eine besonders einfache Form erhält man durch Einsetzen von  $\omega = \sqrt{k/m}$  sowie durch Einführen der Beziehung  $\epsilon_0 = \hbar\omega$  zwischen der klassischen Resonanzfrequenz  $\omega$  und der quantenmechanischen Energie  $\epsilon_0$ :

$$q_{klass} = \frac{1}{h\beta} \frac{1}{\omega} = \frac{1}{\beta\epsilon_0} \quad (4.30)$$

Mit dieser Form der Zustandssumme lassen sich mit Hilfe der Gleichungen (4.18), (4.19), und (4.24) die Zustandsfunktionen berechnen

$$U(T) = -\frac{q'(\beta)}{q(\beta)} = -\left(\frac{\frac{1}{\beta\epsilon_0}}{\partial\beta} \cdot \beta\epsilon_0\right) = -\left(-\frac{1}{\beta^2\epsilon_0} \cdot \beta\epsilon_0\right) = RT \quad (4.31)$$

$$S(T) = R \ln q + \frac{U}{T} = R \ln \left(\frac{1}{\beta\epsilon_0}\right) + R = R \left[1 + \ln \left(\frac{RT}{\epsilon_0}\right)\right] \quad (4.32)$$

$$C_v(T) = \frac{dU}{dT} = R \quad (4.33)$$

Diese explizite Berechnung kann wiederum auch quantenmechanisch durchgeführt werden, indem das Energiespektrum eines harmonischen Oszillators

$$E_v = \epsilon_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (4.34)$$

in die quantenmechanische Zustandssumme eingesetzt wird. Dabei ist  $v$  die Schwingungsquantenzahl, und die Zustandssumme lässt sich in die Form einer geometrischen Reihe bringen:

$$\begin{aligned}
q(\beta) &= \sum_v e^{-\beta\epsilon_0(v+\frac{1}{2})} \\
&= e^{-\frac{\beta\epsilon_0}{2}} \cdot \sum_v e^{-\beta\epsilon_0 v} \\
&= e^{-\frac{\beta\epsilon_0}{2}} \cdot \sum_v \left(e^{-\beta\epsilon_0}\right)^v \\
&= e^{-\frac{\beta\epsilon_0}{2}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_0}} \\
&= \frac{e^{-\frac{\beta\epsilon_0}{2}}}{1 - e^{-\beta\epsilon_0}} \tag{4.35}
\end{aligned}$$

Diese quantenmechanische Zustandssumme hat denselben Energienullpunkt wie die klassische Zustandssumme (4.30).

Der Vergleich beider Zustandssummen bestätigt die Konvergenz bei hohen Temperaturen, also  $\beta \rightarrow 0$ , durch Reihenentwicklung des quantenmechanischen Ausdrucks

$$\begin{aligned}
q(\beta) &= \frac{1}{\beta\epsilon_0} + HOT(\beta) \\
&= q_{klass}(\beta) + HOT(\beta) \tag{4.36}
\end{aligned}$$

Bei niedrigen Temperaturen hingegen zeigen numerische Vergleiche, dass sich die beiden Zustandssummen selbst zwar nicht stark unterscheiden, wohl aber abgeleitete thermodynamische Größen wie  $U$ ,  $S$  und  $C_v$ , in die erste oder sogar zweite Ableitungen der Zustandssummen eingehen.

Man kann eine charakteristische Grenztemperatur

$$T_c = \frac{\epsilon_0}{R} \tag{4.37}$$

einführen, unterhalb derer die klassische Beschreibung als nicht mehr ausreichend genau angesehen wird.

#### 4.2.2 Anharmonizitäten

Der vorhergehende Abschnitt hat gezeigt, dass die harmonische Näherung die Realität für einige molekulare Schwingungen sehr gut beschreibt. Dies ist besonders bei relativ kleinen Molekülen im Bereich hochfrequenter Schwingungen der Fall.

Größere, weich deformierbare (“floppy”) Moleküle können sich dagegen grundsätzlich verschieden vom Modell des harmonischen Oszillators verhalten. Bei ihnen ist es nicht nur möglich, sondern auch durchaus üblich, dass

Deformationen nur wesentlich schwächere, gar keine oder sogar die Deformationswirkung verstärkende ‘rück’treibende Kräfte hervorrufen. Atome bewegen sich in solchen Molekülen auf viel kompliziertere Weise, die oft zu wesentlich größeren Verschiebungen und kleineren Schwingungsfrequenzen führen (“large amplitude motions”). Solche Bewegungen werden anharmonische Schwingungen genannt. Sie treten oft erst bei Temperaturen weit über Raumtemperatur auf.

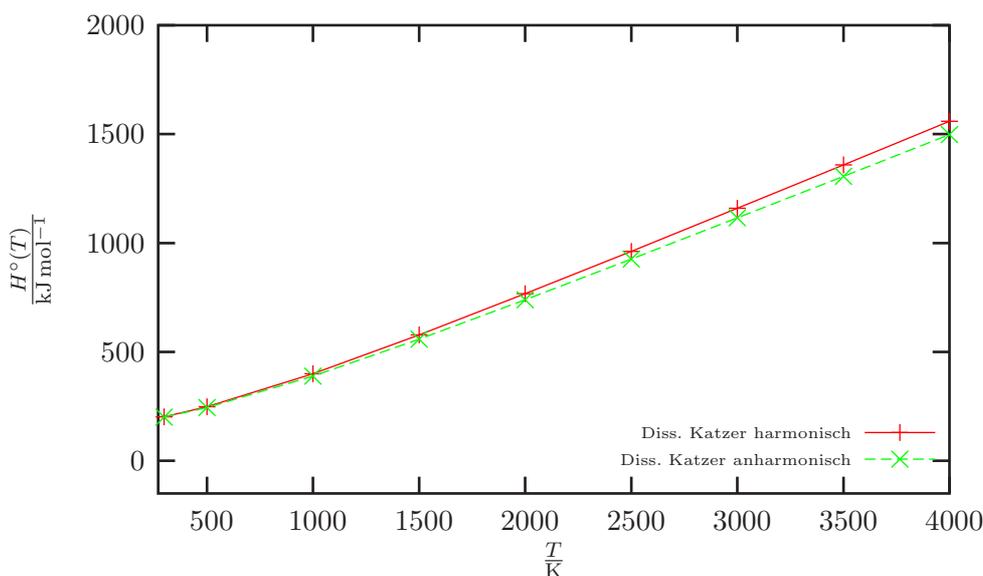


Abbildung 9: Vergleich der harmonischen und anharmonischen Näherung am Beispiel des  $n\text{-Si}_5\text{H}_{12}$

Solche Temperaturen sind aber in vielen Bereichen gerade relevant, wie zum Beispiel bei Verbrennungsprozessen. Thermodynamische Datenbasen (wie zum Beispiel die JANAF-Tafeln) beinhalten aufgrund fehlender experimenteller thermodynamischer Daten oder aufgrund der Schwierigkeiten der theoretischen Auswertung spektroskopischer Daten so gut wie keine Daten zu größeren Molekülen. Es gibt kaum ein größeres Molekül, das nicht bei höheren Temperaturen eine gewisse floppiness aufweisen würde.

Gernot Katzer griff dieses Problem in seiner Dissertation [33] auf und entwickelte das flexible Computerprogramm THERMO [34], das viele anharmonische Bewegungstypen besser als die harmonische Näherung auswertet und auch teilweise selbstständig erkennt. Besonderer Wert wurde dabei auf die Berechnung von Siliciumwasserstoffen bis zum Pentasilan gelegt. Katzer benutzt dabei empirische Korrekturfaktoren, um seine statistischen Rechenergebnisse an die bekannten und gesicherten thermodynamischen Daten anzufitten. Er erreicht damit letztlich sehr zuverlässige und konsistente Ergebnisse, deren Unsicherheit höchstens einige kJ/mol beträgt.

Abbildung 9 zeigt den Unterschied zwischen der harmonischen Näherung

und der Berücksichtigung von Anharmonizitäten am Beispiel der Enthalpie des kettenförmigen *n*-Pentasilans. Es ist deutlich zu erkennen, dass erst mit höheren Temperaturen markante Unterschiede beider Modelle auftreten. Mit zunehmender thermischer Anregung geht immer mehr Energie in den anharmonischen Bewegungen verloren, so dass die anharmonischen Werte immer stärker unter den harmonischen liegen.

Translationen bewegen Moleküle in ihrer Gesamtheit, so dass man keine Kenntnis über intramolekulare Wechselwirkungen benötigt, um deren Beiträge zu thermodynamischen Größen zu berechnen. Näherungsweise gilt dies auch für Rotationen, die Moleküle als Ganzes betreffen. Es gibt aber auch Rotationen, die stark anharmonisch sind. Ein besonders häufiger und wichtiger Fall ist der der internen Rotation, in Anlehnung an die Mechanik auch Torsion genannt. Alle nichtcyclischen Silane ab dem Disilan weisen dieses Phänomen der internen Rotation auf, andere Arten von large amplitude motions werden jedoch nicht beobachtet.

Dagegen herrscht bei den *cyclo*-Silanen analog zu den *cyclo*-Alkanen eine andere Art von large amplitude motions vor, von denen die Pseudorotation als die stärkste anharmonische Molekülschwingung überhaupt die Bedeutendste ist und beispielsweise das *cyclo*-Pentan charakterisiert [35].

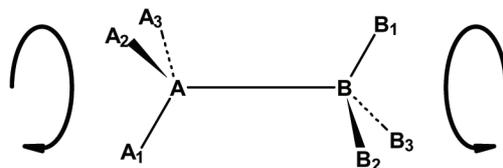


Abbildung 10: Schemazeichnung einer internen Rotation

Eine in Abbildung 10 dargestellte interne Rotation ist dadurch gekennzeichnet, dass eine durch eine chemische Bindung gekennzeichnete Achse zwei Molekülgruppen verbindet, die gegenläufig um diese Achse rotieren. Zu Beginn der gegenläufigen Bewegung steigt die potentielle Energie eines solchen Systems zunächst an. Ab einem bestimmten Energiemaximum jedoch nimmt die Energie plötzlich wieder ab, da eine vorwärtstreibende Kraft hinzukommt, die zum nächsten Energieminimum drängt. Dieses muss spätestens nach  $360^\circ$  erreicht werden, allerdings kann ein voller Umlauf auch mehrere Energieminima enthalten. Man nennt die Differenz zwischen Energiemaximum und -minimum innerhalb eines Durchlaufs die Barriere der internen Rotation.

Bei sehr niedrigen Temperaturen reicht die thermische Energie nicht zur Überwindung der Rotationsbarriere aus. In diesem Fall hat die Torsion Schwingungscharakter (Torsionsschwingung) und kann daher mit dem Modell des harmonischen Oszillators beschrieben werden. Bei sehr hohen Temperaturen ist die Energie der Barriere gegenüber der thermischen Energie vernachlässigbar und das System verhält sich wie ein freier Rotator ohne

jeden Schwingungscharakter. Im Übergangsbereich spricht man von einem gehinderten Rotator, den man weder als harmonischen Oszillator noch als freien Rotator beschreiben kann.

Die physikalische Beschreibung eines solchen gehinderten Rotators sollte einen möglichst stetigen Übergang vom quantenmechanisch beschriebenen harmonischen Oszillator zum klassisch beschriebenen, anharmonischen freien Rotator bei hohen Energien aufweisen. Genau eine solche Interpolation wird elegant durch die PITZER-GWINN-KORREKTUR

$$q_{\text{quant}}^{\text{anharm}}(\beta) = q_{\text{klass}}^{\text{anharm}}(\beta) \cdot \frac{q_{\text{quant}}^{\text{harm}}(\beta)}{q_{\text{klass}}^{\text{harm}}(\beta)} \quad (4.38)$$

erreicht [36].

Hier wird also die quantenmechanische Zustandssumme eines anharmonischen Oszillators  $q_{\text{quant}}^{\text{anharm}}(\beta)$  als Produkt der klassischen Zustandssumme  $q_{\text{klass}}^{\text{anharm}}(\beta)$  mit einem Korrekturfaktor angenähert. Dieser Korrekturfaktor ist das Verhältnis der quantenmechanischen und klassischen Zustandssumme eines harmonischen Oszillators, der dadurch als Referenzoszillator dient. Dieser wird zumeist als quadratische Approximation an das gegebene anharmonische Potential berechnet. Sind weitere Details des anharmonischen Oszillators bekannt, so kann man die Eigenschaften des Referenzoszillators noch genauer anpassen.

Für den harmonischen Oszillator existieren sowohl klassische als auch quantenmechanische Beschreibung in geschlossener Form. Im Niedrigtemperaturbereich verwendet man die quantenmechanische Zustandssumme, da hier Quanteneffekte wichtig sind, aber keine Anharmonizitäten. Die quantenmechanische Beschreibung berücksichtigt hier das Einfrieren von Freiheitsgraden bei tiefen Temperaturen ( $k_B T \ll \hbar \omega$ ).

Im Hochtemperaturbereich hingegen verschwinden die Quanteneffekte, aber Anharmonizitäten treten auf. Für diese hohen Temperaturen geht der Korrekturfaktor der Pitzer-Gwinn-Korrektur gegen Eins und man wählt die klassische Beschreibung eines anharmonischen Oszillators. Die exakte Berechnung der quantenmechanischen Zustandssumme eines anharmonischen (1-dimensionalen) Oszillators wird nämlich schnell recht aufwendig, da man hierzu im Prinzip alle möglichen Eigenzustände bis in den Hochtemperaturbereich hinein kennen müsste. Die Lösung der 1-dimensionalen stationären Schrödingergleichung

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E) \psi(x) \quad (4.39)$$

mit den entsprechenden anharmonischen Potentialen  $V(x)$  ist jedoch schwierig, es sind im allgemeinen keine analytischen Lösungen bekannt. Numerische Lösungen zum Beispiel durch particle-in-cell-Verfahren sind dagegen mit beliebiger Genauigkeit möglich, benötigen jedoch auch um Größenordnungen mehr Rechenzeit als die Kalkulation der klassischen Zustandssumme.

Katzer zeigt für viele verschiedene Potentiale, dass nicht nur auf der Ebene der Zustandssumme als solcher, sondern auch auf der Ebene der thermodynamischen Funktionen die Gleichsetzung der exakten quantenmechanischen Zustandssumme mit der über die klassische Zustandssumme mit Pitzer-Gwinn-Korrektur berechneten Zustandssumme zu kaum voneinander anweichenden Ergebnissen führt. Dies ist selbst für sehr tiefe Temperaturen der Fall, für die der Korrekturfaktor also groß ist.

Für niedrige Temperaturen stellt der Korrekturfaktor unter der Bedingung eine Verbesserung dar, dass der Referenzoszillator das Tieftemperaturverhalten des betrachteten anharmonischen Oszillators gut beschreibt:

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} q_{klass}^{anharm}(\beta) = \lim_{\beta \rightarrow \infty} q_{klass}^{harm}(\beta) \quad (4.40)$$

Hat man den Korrekturfaktor  $f(\beta) = \frac{q_{quant}^{harm}(\beta)}{q_{klass}^{harm}(\beta)}$  erst einmal gefunden, so ist der Einbau der Pitzer-Gwinn-Korrektur in die thermodynamischen, von der Zustandssumme und ihren Ableitungen abhängigen Ausdrücke durch Anwendung der Kettenregel klar:

$$\begin{aligned} q(\beta) &= q_{klass}^{harm} \cdot f(\beta) \\ q'(\beta) &= q_{klass}^{harm} f'(\beta) + q_{klass}^{harm} f(\beta) \\ q''(\beta) &= q_{klass}^{harm} f''(\beta) + 2 q_{klass}^{harm} f'(\beta) + q_{klass}^{harm} f(\beta) \end{aligned} \quad (4.41)$$

### 4.3 Inkrementverfahren und Vergleich der Bildungsenthalpien von Alkanen und Silanen

Zur approximativen Berechnung von Bildungsenthalpien und freien Bildungsenthalpien ist es – bei relativ einfach aufgebauten organischen Verbindungen – üblich, auf das Addieren gewisser Inkrementwerte für verschiedene Molekülbausteine zurückzugreifen. Diese besitzen selbstverständlich auch eine Temperaturabhängigkeit. So beträgt der Inkrementwert für die Standardbildungsenthalpie für eine CH<sub>3</sub>-Gruppe  $-42,36 \text{ kJ mol}^{-1}$ , und für eine CH<sub>2</sub>-Gruppe  $-20,62 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Berechnet man anhand dieser Inkrementwerte die Standardbildungsenthalpie beispielsweise von Pentan C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, einem Molekül, das aus 2 CH<sub>3</sub>-Gruppen und 3 CH<sub>2</sub>-Gruppen besteht, kommt man auf  $3 \cdot (-20,62 \text{ kJ mol}^{-1}) + 2 \cdot (-42,36 \text{ kJ mol}^{-1}) = -146,58 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Dies stimmt gut mit dem Literaturwert von  $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -146 \text{ kJ mol}^{-1}$  überein [37].

Weiterhin benutzt man zusätzliche Korrekturinkremente für kompliziertere Molekülstrukturen wie Verzweigungen, Ringbildung etc. Für einen *cyclo*-Pentanring beträgt der Korrekturwert beispielsweise  $+23,77 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Damit ergibt sich für die Standardbildungsenthalpie von *cyclo*-Pentan C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> ein Wert von  $5 \cdot (-20,62 \text{ kJ mol}^{-1}) + 23,77 \text{ kJ mol}^{-1} = -79,33 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Auch dieser Wert weist eine gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert von  $-77,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  auf. Dies belegt die Gültigkeit des Inkrementverfahrens bei den Alkanen.

Tabelle 4 enthält die Standardbildungsenthalpien und Inkremente der linearen Alkane bis  $n = 15$ , graphisch wird das in Abbildung 11 verdeutlicht. Während die Differenz der Standardbildungsenthalpien zwischen Ethan und Methan noch  $-84,67 + 74,85 = -9,82 \text{ kJ mol}^{-1}$  beträgt, ist die Differenz zwischen Propan und Ethan bereits  $-103,9 + 84,67 = -19,23$ . Ab dem Butan sind die Inkremente nahezu konstant mit jeweils etwa  $-20,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Diese Tendenz ist damit zu erklären, dass die einzelnen Atome eines Moleküls mit steigender Kettenlänge insgesamt immer weniger von außen neu hinzustößenden Atomen beeinflusst werden.

Es bietet sich an, dieses Inkrementverfahren auf die Silane zu übertragen. In Tabelle 5 sind zunächst die Standardbildungsenthalpien der wichtigsten Silane bis zum Pentasilan aufgeführt. Sie wurden mit dem Programm THERMO berechnet. Zusätzlich sind die Inkremente zwischen den einzelnen linearen Silanen angegeben. Analog wie bei den Alkanen zeigt sich, dass diese sich mit zunehmender Kettenlänge asymptotisch einem Wert nähern, der in diesem Fall etwa  $39,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  beträgt. Mit diesem Inkrementwert wurden die Standardbildungsenthalpien der auf das Pentasilan folgenden linearen Silane extrapoliert. Abbildung 12 verdeutlicht die Entwicklung graphisch.

Abbildung 13 stellt die mit zunehmender Kettenlänge immer höheren Standardbildungsenthalpien der Silane den immer stärker negative Werte annehmenden Standardbildungsenthalpien der Alkane gegenüber.

In Tabelle 6 sind neben weiteren mit THERMO berechneten thermodynamischen Daten für  $c_p^\circ$  und  $S^\circ$  bis zum Pentasilan auch Verdampfungsenthalpien aus der Literatur bis zum Heptasilan enthalten, die dann graphisch weiter extrapoliert wurden (Abbildung 14).

#### 4.4 Thermodynamische Daten in Polynomform

Die Angabe thermodynamischer Kenndaten in Form von Tabellen – wie beispielsweise in den JANAF-Tafeln – hat den Vorteil, dass man die dort aufgelisteten thermodynamischen Eigenschaften auf einen Blick ablesen kann. Tabellierte Kenndaten haben aber auch einige Nachteile.

Zum Ersten sind solche Tabellen recht umfangreich. Zweitens können sie zwangsläufig nur für einige ausgewählte Temperaturen (üblicherweise alle 100 K) exakte Werte angeben. In der Praxis hat man es aber zumeist mit Temperaturen zu tun, die irgendwo zwischen diesen angegebenen Temperaturen liegen. Man müsste also in jedem Einzelfall für die entsprechende Temperatur ausgehend von den tabellierten Werten eine mehr oder weniger genaue Abschätzung treffen. Drittens eignen sich diese tabellarischen Daten nicht zur Verwendung in Computerprogrammen, deren Algorithmen anhand thermodynamischer Größen beispielsweise chemische Gleichgewichtszusam-

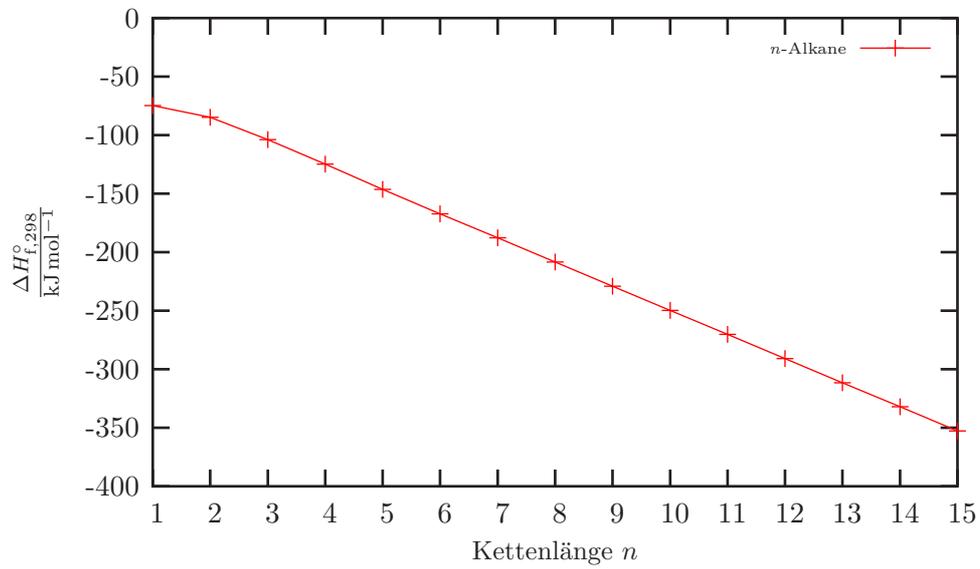


Abbildung 11: Standardbildungsenthalpien von  $n$ -Alkanen

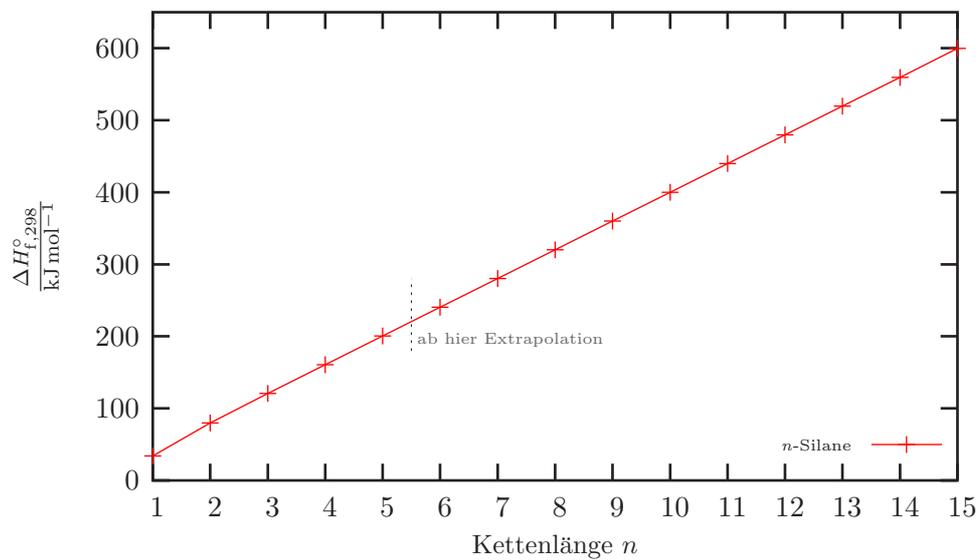


Abbildung 12: Standardbildungsenthalpien von  $n$ -Silanen

Alkan $C_xH_{2x+2}$ ( $n-$ )	$\Delta H_{f,298}^\circ$ kJ/mol	Inkrement kJ/mol
CH <sub>4</sub>	-74,85 (Landolt-Börnstein [38])	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-84,67 (Landolt-Börnstein [38])	-9,82
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-103,9 (Landolt-Börnstein [38])	-19,23
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-124,7 (Landolt-Börnstein [38])	-20,8
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-146,4 (Landolt-Börnstein [38])	-20,8
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-167,2 (Landolt-Börnstein [38])	-20,6
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-187,8 (Landolt-Börnstein [38])	-20,6
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-208,4 (Landolt-Börnstein [38])	-20,6
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	-229,0 (Landolt-Börnstein [38])	-20,6
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	-249,7 (Landolt-Börnstein [38])	-20,7
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	-270,2 (Landolt-Börnstein [38])	-20,5
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	-290,9 (Landolt-Börnstein [38])	-20,7
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	-311,5 (Landolt-Börnstein [38])	-20,6
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	-332,1 (Landolt-Börnstein [38])	-20,6
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	-352,8 (Landolt-Börnstein [38])	-20,7

Tabelle 4: Standardbildungsenthalpien von Alkanen nach Landolt-Börnstein

Silan	$\frac{\Delta H_{f,298}^\circ}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\text{Inkrement}}{\text{kJ/mol}}$
SiH <sub>4</sub>	34,05 (THERMO [34])	-
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	79,76 (THERMO [34])	45,71
Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	120,95 (THERMO [34])	41,19
<i>n</i> -Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub> acyclic straight-chained	160,64 (THERMO [34])	39,69
Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub> acyclic branched chain	157,64 (THERMO [34])	-
<i>cyclo</i> -Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	223,96 (THERMO [34])	-
<i>n</i> -Si <sub>5</sub> H <sub>12</sub> acyclic straight-chained	200,60 (THERMO [34])	39,96
<i>iso</i> -Si <sub>5</sub> H <sub>12</sub> singly branched chain	197,62 (THERMO [34])	-
<i>neo</i> -Si <sub>5</sub> H <sub>12</sub> double branched chain	188,83 (THERMO [34])	-
<i>cyclo</i> -Si <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	215,12 (THERMO [34])	-
<i>n</i> -Si <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	240,5 (extrapoliert)	39,9
<i>n</i> -Si <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	280,4 (extrapoliert)	39,9
<i>n</i> -Si <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	320,3 (extrapoliert)	39,9
<i>n</i> -Si <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	360,2 (extrapoliert)	39,9
<i>n</i> -Si <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	400,1 (extrapoliert)	39,9
<i>n</i> -Si <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	440 (extrapoliert)	39,9
<i>n</i> -Si <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	479,9 (extrapoliert)	39,9

Tabelle 5: Standardbildungsenthalpien von Silanen nach THERMO

Silan <i>n</i> -Form: Si <sub>x</sub> H <sub>2x+2</sub>	$c_p^{\circ}$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$S_{298}^{\circ}$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_{\text{Verdampf}}$ kJ mol <sup>-1</sup>
SiH <sub>4</sub>	42,99 (THERMO [34])	204,63 (THERMO [34])	34,05 (THERMO [34])	11,25 (Gmelin [8])
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	78,23 (THERMO [34])	275,73 (THERMO [34])	79,76 (THERMO [34])	21,23 (Gmelin [8])
Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	113,74 (THERMO [34])	349,98 (THERMO [34])	120,95 (THERMO [34])	28,40 (Gmelin [8])
<i>n</i> -Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	150,05 (THERMO [34])	425,94 (THERMO [34])	160,64 (THERMO [34])	34,37 (Fehér [4]) <i>i</i> -Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub> : 31,33
<i>n</i> -Si <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	183,24 (THERMO [34])	496,70 (THERMO [34])	200,60 (THERMO [34])	41,73 (Fehér [4]) <i>i</i> -Si <sub>5</sub> H <sub>12</sub> : 40,71
<i>n</i> -Si <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-	-	240,5 (ab hier extrapoliert)	47,63 (Fehér [4]) <i>i</i> - Si <sub>6</sub> H <sub>14</sub> : 46,62
<i>n</i> -Si <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-	-	280,4	52,14 (Fehér [4])
Si <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-	-	320,3	57 (extrapoliert)
Si <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	-	-	360,2	60,5 (extrapoliert)
Si <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	-	-	400,1	63,5 (extrapoliert)
Si <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	-	-	440	66,5 (extrapoliert)
Si <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	-	-	479,9	69,3 (extrapoliert)

Tabelle 6: Thermodynamische Daten von Silanen

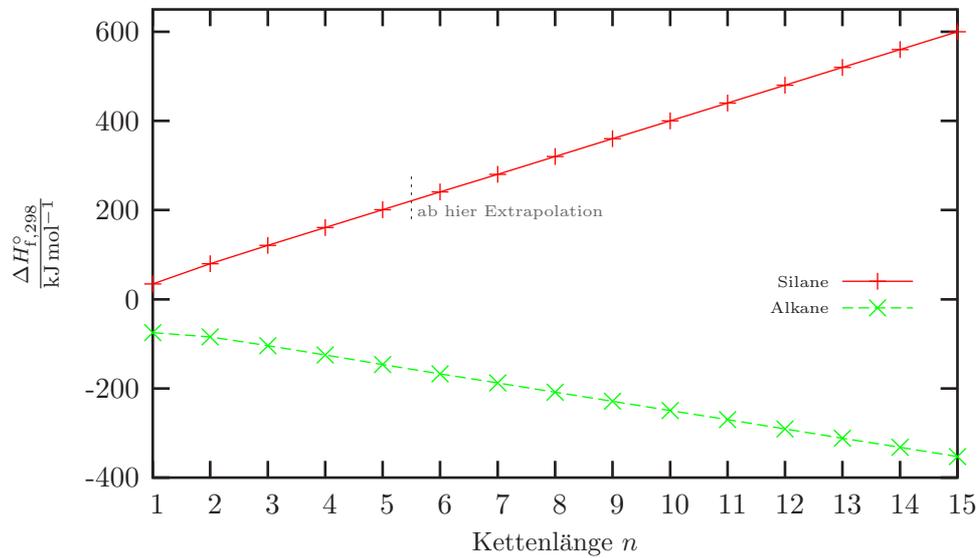


Abbildung 13: Standardbildungsenthalpien von  $n$ -Silanen und  $n$ -Alkanen

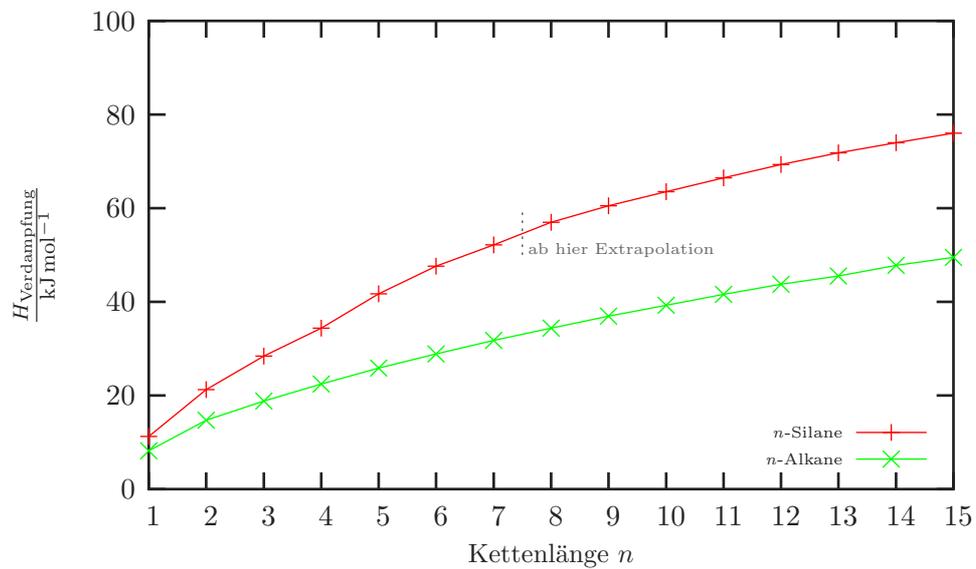


Abbildung 14: Verdampfungsenthalpien von  $n$ -Silanen und  $n$ -Alkanen

mensetzungen unter verschiedenen äußeren Bedingungen berechnen sollen.

Besser ist daher die Angabe der thermodynamischen Informationen in Form von temperaturabhängigen Polynomen. Anhand dieser empirischen Gleichungen können dann für jede Temperatur aus dem Definitionsbereich die gesuchten thermodynamischen Kenndaten berechnet werden. Die Exaktheit der Werte hängt neben der Ordnung der Polynome und der verwendeten Exponenten entscheidend von der Art und Weise ab, wie die Polynome als Fits an die Stützpunkte angeglichen werden. In diesem Fall werden die Stützpunkte – wie im Abschnitt 4.2 erläutert – mit dem Programm THERMO berechnet.

Die grundlegenden thermodynamischen Eigenschaften einer Spezies sind die Wärmekapazität  $c_p^\circ(T)$ , die Enthalpie  $H^\circ(T)$  sowie die Entropie  $S^\circ(T)$ . Diese 3 Funktionen stehen miteinander in folgender Beziehung: Die Enthalpie  $H$  ist thermodynamisch mit der spezifischen Wärmekapazität über

$$\frac{H^\circ(T)}{RT} = \frac{b_1}{T} + \frac{\int c_p^\circ dT}{RT} \quad (4.42)$$

verbunden. Das  $b_1$  ist dabei die Integrationskonstante.

Die Entropie  $S$  ist ebenfalls ein Integral der spezifischen Wärmekapazität, die Integrationskonstante ist hier  $b_2$ :

$$\frac{S^\circ(T)}{R} = b_2 + \int \frac{c_p^\circ}{RT} dT \quad (4.43)$$

Man könnte nun so vorgehen, dass man zu den 3 Funktionen jeweils separat Fits erstellt. Dies erbrächte die exaktesten Polynome. Dann hätte man jedoch nicht nur 3 verschiedene Sätze von Polynomen pro Temperaturintervall, sondern diese wären auch untereinander inkonsistent. Die Relationen zwischen den 3 Größen wären durch die Polynome nicht mehr erfüllt. Dies wäre nicht nur mathematisch unsauber, sondern könnte zudem in iterativen Computerprogrammen, mit denen chemische Gleichgewichtsverteilungen berechnet werden, zu Problemen führen.

Die Gültigkeit der Relationen zwischen den 3 Funktionen kann durch zwei verschiedene Methoden gewährleistet werden. Zum einen könnte man von nur einer der 3 thermodynamischen Funktionen ausgehen, zu dieser dann über die METHODE DER KLEINSTEN QUADRATE einen Fit erstellen, und die beiden anderen dann aus diesem über die Relationen (4.42) und (4.43) bestimmen. Sinnvollerweise würde man dazu die Wärmekapazität auswählen, da sowohl die Enthalpie als auch die Entropie Integrale erster Ordnung der Wärmekapazität sind. Würde eine dieser beiden Funktionen als Ausgangspunkt zugrunde gelegt, müsste eine Differentiation durchgeführt werden, um zur Wärmekapazität zu gelangen. Dies ist aber im Gegensatz zu einer Integration mathematisch nicht empfehlenswert.

Enthalpie und Entropie sind aber nicht die Integrale der empirischen Gleichung, die die Wärmekapazität näherungsweise beschreibt, sondern die

Integrale der wahren Wärmekapazität. Daher können die wahren thermodynamischen Werte für Enthalpie und Entropie auch nicht so reproduziert werden, dass die Residuen im Sinne der Methode der kleinsten Quadrate minimal werden.

Genau dies kann nur durch eine gleichzeitige Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf alle 3 thermodynamischen Funktionen geschehen, wobei man sich die Integralbeziehung zwischen der Wärmekapazität und der Enthalpie sowie Entropie zunutze macht. Dieses Verfahren wurde erstmals 1961 detailliert beschrieben [39] und soll hier vorgestellt werden.

Im Ergebnis ist das gleichzeitige Minimieren dem Beschränken auf das Minimieren der Wärmekapazität allein fast immer überlegen. Für physikalische Anwendungen, für die primär der Wert der Wärmekapazität wichtig ist, kann allerdings die alleinige Minimierung der Wärmekapazität besser geeignet sein.

Man kann das gegebene Problem zunächst allgemein formulieren. Es gebe  $n$  Funktionen, die die ersten Integrale der Funktion  $h_0(T)$  sind:

$$h_k(T) = r_k(T) \left[ b_k + p_k(T) \int g_k(T) h_0(T) dT \right] \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (4.44)$$

Hierbei sind  $r_k(T)$ ,  $p_k(T)$  sowie  $g_k(T)$  bekannte Funktionen von  $T$ , und die  $b_k$  die Integrationskonstanten.

Es sollen nun die  $n + 1$  Funktionen  $h_k$  ( $k = 0, 1, 2, \dots, n$ ) über das gesamte Temperaturintervall als Linearkombinationen von  $m$  Funktionen  $\psi_{0,j}$  approximiert werden. Die Funktion  $h_0$  ist also

$$h_0(T) = \sum_{j=1}^m \psi_{0,j}(T) a_j - \epsilon_0(T) \quad (4.45)$$

Hierbei ist  $\epsilon_0(T)$  der Fehler zwischen  $h_0$  und der Näherung, und die  $a_j$  sind die zu bestimmenden Konstanten. Man hat also nun  $m \times n$  Gleichungen, um die  $n$  gesuchten Funktionen  $h_k$  zu approximieren.

Setzt man Gleichung (4.45) für das  $h_0$  in Gleichung (4.44) ein, ergibt sich

$$\begin{aligned} h_k(T) &= r_k(T) \left[ b_k + p_k(T) \sum_{j=1}^m \int g_k(T) (\psi_{0,j}(T) a_j - \epsilon_0(T)) dT \right] \\ &= r_k(T) b_k + r_k(T) p_k(T) \sum_{j=1}^m \int g_k(T) \psi_{0,j}(T) a_j dT - \int g_k(T) \epsilon_0(T) dT \\ &= r_k(T) b_k + \sum_{j=1}^m \psi_{kj}(T) a_j - \epsilon_k(T) \quad (k = 1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (4.46)$$

wenn man die Integrale durch

$$\psi_{kj}(T) = r_k(T)p_k(T) \int g_k(T)\psi_{0,j}(T) dT \quad (4.47)$$

und

$$\epsilon_k(T) = r_k(T)p_k(T) \int g_k(T)\epsilon_0(T) dT \quad (4.48)$$

substituiert.

Dabei gibt das  $\epsilon_k$  den Fehler zwischen der wahren Funktion  $h_k$  und der Näherung an.

Die  $m + n$  Konstanten  $a_j$  und  $b_k$  aus den Gleichungen (4.45) und (4.46) müssen nun dahingehend variiert werden, dass der gesamte Fehler minimal wird:

$$E(a_j, b_k) = \frac{1}{2} \sum_{k=0}^n c_k \int_{T_{min}}^{T_{max}} W_k(T) \epsilon_k^2(T) dT \quad (4.49)$$

Die  $W_k(T)$  sind Gewichtsfunktionen, für die gilt

$$W_k(T) \geq 0 \quad (T_{min} \leq T \leq (T_{max}) \quad (k = 0, 1, \dots, n) \quad (4.50)$$

und die  $c_k \geq 0$  sind positive Konstanten, die die relative Wichtigkeit der Residuen  $\epsilon_k$  der Funktionen  $h_k$  darstellen. Ihre Größe ist beliebig.

Wie von der Methode der kleinsten Quadrate bekannt, kann Gleichung (4.50) nun im Prinzip minimiert werden, indem die partiellen Ableitungen nach  $a_j$  und  $b_k$  gleich Null gesetzt werden.

Im Spezialfall thermodynamischer Daten sind jedoch meist noch gewisse Zusatzbedingungen zu berücksichtigen. Zum Beispiel ist es wünschenswert, dass die Enthalpie bei der Referenztemperatur 298,15 K durch das Polynom exakt wiedergegeben wird. Darüber hinaus verwendet man, um größere Genauigkeit der Näherungen zu erreichen, oft mehrere verschiedene Temperaturintervalle mit jeweils verschiedenen Sätzen von empirischen Gleichungen. Diese Approximationen der Funktionen  $h_k$  gehen an den Nahtstellen der Temperaturintervalle im allgemeinen nicht stetig differenzierbar ineinander über. Für die iterativen Verfahren der chemischen Gleichgewichtsberechnung bergen diese Bereiche Gefahren. Man muss daher die Bedingung des stetigen Übergangs an den gemeinsamen Temperaturen der verschiedenen Intervalle mit in das Approximationsverfahren aufnehmen.

Dieser Nebenbedingung kann mathematisch dadurch Rechnung getragen werden, dass man mit Hilfe der empirischen Gleichung für das eine Intervall Werte für die Anfangstemperatur des nächsten (Teil-) Intervalles erzeugt und dann verlangt, dass die Residuen an diesem Punkt  $T = T_c$  verschwinden:

$$\epsilon_k(T_c) = 0 \quad (k = 0, 1, \dots, n) \quad (4.51)$$

Diese Zusatzbedingungen zu Gleichung (4.49) kann man mit Hilfe der Verwendung von so genannten LAGRANGESCHEN MULTIPLIKATOREN  $\lambda_k$  formulieren, indem man eine Hilfsfunktion  $Z$  bildet:

$$Z(a_j, b_k) = E(a_j, b_k) + \sum_{k=0}^n \lambda_k c_k \epsilon_k(T_c) \quad (4.52)$$

Die  $m + n$  Konstanten  $a_j$  und  $b_k$  und die  $n + 1$  Lagrangeschen Multiplikatoren  $\lambda_k$  können nun aus den folgenden  $m + 2n + 1$  Gleichungen bestimmt werden:

$$\frac{\partial Z}{\partial a_l} = 0 \quad (l = 1, \dots, m) \quad (4.53)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial b_l} = 0 \quad (l = 1, \dots, n) \quad (4.54)$$

$$c_l \epsilon_l(T_c) = 0 \quad (l = 0, 1, \dots, n) \quad (4.55)$$

Die Konstanten  $c_l$  werden später dazu benötigt, um für eine symmetrische Koeffizientenmatrix zu sorgen.

Die Gleichungen (4.53) und (4.54) können geschrieben werden als

$$\frac{\partial Z}{\partial a_l} = \sum_{k=0}^n c_k \left[ \int_{T_{min}}^{T_{max}} W_k \epsilon_k \frac{\partial \epsilon_k}{\partial a_l} dT + \lambda_k \frac{\partial \epsilon_k(T_c)}{\partial a_l} \right] = 0 \quad (l = 1, \dots, m) \quad (4.56)$$

und

$$\frac{\partial Z}{\partial b_l} = \sum_{k=0}^n c_k \left[ \int_{T_{min}}^{T_{max}} W_k \epsilon_k \frac{\partial \epsilon_k}{\partial b_l} dT + \lambda_k \frac{\partial \epsilon_k(T_c)}{\partial b_l} \right] = 0 \quad (l = 1, \dots, m) \quad (4.57)$$

Die in diesen beiden Ausdrücken vorkommenden partiellen Ableitungen der Residuen  $\frac{\partial \epsilon_k}{\partial a_l}$  beziehungsweise  $\frac{\partial \epsilon_k}{\partial b_l}$  können über (4.48) und (4.45) und (4.46) erhalten werden und ergeben sich zu

$$\frac{\partial \epsilon_k}{\partial a_l} = \psi_{kl} \quad (4.58)$$

sowie

$$\frac{\partial \epsilon_k}{\partial b_l} = \begin{cases} r_k \delta_{kl} \\ 0 \end{cases} \quad (4.59)$$

Verwendet man nun (4.45), (4.46), (4.58) und (4.59) in (4.56) beziehungsweise (4.57), so erhält man schließlich für (4.53) bis (4.55)

$$\sum_{j=1}^m \left( \sum_{k=0}^n \int_{T_{min}}^{T_{max}} c_k W_k \psi_{kl} \psi_{kj} dx \right) a_j + \sum_{j=1}^n \left( \int_{T_{min}}^{T_{max}} c_j W_j r_j \psi_{jl} dx \right) b_j + \sum_{j=0}^n (c_j \psi_{jl}(T_c)) \lambda_j = \sum_{k=0}^n \int_{T_{min}}^{T_{max}} c_k W_k h_k \psi_{kl} dx \quad (l = 1, \dots, m) \quad (4.60)$$

$$\sum_{j=1}^m \left( \int_{T_{min}}^{T_{max}} c_l W_l r_l \psi_{lj} dx \right) a_j + b_l \int_{T_{min}}^{T_{max}} c_l W_l r_l^2 dx + c_l r_l(T_c) \lambda_l = \int_{T_{min}}^{T_{max}} c_l W_l r_l h_l dx \quad (l = 1, \dots, n) \quad (4.61)$$

$$\sum_{j=1}^m c_0 \psi_{0,j}(T_c) a_j = c_0 h_0(T_c) \quad (4.62)$$

$$\sum_{j=1}^m c_l \psi_{lj}(T_c) a_j + c_l r_l(T_c) b_l = c_l h_l(T_c) \quad (l = 1, \dots, n) \quad (4.63)$$

Diese 4 Gleichungen bilden ein lineares Gleichungssystem mit symmetrischer Koeffizientenmatrix für die  $a_j, b_j$  und  $\lambda_j$ . Das Gleichungssystem gilt für alle  $h_k$ . Will man nur den Fehler in  $h_0$  – das heißt also im Spezialfall der Anwendung auf die Thermodynamik  $c_p^0/R$  – minimieren, so wählt man die Konstanten  $c_l$  als

$$c_l = \begin{cases} c_0 & l = 0 \\ 0 & l \neq 0 \end{cases} \quad (4.64)$$

Dann vereinfachen sich die Gleichungen (4.60) bis (4.63) zu

$$\sum_{j=1}^m a_j \int_{T_{min}}^{T_{max}} c_0 W_0 \psi_{0,l} \psi_{0,j} dx + \lambda_0 c_0 \psi_{0,l} = \int_{T_{min}}^{T_{max}} c_0 W_0 h_0 \psi_{0,l} dx \quad (4.65)$$

$$\sum_{j=1}^m c_0 \psi_{0,j}(T_c) a_j = c_0 h_0(T_c) \quad (4.66)$$

Wird auf die Randbedingung des stetigen Übergangs bei der gemeinsamen Temperatur  $T_c$  verzichtet und dies durch  $\lambda_0 = 0$  berücksichtigt, erhält

man aus (4.66) die normale Gleichung der Methode der kleinsten Quadrate

$$\sum_{j=1}^m a_j \int_{T_{min}}^{T_{max}} W_0 \psi_{0,l} \psi_{0,j} dx = \int_{T_{min}}^{T_{max}} W_0 h_0 \psi_{0,l} dx \quad (4.67)$$

Im Fall der vorliegenden konkreten Problemstellung hat man 2 Funktionen als erste Integrale von  $h_0$ , es gilt also  $n = 2$ . Dann gelten die in Tabelle 7 angegebenen Beziehungen.

$k$	$h_k$	$g_k$	$p_k$	$r_k$
0	$\frac{c_p^\circ}{R}$			
1	$\frac{H^\circ}{RT}$	1	1	$\frac{1}{T}$
2	$\frac{S^\circ}{RT}$	$\frac{1}{T}$	1	1

Tabelle 7: Simultaneous Least-Squares-Fit im Spezialfall Thermodynamik

Mit diesen Identifizierungen ergeben sich aus der allgemeinen Gleichung (4.44) die Gleichungen (4.42):

$$h_1(T) = r_1(T) \left[ b_1 + p_1(T) \int g_1(T) h_0(T) dT \right]$$

$$\frac{H^\circ}{RT} = \frac{1}{T} \left[ b_1 + \int \frac{c_p^\circ}{R} dt \right]$$

und (4.43):

$$h_2(T) = r_2(T) \left[ b_2 + p_2(T) \int g_2(T) h_0(T) dT \right]$$

$$\frac{S^\circ}{RT} = 1 \left[ b_2 + \int \frac{1}{T} \frac{c_p^\circ}{R} dt \right]$$

Mit dem NASA-Computerprogramm PAC99 (Properties And Coefficients) existiert ein elektronisches Verfahren, mit dem man die beschriebene gleichzeitige Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate durchführen kann. Dazu füttert man das Programm mit Stützpunkten für  $c_p$ ,  $H$  und  $S$ . Diese Stützpunkte wurden zuvor mit dem Programm THERMO berechnet, und zwar immer im Abstand von 100 K. Zusätzlich wurden zur Einhaltung der Randbedingungen auch immer die Werte für 298,15 K bestimmt. Anschließend ist PAC99 dazu in der Lage, Fits an die eingegebenen Stützpunkte in Polynomform auszugeben. Das Programm konnte als compilierbarer FORTRAN77-Quellcode von der NASA bezogen werden.

Zur Berechnung des chemischen Gleichgewichts wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Programme benutzt. Zum einen war dies das Programm CEA2 (Chemical Equilibrium and Applications), das ebenfalls von der NASA zur Verfügung gestellt wurde. Dieses Programm ist besonders wichtig, weil man damit zusätzlich zum chemischen Gleichgewicht unter anderem auch den spezifischen Impuls eines Raketenantriebs berechnen kann.

Zum anderen wurde zum Vergleich und zum Absichern der mit CEA2 erzielten Ergebnisse der Gleichgewichtsrechnung auch das Programm CHEMKIN benutzt.

Beide Programme greifen auf Datenbasen zurück, in denen die thermodynamischen Größen wie beschrieben in Form von Polynomen beziehungsweise deren Koeffizienten angegeben sind. Dabei benutzen sie verschiedene Formate für ihre thermodynamische Datenbasis. Sie ähneln sich jedoch in gewisser Weise, da das CHEMKIN-Programm als eine Weiterentwicklung einer früheren Version des CEA2-Programms angesehen werden kann.

In dieser früheren Version von CEA2 beziehungsweise der heutigen Version von CHEMKIN wird  $c_p$  durch ein Polynom 5. Ordnung angegeben, hinzu kommt je eine Integrationskonstante für  $H$  und  $S$ . Die aktuelle Version des CEA2-Programms gibt die Polynome dagegen etwas genauer an, indem zur Charakterisierung von  $c_p$  ein Polynom 7. Ordnung verwendet wird.

Wiederum gemeinsam ist beiden Datenbasen, dass für die meisten Spezies der gesamte Temperaturbereich in zwei oder noch mehr Temperaturintervalle aufgeteilt wird. Für diese existieren dann verschiedene Sätze von Konstanten, die für die verschiedenen Temperaturintervalle verschiedene Polynome angeben. Dadurch wird die Genauigkeit erhöht. Üblicherweise umschließt der erste Temperaturintervall den Bereich von 200 – 1000 K und der zweite die Temperaturspanne von 1000 – 6000 K. Das CEA2 Programm hat zusätzlich für einige Gase noch einen Hochtemperaturintervall, der von 6000 bis 20000 K reicht.

Für beide Algorithmen gilt als Nebenbedingung, dass die Differenz der freien Gibbsschen Enthalpien an den jeweiligen Grenztemperaturen gleich Null ist. Die Gibbsschen freien Enthalpien müssen also an der Grenztemperatur für das obere und untere Polynom gleich sein.

Beide Programme und Formate werden nun kurz vorgestellt.

#### **4.4.1 NASA CEA2 (Chemical Equilibrium and Applications) Code**

Mit Aufkommen der ersten Rechenmaschinen ergab sich die Möglichkeit, Verfahren zur Berechnung von chemischen Gleichgewichtszusammensetzungen zu automatisieren. Zuvor hatte man diese Gleichgewichtszustände von Hand ausrechnen müssen.

In der Anfangszeit arbeiteten die input/output-Routinen zunächst mit Hilfe von 80-spaltigen Lochkarten. Mit dem Aufkommen besserer Computer-

systeme wurden die Rechenalgorithmen immer weiterentwickelt, doch aufgrund von Abwärtskompatibilität sind noch immer Relikte aus der Lochkartenzeit im CEA2-Programm enthalten. So haben die thermodynamischen Daten, auf die das Programm zurückgreift, immer noch 80-spaltige Struktur.

Der Programmteil zur Berechnung der in der Brennkammer freiwerdenden Enthalpie sowie der sich bildenden Reaktionsprodukte basiert auf der so genannten METHODE DER MINIMIERUNG DER GIBBSCHEN FREIEN ENERGIE. Diese wird im Abschnitt 5 ausführlich erörtert.

Die thermodynamischen Gleichungen, die durch die Konstanten aus der Datenbasis spezifiziert werden, haben grundsätzlich eine festgelegte Form. Die spezifische Wärmekapazität ist ein Polynom 7. Ordnung und benötigt daher 7 verschiedene Konstanten  $a_1 - a_7$  zu seiner Bestimmung:

$$\frac{c_p^\circ(T)}{R} = a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} + a_3 + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 T^4 \quad (4.68)$$

Die Enthalpie  $H^\circ$  ist nach Gleichung (4.42) thermodynamisch mit der spezifischen Wärmekapazität über

$$\frac{H^\circ(T)}{RT} = \frac{b_1}{T} + \frac{\int c_p^\circ dT}{RT} \quad (4.69)$$

verknüpft. Also ergibt sich für die Enthalpie

$$\frac{H^\circ(T)}{RT} = -a_1 T^{-2} + a_2 \frac{\ln T}{T} + a_3 + a_4 \frac{T}{2} + a_5 \frac{T^2}{3} + a_6 \frac{T^3}{4} + a_7 \frac{T^4}{5} + \frac{b_1}{T} \quad (4.70)$$

Analog geht die Entropie  $S$  nach Gleichung (4.43) aus der spezifischen Wärmekapazität durch die Beziehung

$$\frac{S^\circ(T)}{R} = b_2 + \int \frac{c_p^\circ}{RT} dT \quad (4.71)$$

hervor. Also ergibt sich für die Entropie

$$\frac{S^\circ(T)}{R} = -\frac{a_1 T^{-2}}{2} - a_2 T^{-1} + a_3 \ln T + a_4 T + a_5 \frac{T^2}{2} + a_6 \frac{T^3}{3} + a_7 \frac{T^4}{4} + b_2 \quad (4.72)$$

Diese 9 für jedes einzelne Temperaturintervall benötigten Konstanten  $a_1 - a_7$  sowie  $b_1$  und  $b_2$  sind im thermodynamischen Datenfile "thermo.inp" des NASA CEA2-Programms abgespeichert.

Die Struktur eines solchen Eintrags soll am Beispiel des Methan  $\text{CH}_4$  verdeutlicht werden. Zur besseren Übersichtlichkeit sind sowohl die 80 Spalten oberhalb und unterhalb des Eintrags durchnummeriert, wie auch die Zeilen (rechts des Eintrages). Zusätzlich wurden besonders wichtige Positionen farbig markiert. Die Bedeutung der einzelnen Zahlen wird anhand der x-y-Koordinaten in der nachfolgenden Tabelle 8 erklärt. Beispielsweise tauchen die gelb/schwarz markierten Koeffizienten aus dem Polynom für die



#### 4.4.2 CHEMKIN Code

Im Unterschied zur Datenbasis des CEA2-Programms sind die Ordnungen der Polynome beim CHEMKIN-Programm jeweils um 2 geringer. Statt durch ein Polynom 7. Ordnung wird  $c_p$  hier also durch ein Polynom 5. Ordnung beschrieben:

$$\frac{c_p^o(T)}{R} = u_1 + u_2 T + u_3 T^2 + u_4 T^3 + u_5 T^4 \quad (4.73)$$

Für die Enthalpie  $H$  ergibt sich dann

$$\frac{H^o(T)}{RT} = u_1 + \frac{u_2}{2} T + \frac{u_3}{3} T^2 + \frac{u_4}{4} T^3 + \frac{u_5}{5} T^4 + \frac{u_6}{T} \quad (4.74)$$

und für die Entropie  $S$

$$\frac{S^o(T)}{R} = u_1 \ln T + u_2 T + \frac{u_3}{2} T^2 + \frac{u_4}{3} T^3 + \frac{u_5}{4} T^4 + u_7 \quad (4.75)$$

Hier sind die Integrationskonstanten für die Enthalpie und Entropie also die  $u_6$  und  $u_7$

Durch Änderung einiger Parameter konnte das NASA-Programm PAC99 dazu benutzt werden, auch die Koeffizienten der Polynome in dieser Form zu berechnen. Dabei kam es zugute, dass die Polynome für CHEMKIN dieselbe Struktur besitzen wie die Polynome in früheren Versionen des CEA-Programms.

Die Abbildungen 16 und Tabelle 9 verdeutlichen die Struktur eines Eintrags in der CHEMKIN-Datenbasis.

10	20	30	40	50	60	70	80
1234567890123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890							
0:4	121286C	1H	4	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.01688473E+02 0.10237236E-01 0.03875128E-04 0.06785585E-08 0.04503423E-12							2
0.00080787E+05 0.09523393E+02 0.07787415E+01 0.01747668E+00 0.02733409E-03							3
0.030249703E-06 0.12289807E-10 0.09325229E+05 0.137227193E+02							4
1234567890123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890							
10	20	30	40	50	60	70	80

Abbildung 16: Ein Eintrag der thermodynamischen Datenbasis von CHEMKIN am Beispiel des Methan

Zeile	Eintrag	Spalten
1	Name der Spezies	1-18
	Datum (vom Programm nicht benutzt)	19-24
	Chemische Formel	25-44
	Phase: S, L, G für solid, liquid und gas	45
	Untere Temperaturgrenze	46-55
	Obere Temperaturgrenze	56-65
	Mittlere Temperatur	66-73
	Zusätzlicher Platz für chemische Formel, wenn benötigt	74-78
	Zusätzlicher Platz für chemische Formel, wenn benötigt	81-100
	Die Zahl 1	80
2	Koeffizienten $a_1$ bis $a_5$ für das obere Temperaturintervall	1-75
	Die Zahl 2	80
3	Koeffizienten $a_6$ bis $a_7$ für das obere Temperaturintervall	1-30
	Koeffizienten $a_1$ bis $a_3$ für das untere Temperaturintervall	31-75
	Die Zahl 3	80
4	Koeffizienten $a_4$ und $a_5$ für das untere Temperaturintervall	1-30
	Koeffizienten $a_6$ und $a_7$ für das untere Temperaturintervall	31-60
	Die Zahl 4	80

Tabelle 9: Struktur eines Eintrags in CHEMKIN

#### 4.4.3 CEA2, CHEMKIN und JANAF-Plots am Beispiel von Methan

In der Abbildung 17 sind die thermodynamischen Polynome aus den Datenbanken von CHEMKIN und CEA2 sowie die tabellierten JANAF-Werte für die Enthalpie von Methan geplottet. Anschließend sind die entsprechenden Einträge aus den Datenbanken abgebildet.

Man erkennt, dass die Plots weitgehend übereinstimmen. Im Spezialfall des Methans zeigt sich allerdings eine Abweichung im Plot des oberen Temperaturintervalls, wo das CEA2-Polynom von CHEMKIN und JANAF abweicht. Man darf also nicht ohne Überprüfung von einer vollkommenen Übereinstimmung der beiden Datenbanken ausgehen.

##### CEA2 original database:

```

CH4          Gurvich,1991 pt1 p44 pt2 p36.
 2 g 8/99 C   1.00H   4.00   0.00   0.00   0.00 0   16.0424600   -74600.000
    200.000   1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0   10016.202
-1.766850998D+05 2.786181020D+03-1.202577850D+01 3.917619290D-02-3.619054430D-05
 2.026853043D-08-4.976705490D-12                    -2.331314360D+04 8.904322750D+01
    1000.000   6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0   10016.202
 3.730042760D+06-1.383501485D+04 2.049107091D+01-1.961974759D-03 4.727313040D-07
-3.728814690D-11 1.623737207D-15                    7.532066910D+04-1.219124889D+02

```

##### CHEMKIN original database:

```

CH4          121286C   1H   4           G   0300.00   5000.00 1000.00   1
 0.01683478E+02 0.10237236E-01-0.03875128E-04 0.06785585E-08-0.04503423E-12   2
-0.10080787E+05 0.09623395E+02 0.07787415E+01 0.01747668E+00-0.02783409E-03   3
 0.03049708E-06-0.12239307E-10-0.09825229E+05 0.13722195E+02                   4

```

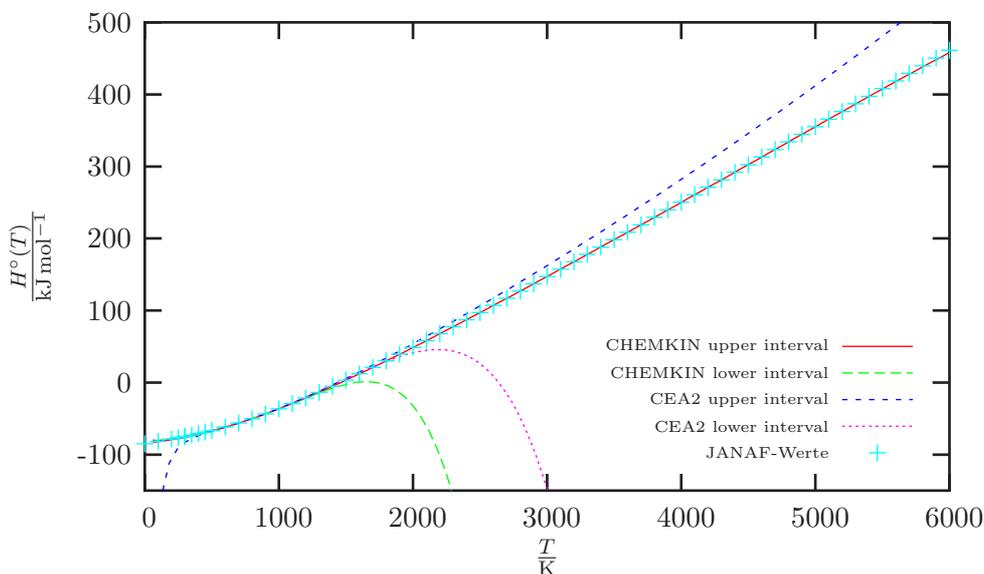


Abbildung 17: Absolute Enthalpie  $H^\circ(T)$  von Methan  $\text{CH}_4$

#### 4.5 Silane – Graphen und Polynome

In Anhang A sind die mit THERMO und PAC99 für verschiedene Silane neu erstellten Einträge für die Datenbasen der beiden Programme CEA2 und CHEMKIN aufgelistet. Um deren Übereinstimmung zu zeigen, wurde jeweils die absolute Enthalpie in ein Diagramm geplottet (Abbildungen 71 – 84). Falls vorhanden, wurden auch die bereits existierenden Einträge in CHEMKIN beziehungsweise CEA2 abgebildet.

Davon abweichend wurde im Falle des Monosilans (Anhang A.1) als Plots der besseren Übersichtlichkeit wegen nur die in den Datenbasen von CEA2 und CHEMKIN bereits vorhandenen Einträge gegenübergestellt. Die neu erzeugten Polynome stimmen mit den beiden bereits vorhandenen sehr genau überein, auf Plots wurde jedoch in diesem Fall verzichtet.

Einträge für Di- und Trisilan waren nur in der CHEMKIN-Datenbasis bereits vorhanden, nicht aber in der CEA2-Datenbasis. Hier zeigen die Abbildungen 72 in Anhang A.2 und Abbildung 73 in Anhang A.3 die weitgehende Deckungsgleichheit der alten mit den neuen Einträgen im CHEMKIN-Format. Es wird also hier noch einmal sichtbar, dass die empirisch korrigierten *ab initio*-Berechnungen von Katzer frühere Daten bestätigen.

Dabei ist aus einigen Gründen – die hier aus Zeitgründen nicht erläutert werden sollen – anzunehmen, dass die Rechenmethode von Katzer früheren Rechenmethoden gegenüber überlegen ist, dass also die mit THERMO und PAC99 berechneten Polynome beziehungsweise deren Koeffizienten die Realität besser beschreiben als die bereits vorhandenen Einträge in CEA2 beziehungsweise CHEMKIN.

Für das *cyclo*-Trisilan sowie alle vier- und fünfkettigen Siliciumwasserstoffe stellt THERMO generell die einzige Datenquelle dar. In den entsprechenden Abbildungen sind daher jeweils die neu erstellten Polynome für CEA2 und CHEMKIN geplottet. Beide liefern jeweils dieselben Ergebnisse.

In den Abbildungen 79 und 80 in Anhang A.8 wird für das *n*-Pentasilan exemplarisch vorgeführt, dass die mit THERMO und PAC99 neu generierten Polynome für CHEMKIN und CEA2 nicht nur für die Enthalpie  $H^\circ(T)$ , sondern auch für  $c_p^\circ(T)$  und  $S^\circ(T)$  die gleichen Werte erzeugen.

#### 4.5.1 Vergleich der verschiedenen Pentasilane

In Abbildung 85 ist zu erkennen, dass sich die Enthalpien von *n*-, *iso*- und *neo*-Pentasilan nur geringfügig unterscheiden. So beträgt beispielsweise bei 3000 K die absolute Enthalpie von *n*-Pentasilan  $1120,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die von *iso*-Pentasilan  $1113,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  und die von *neo*-Pentasilan  $1102,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Abweichung zwischen den beiden zyklischen Pentasilanen *cyclo*-Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub> (*boat*) mit  $1043,595 \text{ kJ mol}^{-1}$  und *cyclo*-Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub> (*twist*) mit  $1043,586 \text{ kJ mol}^{-1}$  ist sogar ohne weiteres zu vernachlässigen. Deswegen fallen auch die Graphen zusammen, und die Abbildung zeigt für beide Moleküle nur eine einzige Kurve.

Die Differenz zwischen den zyklischen Pentasilanen auf der einen und *n*-, *iso*- und *neo*-Pentasilan mit den zwei zusätzlichen Si-H-Bindungen auf der anderen Seite ist dagegen beträchtlich. Sie beträgt bei 3000 K knapp  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

## 5 Chemisches Gleichgewicht

### 5.1 Grundgleichungen

Man spricht von chemischem Gleichgewicht, wenn die Rate der sich bildenden Reaktionsprodukte genau gleich der Rate der sich wieder zurückbildenden Reaktionsprodukte ist. Der Verlauf einer chemischen Reaktion – beispielsweise eine Verbrennung – führt im stationären Fall zum Einstellen eines chemischen Gleichgewichts.

Notwendige Bedingung für stationäre Verbrennung ist die kontinuierliche Versorgung mit Reaktionsprodukten beziehungsweise Entsorgung von Reaktionsprodukten. Im realen System wird dies umso besser erreicht, je kleiner das Verhältnis zwischen der Ablaufgeschwindigkeit der Gesamtheit der im System präsenten chemischen Reaktionen und den anderen systemrelevanten Zeitkonstanten – wie zum Beispiel der Durchströmungsgeschwindigkeit der Brennkammer – ist. In einer Raketenbrennkammer sind die Reaktionsraten aufgrund der hohen Temperaturen meist so groß, dass die Näherung des chemischen Gleichgewichts angenommen werden kann. Sind die Reaktionsraten dagegen relativ klein, muss ein Modell benutzt werden, das die Reaktionskinetik berücksichtigt. Dies ist nur dann möglich, wenn die entsprechenden Zeitkonstanten bekannt sind. In dieser Arbeit wird von einem stationären chemischen Gleichgewicht ausgegangen.

Die Untersuchung der Gleichgewichtsberechnung hat viele unterschiedliche Ansätze hervorgebracht. Entscheidende Triebfedern waren dabei die Entwicklung der Raketentechnik, zunächst in Deutschland und dann im Rahmen des Raumflugprogramms der USA, sowie das Aufkommen der Computertechnik. Es bildeten sich dabei zwei verschiedene Hauptrichtungen heraus, auf der einen Seite der Gebrauch von Gleichgewichtskonstanten zur Beschreibung des Einstellens des chemischen Gleichgewichtes, auf der anderen Seite Algorithmen, die sich das Prinzip der Minimierung der freien Energie zunutze machen. Ende der 50er Jahre hatte sich zwischen beiden Lagern eine Kontroverse entwickelt, die dadurch beendet wurde, dass Zeleznik und Gordon zeigen konnten [40], dass beide Methoden im Grunde äquivalent sind und sich auch im Rechenaufwand letztlich nicht unterscheiden.

Eine stationäre Verbrennung unterliegt der Bedingung der Massenerhaltung. Da in die Massenerhaltungsgleichungen die Molzahlen linear eingehen, die thermodynamischen Zustandsgleichungen jedoch in diesen Variablen nichtlinear sind, ist jede Lösungsmethode notwendigerweise durch ein iteratives Verfahren gekennzeichnet. Zeleznik und Gordon wiesen nach, dass in beiden Fällen der Endzustand durch einen iterativen Prozess berechnet wird, der die gleiche Anzahl von Iterationsschritten benötigt.

Sehr einfache chemische Reaktionen können am leichtesten mit Hilfe von Gleichgewichtskonstanten beschrieben werden. Betrachtet man jedoch zum Beispiel extremere Temperatur- und Druckverhältnisse, tauchen immer

mehr zu berücksichtigende Spezies auf, und die einzelnen Gleichgewichtsbeziehungen können nicht mehr in geschlossener Form gelöst werden. Beispielsweise müssen zur Berechnung der Verbrennungstemperatur eines Kohlenwasserstoffes mit Luft 20 oder mehr verschiedene chemische Reaktionen berücksichtigt werden.

Bei komplizierteren Reaktionssystemen ist die Methode der Minimierung der freien Energie sinnvoller. Sie hat den entscheidenden allgemeinen Vorteil, dass nicht von vornherein ein bestimmter Satz von möglichen Reaktionsgleichungen mit bestimmten Gleichgewichtskonstanten angegeben werden muss. Daher soll hier dieses Verfahren beschrieben werden [41, 42].

Ein physikalisches System versucht immer, den Zustand minimaler (potentieller) Energie einzunehmen. Die Minimierung der freien Energie ist ein Extremwertproblem, das mit Hilfe verschiedener thermodynamischer Zustandsfunktionen gelöst werden kann. Beispielsweise kann dies durch Minimierung der Gibbschen Energie, der Helmholtzschen Energie oder durch die Maximierung der Entropie geschehen. Es kann aber auch durch verschiedenste Variationen, bei denen eine Größe indirekt durch andere thermodynamische Beziehungen angegeben wird, dargestellt werden.

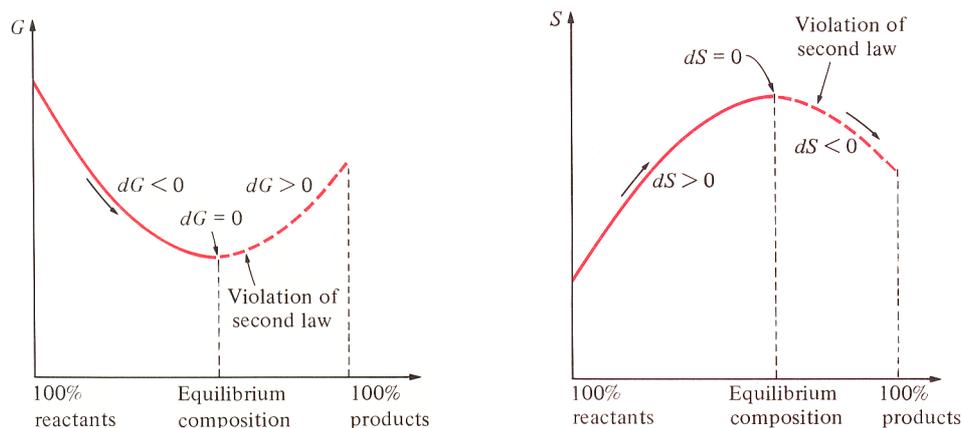


Abbildung 18: Minimierung der Gibbschen Energie (links); Maximierung der Entropie (rechts)

Benutzt man Temperatur  $T$  und Druck  $p$  zur Charakterisierung eines thermodynamischen Zustandes – was häufig geschieht –, kann die Gibbsche Energie am einfachsten minimiert werden, da Temperatur und Druck hier gerade die natürlichen Variablen sind. Ein Verbrennungsvorgang, wie er in einer Brennkammer stattfindet, ist nämlich ein nahezu isobarer Vorgang. Analog bietet sich stattdessen die Minimierung der Helmholtzschen Energie an, wenn man den thermodynamischen Zustand durch Temperatur und Volumen kennzeichnet.

Mit der Idealgasannahme und der Annahme nichtvorhandener Wechselwirkung eventuell vorhandener verschiedener Phasen lautet die Zustands-

gleichung

$$pV = NRT \quad (5.1)$$

oder mit auf Masse bezogenem, spezifischen Volumen  $v = \frac{V}{m}$  (Einheit  $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ) und Stoffmenge  $n$  ausgedrückt

$$pv = nRT \quad (5.2)$$

beziehungsweise mit der Dichte  $\rho$  formuliert

$$\frac{p}{\rho} = nRT \quad (5.3)$$

Diese Gasgleichung ist auch dann noch gültig, wenn einige Massenprozent an kondensierten Phasen vorhanden sind. Man nimmt dabei an, dass die kondensierten Komponenten gegenüber den gasförmigen Spezies ein vernachlässigbares Volumen einnehmen. Daher beziehen sich die Variablen  $v$ ,  $n$  und  $\rho$  nur auf die gasförmigen Reaktionsprodukte, während in die Gesamtmasse auch die Masse der kondensierten Spezies eingeht.

Die Zahl der Mole pro Kilogramm  $n$  ist daher die Summe über die Anzahl der Mole pro Kilogramm aller gasförmigen Spezies (Number of Gases, NG):

$$n = \sum_{j=1}^{\text{NG}} n_j \quad (5.4)$$

Das Molekulargewicht dieser Mischung ist

$$M = \frac{1}{n} \quad (5.5)$$

Äquivalent dazu ist

$$M = \frac{\sum_{j=1}^{\text{NS}} n_j M_j}{\sum_{j=1}^{\text{NG}} n_j} \quad (5.6)$$

wobei NS die Anzahl aller Spezies bedeutet (Number of Species, NS). Im Folgenden belegen die Gase die Indices von 1 bis NG und kondensierte Phasen die Indices NG + 1 bis NS.

Für die Gibbssche freie Enthalpie gilt

$$G \equiv H - TS \quad (5.7)$$

Es wird nun angenommen, dass im Gesamtsystem mehrere Phasen existieren können und dass nicht bekannt ist, in welcher Phase sich jede einzelne chemische Spezies zunächst befindet. Dann kann man schreiben

$$G = G(T, p, n_i^\alpha) \quad (5.8)$$

wobei  $n_i^\alpha$  ( $i = 1, 2, \dots, \text{NS}$ ;  $\alpha = 1, 2, \dots, \text{NP}$ ) die Anzahl der Mole der Spezies  $i$  in der Phase  $\alpha$  bedeutet. Der untere, lateinische Index gibt also die chemische Spezies an, während der obere, griechische Index anzeigt, in welcher Phase die Spezies vorliegt (Number of Phases, NP).

Die Gibbssche freie Enthalpie ist eine extensive Größe, also proportional zur Anzahl der Mole im System. Das heißt, dass Gleichung (5.8) eine homogene Funktion 1. Grades in  $n_i^\alpha$  ist:

$$G(T, p, \lambda n_i^\alpha) = \lambda G(T, p, n_i^\alpha) \quad (5.9)$$

Diese Homogenitätsrelation bedeutet nach Eulers Theorem über homogene Funktionen eine lineare Abhängigkeit

$$G = \sum_{i,\alpha} \mu_i^\alpha n_i^\alpha \quad (5.10)$$

wobei das so genannte chemische Potential  $\mu_i^\alpha$  definiert ist als die partielle Ableitung der freien Enthalpie nach der Stoffmenge  $n_i^\alpha$ :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i^\alpha} \right)_{p,T,n_{j \neq i}^\alpha} \equiv \mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha(p, T, n_{j \neq i}^\alpha) \quad (5.11)$$

Das  $\mu_i^\alpha$  ist also als Quotient zweier extensiver Größen eine intensive Größe.

Die totalen Ableitungen der beiden Ausdrücke für  $G$ , also (5.9) und (5.10) sind (bei festem  $T$  und  $p$ )

$$\begin{aligned} dG &= \sum_{i,\alpha} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_i^\alpha} dT + \sum_{i,\alpha} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_i^\alpha} dp + \sum_{i,\alpha} \left( \frac{\partial G}{\partial n_i^\alpha} \right)_{p,T} dn_i^\alpha \\ &= \sum_{i,\alpha} \left( \frac{\partial G}{\partial n_i^\alpha} \right)_{p,T} dn_i^\alpha \\ &= \sum_{i,\alpha} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \end{aligned} \quad (5.12)$$

und

$$\begin{aligned} dG &= d \sum_{i,\alpha} \mu_i^\alpha n_i^\alpha \\ &= \sum_{i,\alpha} d(\mu_i^\alpha n_i^\alpha) \\ &= \sum_{i,\alpha} d\mu_i^\alpha n_i^\alpha + \sum_{i,\alpha} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \end{aligned} \quad (5.13)$$

Gleichsetzen liefert

$$\sum_{i,\alpha} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = \sum_{i,\alpha} d\mu_i^\alpha n_i^\alpha + \sum_{i,\alpha} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (5.14)$$

Dies ist die so genannte GIBBS-DUHEM-RELATION

$$\sum_{i,\alpha} n_i^\alpha d\mu_i^\alpha = 0 \quad (5.15)$$

## 5.2 Massenerhaltung

Bei der Minimierung der freien Energie gilt die Randbedingung der Erhaltung der Masse der einzelnen Elemente unabhängig davon, wie sie auf die einzelnen Spezies verteilt ist. Es seien die  $Z_i$  ( $i = 1, 2, \dots, l$ ) die  $l$  chemischen Elemente, die im betrachteten thermodynamischen System anfänglich vorhanden sind. Diese wiederum verteilen sich auf die verschiedenen Spezies  $Y_i^\alpha$  ( $i = 1, 2, \dots, \text{NS}$ ;  $\alpha = 1, 2, \dots, \text{NP}$ ). Damit kann man die chemische Formel einer Spezies in folgender Form schreiben:

$$Y_i^\alpha = \prod_{j=1}^l (Z_j)_{a_{ij}} \quad (5.16)$$

Dabei geben die dimensionslosen Stöchiometrikoeffizienten  $a_{ij}$  die Zahl der Atome des  $i$ -ten Elementes an, die in dem  $j$ -ten Reaktanden vorhanden sind. Für den Reaktanden  $\text{CH}_4$  gilt zum Beispiel  $Z_1 = \text{C}$  und  $a_{11} = 1$  sowie  $Z_2 = \text{H}$  und  $a_{21} = 4$ .

Enthält das System  $b_i^\circ$  ( $i = 1, 2, \dots, l$ ) Atome des Elements  $Z_i$  pro kg des Reaktanden-Gemisches, kann die Massenerhaltung der Elemente so ausgedrückt werden

$$\sum_{\alpha=1}^{\text{NP}} \sum_{j=1}^{\text{NS}} a_{ij} n_j^\alpha - b_i^\circ = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, l) \quad (5.17)$$

Wenn man die Summe über die Reaktanden mit  $b_i$  abkürzt

$$\sum_{\alpha=1}^{\text{NP}} \sum_{j=1}^{\text{NS}} a_{ij} n_j^\alpha = b_i \quad (i = 1, 2, \dots, l) \quad (5.18)$$

ergibt sich kürzer

$$b_i - b_i^\circ = 0 \quad (i = 1, \dots, l) \quad (5.19)$$

Die Gleichungen (5.17) beziehungsweise (5.19) stellen  $l$  Bedingungen für die Variationen  $\delta n_i^\alpha$  dar. Dazu kommt noch die Bedingung der Nichtnegativität  $n_j^\alpha \geq 0$ . Es gibt also aufgrund der Bedingungen nur  $(\text{NS} \cdot \text{NP} - l)$  unabhängige Variationen. Führt man jedoch  $l$  zusätzliche Variablen in Form von Lagrangeschen Multiplikatoren  $\lambda_i$  ein, können alle  $\delta n_j^\alpha$  als unabhängige Variablen betrachtet werden. Dies ist wie schon bei der Methode des Simultaneous Least-Squares-Fit die aus der Mechanik bekannte METHODE

DER LAGRANGESCHEN MULTIPLIKATOREN, die dort zur Lösung von Problemen mit nicht-holonomen Zwangsbedingungen, die in differentieller, nicht-integrabler Form vorliegen, verwendet wird. Man führt also einen Term

$$\mathfrak{G} \equiv G + \sum_{i=1}^l \lambda_i (b_i - b_i^\circ) \quad (5.20)$$

ein, in dem zusätzlich zur Gibbsschen freien Enthalpie auch die Nebenbedingungen, multipliziert mit den Lagrangeschen Multiplikatoren, enthalten sind. Damit lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$\begin{aligned} \delta \mathfrak{G} &= \delta \left[ \sum_{j,\alpha} \mu_j^\alpha n_j^\alpha + \sum_i \lambda_i (b_i - b_i^\circ) \right] \\ &= \delta \left[ \sum_{j,\alpha} \mu_j^\alpha n_j^\alpha + \sum_i \lambda_i b_i (n_j^\alpha) - \sum_i \lambda_i b_i^\circ \right] \\ &= \sum_{j,\alpha} \mu_j^\alpha \delta n_j^\alpha + \sum_{i,j,\alpha} b_i \delta \lambda_i + \sum_i \lambda_i a_{ij} \delta n_j^\alpha - \sum_i b_i^\circ \delta \lambda_i \\ &= \sum_{j,\alpha} \mu_j^\alpha \delta n_j^\alpha + \sum_{i,j,\alpha} \lambda_i a_{ij} \delta n_j^\alpha + \sum_i (b_i - b_i^\circ) \delta \lambda_i \\ &= \sum_{j=1}^{\text{NS}} \sum_{\alpha=1}^{\text{NP}} \left( \mu_j^\alpha + \sum_{i=1}^l \lambda_i a_{ij} \right) \delta n_j^\alpha + \sum_{i=1}^l (b_i - b_i^\circ) \delta \lambda_i = 0 \quad (5.21) \end{aligned}$$

Behandelt man  $\delta n_j$  und  $\delta \lambda_i$  als unabhängig voneinander, müssen in der letzten Zeile beide Summanden gleich Null sein. Daraus folgt wieder die Massenerhaltung (5.19), aber auch

$$\mu_j + \sum_{i=1}^l \lambda_i a_{ij} = 0 \quad (j = 1, \dots, \text{NS}) \quad (5.22)$$

Ab hier wird der Phasenindex  $\alpha$  des chemischen Potentials aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Der Term mit den Lagrangeschen Multiplikatoren ist ohnehin unabhängig vom Phasenindex. Dies bedeutet eine Gleichgewichtsbedingung: Temperatur, Druck und die chemischen Potentiale jeder Teilchenart sind in allen Phasen gleich, was zur GIBBSSCHEN PHASENREGEL führt.

Mit der Massenerhaltung und Gleichung (5.22) kann man später die Gleichgewichtskomposition für thermodynamische Zustände, die zum Beispiel durch eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck festgelegt sein können, berechnen.

Den Lagrangeschen Multiplikatoren, die zunächst aus rein mathematischen Gründen eingeführt wurden, kann nun auch eine physikalische Bedeutung zugeordnet werden. Setzt man (5.22) in (5.10) ein und benutzt dabei

(5.17), bekommt man

$$G = - \sum_i \lambda_i b_i^\circ \quad (5.23)$$

Die negativen Lagrangeschen Multiplikatoren  $-\lambda_i$  sind also die Beiträge des Elements  $Z_i$  zu der freien Gibbsschen Enthalpie des Gesamtsystems.

Für  $G = G(T, p, n)$  ergibt sich das totale Differential

$$dG = -S dT + V dp + \sum_j \mu_j dn_j \quad (5.24)$$

Daraus ergibt sich die mögliche Ableitung

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} = V \quad (5.25)$$

und daraus wiederum

$$\left( \frac{\partial \mu_j}{\partial p} \right)_{T,n} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \frac{1}{\partial p} = \frac{V}{\partial n_j} = v_j \quad (5.26)$$

wobei hier  $v$  das molare Volumen darstellt. Für eine einzige Spezies lautet diese Beziehung

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = v \quad (5.27)$$

Wie bei einer klassischen Wegintegration kann man nun zunächst bei festgehaltenem  $T$  über den Druck  $p$  integrieren. Die Integration von einem Referenzdruck  $p^\circ$  (1 bar) bis  $p$  führt zu

$$\int_{p^\circ}^p v dp = \mu(T, p) - \underbrace{\mu(T, p^\circ)}_{=\mu^\circ(T)} \quad (5.28)$$

Nimmt man die ideale Gasgleichung in der Form

$$pv = RT$$

beziehungsweise

$$v = \frac{RT}{p}$$

zu Hilfe und eliminiert damit das  $v$  in (5.28), so erhält man

$$\begin{aligned} \mu(T, p) &= \mu^\circ(T) + RT \int_{p^\circ}^p \frac{dp}{p} \\ &= \mu^\circ(T) + RT \ln p \end{aligned} \quad (5.29)$$

Hier muss darauf geachtet werden, dass die Angabe des Druckes  $p$  in derselben Einheit erfolgt wie der Referenzdruck  $p^\circ$ .

Gleichung (5.29) gilt jedoch nur für ein ideales Gas. Für ein ideales Gemisch gilt hingegen

$$\mu_j(T, p, x_j) = \mu^\circ(T) + RT \ln p_j \quad (5.30)$$

wobei der Druck  $p$  durch den Partialdruck  $p_j$  ersetzt werden muss.

Für den Partialdruck gilt definitionsgemäß

$$p_j = x_j p \equiv \left(\frac{n_j}{n}\right) p \quad (5.31)$$

Man kann daher auch den Logarithmus auseinanderziehen und Gleichung (5.30) folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} \mu_j(T, p, x_j) &= \mu^\circ(T) + RT \ln p + RT \ln x_j \\ &= \mu^\circ(T) + RT \ln p + RT \ln \frac{n_j}{n} \end{aligned} \quad (5.32)$$

Dabei ist die Näherung des idealen Gemisches für Verbrennungsvorgänge aufgrund der hohen Temperaturen auch in Bereichen hohen Drucks zulässig.

Für kondensierte Phasen fallen der zweite und dritte Term in (5.32) weg, da diese nur Gase betreffen. Man hat also

$$\mu_j = \begin{cases} \mu_j^\circ + RT \ln \frac{n_j}{n} + RT \ln p & (j = 1, \dots, NG) \\ \mu_j^\circ & (j = NG + 1, \dots, NS) \end{cases} \quad (5.33)$$

Wie schon angedeutet erlauben die die Massenerhaltung beschreibenden Gleichungen (5.17) beziehungsweise (5.19) auf der einen und (5.22) auf der anderen Seite nun die Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung für bestimmte thermodynamische Zustände. Diese können zum Beispiel durch die Angabe einer Temperatur und eines Druckes spezifiziert werden. Man hat dadurch zusätzlich die trivialen Gleichungen

$$T = T_0 \quad (5.34)$$

$$p = p_0 \quad (5.35)$$

Man kann den thermodynamischen Zustand allerdings auch über 2 andere Zustandsgrößen festlegen, beispielsweise über die Enthalpie und den Druck ( $hp$ -Problem)

$$h = h_0 \quad (5.36)$$

$$p = p_0 \quad (5.37)$$

Hierbei ist  $h$  die spezifische Enthalpie der Mischung

$$h = \sum_{j=1}^{\text{NS}} n_j H_j^\circ \quad (5.38)$$

und darin  $H_j^\circ$  die temperaturabhängige molare Enthalpie für die Spezies  $j$  im Standardzustand.

Die Charakterisierung des thermodynamischen Zustands durch  $h$  und  $p$  trifft zum Beispiel auf eine Raketenbrennkammer zu. Hier hat man es mit temperaturabhängigen Enthalpien und einer sich isobar einstellenden Verbrennung zu tun.

### 5.3 Newton-Raphson-Iteration

Wie eingangs schon bemerkt wurde, sind die die Gleichgewichtskompositionen betreffenden Gleichungen in ihren Variablen zum Teil nichtlinear. Die Gleichungen können im allgemeinen nicht in geschlossener Form gelöst werden, sondern benötigen eine iterative Lösungsmethode. Eine solche Situation tritt in der gesamten Naturwissenschaft häufig auf. Daher existieren auch viel verschiedene Vorgehensweisen und Kombinationen verschiedener Verfahren. Eine der bekanntesten ist die so genannte NEWTON-RAPHSON-METHODE. Sie wird in modifizierter Form zur Berechnung von chemischen Gleichgewichtskompositionen angewendet.

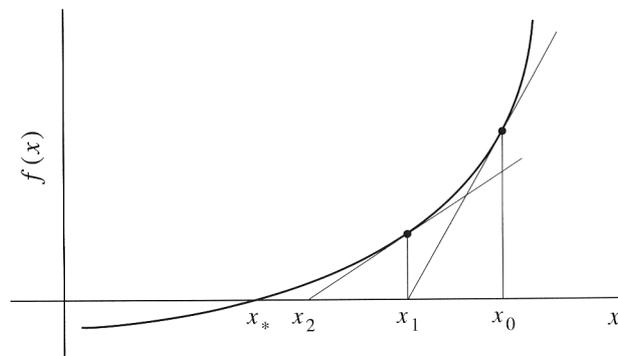


Abbildung 19: Das Prinzip der Newton-Raphson-Methode

Das allgemeine Prinzip der Newton-Raphson-Methode kann am besten graphisch veranschaulicht werden [43].

Abbildung 19 zeigt eine stetige Funktion  $f(x)$ . Die Nullstelle  $f(x) = 0$  wird mit  $x_*$  bezeichnet. Um die Nullstelle zu finden, wählt man nun zunächst einen anfänglichen Schätzwert  $x_0$ .

Die Tangente an diesem Punkt  $f(x_0)$  hat die Steigung  $f'(x_0)$  und schneidet die  $x$ -Achse nun in einem Punkt  $x_1$ , der näher an der Nullstelle liegt.

Bei fortgesetzter Wiederholung dieses Prozesses erhält man einen immer besseren Näherungswert.

Die Annäherung der Nullstelle ist also mit einer Genauigkeit möglich, die nur von der Anzahl der Iterationsschritte abhängt.

Nach  $n$  Iterationsschritten ist die Steigung von  $f(x)$  an der Stelle  $x_n$

$$f'(x_n) = \frac{f(x_0) - 0}{x_n - x_{n+1}} \quad (5.39)$$

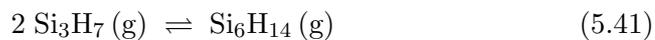
Nach  $x_{n+1}$  aufgelöst ergibt sich die iterative Formel des Newton-Raphson-Verfahrens

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (5.40)$$

$n$	$x_n$	$f(x_n)$	$f'(x_n)$	$\frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$
0	0,25	-0,575	2,4	-0,2395833333
1	0,489583333	0,1607204861	3,7416666667	0,0429542502
2	0,4466290828	$5,1661881499 \cdot 10^{-3}$	3,5011228638	$1,475580364 \cdot 10^{-3}$
3	0,4451535024	$6,0964468169 \cdot 10^{-6}$	3,4928596134	$1,7454027621 \cdot 10^{-6}$
4	0,445151757			

Tabelle 10: Zum Newton-Raphson-Verfahren

Um die Newton-Raphson-Methode an einem einfachen Beispiel durchzuführen, kann man folgende chemische Reaktion (die übrigens realistisch ist: [44]) betrachten:



Bei einer bestimmten Temperatur sei die Gleichgewichtskonstante dieser Gleichgewichtsreaktion

$$K = \frac{P_{\text{Si}_6\text{H}_{14}}}{P_{\text{Si}_3\text{H}_7}^2} = 0,7 \quad (5.42)$$

Der theoretisch erreichbare maximale Partialdruck von  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$  sei 1 bar. Dann kann in der Realität nur gelten  $P_{\text{Si}_6\text{H}_{14}} = 1 - x$  und aufgrund der Stöchiometrie der Gleichung  $P_{\text{Si}_3\text{H}_7} = 2x$ . Für  $K$  gilt dann also

$$K = \frac{P_{\text{Si}_6\text{H}_{14}}}{P_{\text{Si}_3\text{H}_7}^2} = \frac{1 - x}{(2x)^2} = 0,7 \quad (5.43)$$

Hieraus ergibt sich die Gleichung

$$f(x) = 0,7 \cdot 4x^2 + x - 1 = 2,8x^2 + x - 1 = 0 \quad (5.44)$$

und die Ableitung

$$f'(x) = 2,8x + 1 \quad (5.45)$$

Aufgrund der Stöchiometrie der Reaktion muss das gesuchte  $x$  nun zwischen 0 und 0,5 liegen. Man kann also nun als anfänglichen Schätzwert  $x_0 = 0,25$  nehmen. Tabelle 10 zeigt die Entwicklung der Näherung für jeden Iterationsschritt. Man erkennt, dass nach nur 4 Iterationsschritten der Wert für die positive Nullstelle schon sehr gut erreicht worden ist.

Leider konvergiert die Iteration des Newtonschen Näherungsverfahrens nicht immer. Ein Beispiel ist die Funktion  $f(x) = x^{1/3}$  mit der Nullstelle  $x = 0$ . Beginnt man die Iteration mit  $x_0 = 1$ , bekommt man  $x_1 = -2$ ,  $x_2 = +4$ ,  $x_3 = -8$ ,  $x_4 = +16$  usw. Das Versagen der Methode in diesem Fall veranschaulicht Abbildung 20.

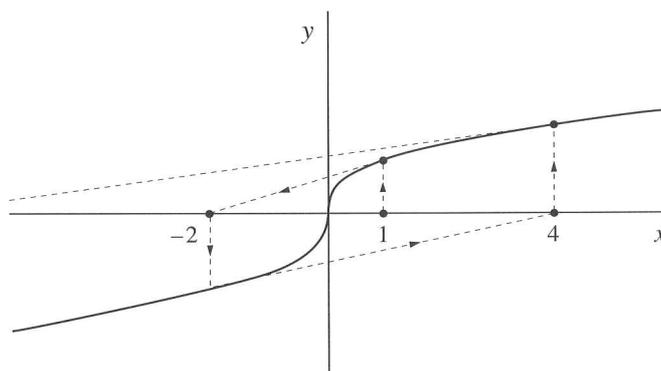


Abbildung 20: Versagen der Newton-Raphson-Methode am Beispiel von  $f(x) = x^{1/3}$

Eine Verallgemeinerung dieses Verfahrens auf den Fall von  $N$  Gleichungen mit  $N$  Unbekannten ist möglich. Dann haben die  $\vec{f}(x)$  und die  $\vec{x}$  Vektorcharakter und  $\vec{x}$  steht für die Lagrangeschen Multiplikatoren, die anfänglichen Molenbrüche der Spezies usw. Es ergeben sich dann je nachdem, durch welche Größen der thermodynamische Anfangszustand charakterisiert wird, verschiedene Newton-Raphson-Iterationsgleichungen, mit denen im Prinzip so verfahren werden kann wie im oben vorgeführten einfachen Beispiel.

Die Iterationsgleichungen korrespondieren dabei mit Gleichungen (5.19), (5.22) und einem Paar der trivialen Gleichungen wie (5.36) und (5.37).

## 5.4 Verbrennungsprodukte des Systems Si/O<sub>2</sub>

Von spektroskopischen Daten ausgehend wurden mit Hilfe der Programme THERMO und PAC99 bereits für verschiedene Silane bis zum Pentasilan in

ihrer Form unterschiedliche, aber in ihren Werten äquivalente Datensätze für die beiden Gleichgewichtsprogramme CEA2 und CHEMKIN entwickelt. Sowohl Gleichgewichtszustände als auch Schübe von Raketen- und Strahltriebwerken werden aber nicht nur von den Reaktionsprodukten, sondern genauso auch von den Eigenschaften der Reaktionsprodukte bestimmt.

Wahrscheinliche Reaktionsprodukte sowohl einer Silan/O<sub>2</sub>- als auch einer Silan/Luft-Verbrennung sind neben Wasser H<sub>2</sub>O vor allem Siliciummonoxid SiO sowie Siliciumdioxid SiO<sub>2</sub>. Das Siliciumdioxid weist einen fundamentalen Unterschied zum analogen Verbrennungsprodukt bei den Alkanen auf. Während nämlich bei Kohlenwasserstoffverbrennungen die hauptsächlichen Kohlenstoffoxide – Kohlendioxid CO<sub>2</sub> sowie Kohlenmonoxid CO – nur in gasförmiger Phase auftreten können, kann Siliciumdioxid sowohl in fester, flüssiger als auch gasförmiger Phase entstehen. Dies macht die Verbrennung von Siliciumwasserstoffen in dieser Hinsicht zu einem komplexeren System und stellt durch die Notwendigkeit der Berücksichtigung von mehrphasigen Verbrennungsprodukten auch höhere Anforderungen an Gleichgewichtsrechnungs-routinen.

Darüber hinaus hat man es innerhalb der festen Phase aufgrund mehrerer Kristallisationsmöglichkeiten zum Teil mit sehr vielen verschiedenen Modifikationen zu tun.

#### 5.4.1 Literaturdaten

Es werden nun zunächst einige Daten aus der Literatur verglichen. Das SiO<sub>2</sub> ist stark polymorph und kann bei niedrigen Temperaturen in sehr vielen verschiedenen Kristallisationszuständen vorliegen. Abbildung 21 zeigt ein Zustandsdiagramm für den Temperaturbereich, in dem das SiO<sub>2</sub> überwiegend in der festen Phase vorliegt [7].

Es ist ersichtlich, dass das Siliciumdioxid in diesem Temperaturintervall sehr viele verschiedene Erscheinungsformen hat, beispielsweise auch solche, die in metastabiler Form weit in andere Temperaturbereiche hineinragen können.

Die Literaturdaten in Bezug auf den Schmelzpunkt von SiO<sub>2</sub> zeigen große Abweichungen. Die Werte schwanken zwischen 1432 K [7] und 1440 K [16] für den Übergang von  $\beta$ -Cristobalit (auch “Hoch-Cristobalit” genannt) in die Schmelze sowie 1696 K für den Schmelzpunkt von metastabilem Hochquarz und 1996 K für den Schmelzpunkt von  $\beta$ -Cristobalit in den JANAF-Tafeln [45]. Gurvich gibt hierfür ebenfalls 1996 K an [46].

Noch größere Uneinigkeit herrscht bei der Siedetemperatur von SiO<sub>2</sub>. Ein Standardlehrbuch für Anorganische Chemie [7] nennt eine Siedetemperatur von 2204 K. Ein anderes spricht ausdrücklich davon, dass die Siedetemperatur “nicht so genau bekannt” sei und vermutet eine Siedetemperatur etwa bei 3070 K [16]. Diese überraschend starke Schwankung um fast 1000 K bedeutet einen gewissen Unsicherheitsfaktor für die Berechnungen gerade

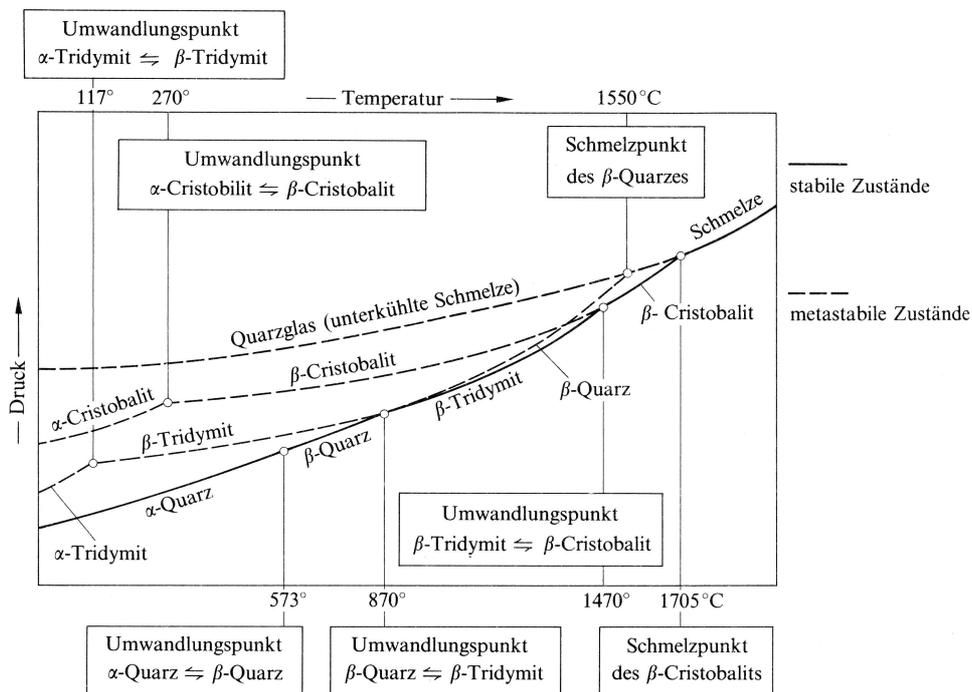
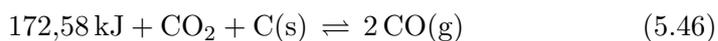


Abbildung 21: Zustandsdiagramm von  $\text{SiO}_2$

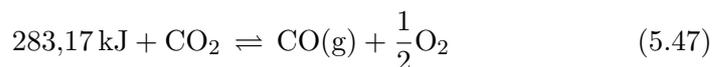
des spezifischen Impulses eines Antriebs. Kondensierte Phasen unterscheiden sich dabei in ihren Auswirkungen nämlich fundamental von gasförmigen Reaktionsprodukten.

Das Siliciummonoxid  $\text{SiO}$  spielt in der Literatur nur eine untergeordnete Rolle. In der Kohlenstoffchemie kennt man das so genannte BOUDOUARD-GLEICHGEWICHT



Hierbei verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur und fallendem Druck nach rechts, da es sich um eine endotherme und mit Volumenzunahme verbundene Reaktion handelt. Abbildung 22 zeigt die Zunahme des  $\text{CO}$ -Anteils beim Boudouard-Gleichgewicht mit zunehmender Temperatur.

Bei Verwendung von Luft- oder Sauerstoffüberschuss hingegen wird eventuell vorhandener Kohlenstoff komplett oxidiert, so dass das Verhältnis von Kohlenmono- zu Kohlendioxid dann nicht mehr durch das Boudouard-Gleichgewicht, sondern durch das Dissoziationsgleichgewicht des Kohlendioxids bestimmt wird:



Hier liegt das Gleichgewicht auch bei hohen Temperaturen noch weitgehend auf der linken Seite, so dass auch bei hohen Temperaturen praktisch nur  $\text{CO}_2$  vorhanden ist.

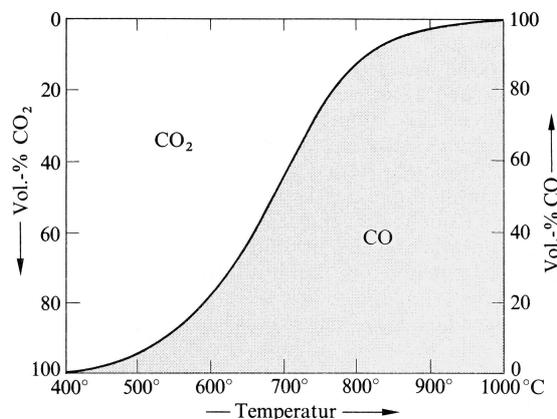
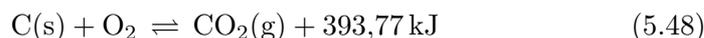
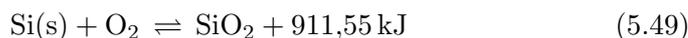


Abbildung 22: Boudouard-Gleichgewicht bei 1,013 bar

Für die Verbrennung von reinem Kohlenstoff gilt



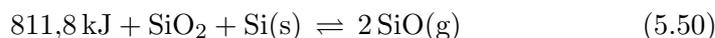
Für die Verbrennung von reinem Silicium gilt dagegen



Diese Reaktion findet aber erst bei hohen Temperaturen (oberhalb von 1000 °C) statt, da eine primär gebildete dünne SiO<sub>2</sub>-Schutzschicht weitere Angriffe des Sauerstoffs erschwert.

Ein Vergleich dieser Reaktion (5.49) mit der entsprechenden Reaktion in der Kohlenstoffchemie (5.48) zeigt, dass Si ein wesentlich stärkeres Reduktionsmittel als C ist.

Analog zum Boudouard-Gleichgewicht gilt laut [7] für eine Mischung aus Siliciumdioxid und Silicium (Molverhältnis 3:1) im Vakuum bei Erhitzen auf über 1250 °C, dass sich das Silicium in Form von kurzlebigen, gasförmigen SiO verflüchtigt:



Da bei der Verbrennung von Silanen atomares Silicium durch Zerfall der Silankette entsteht, könnte diese Reaktion bei der Berechnung von Gleichgewichtszuständen eine Rolle spielen. Allerdings herrschen in Raketenbrennkammern viel höhere Drücke und es sind einige andere Spezies anwesend, so dass fraglich ist, ob sich diese Reaktion durchsetzen kann.

#### 5.4.2 Daten der Gleichgewichtsprogramme

Im Anhang C.1 sind zunächst die Datensätze der vom NASA-CEA2-Code berücksichtigten verschiedenen Modifikationen von SiO<sub>2</sub> aufgeführt. Im Einklang mit den Informationen aus den Literatur-Standardwerken (insbesondere [46]) ist im untersten Temperaturbereich laut der CEA2-Datenbasis

der  $\alpha$ -Quarz (“Tiefquarz”) der thermodynamisch stabilste. Dieser trigonale Quarz geht ohne Umordnung von Bindungen bei etwa 848.000 K in den hexagonalen  $\beta$ -Quarz (“Hochquarz”) über. Beide Quarzarten unterscheiden sich nur geringfügig in ihren Atomlagen und Bindungen [7].

Bei 1200.000 K liegt beim CEA2-Programm der Umwandlungspunkt vom  $\beta$ -Quarz ins  $\beta$ -Cristobalit. Dieses geht bei 1996.000 K in den flüssigen Zustand über. Im Vergleich zu den Literaturdaten wählt CEA2 also für den Schmelzpunkt von  $\text{SiO}_2$  den höchsten aller recherchierten Literaturwerte, folgt damit aber sowohl JANAF als auch Gurvich.

Parallel dazu wird im gesamten Temperaturintervall von 200 bis 6000 K auch die Möglichkeit von gasförmigem  $\text{SiO}_2$  berücksichtigt. Das  $\text{SiO}$  kommt ausschließlich als gasförmiges Produkt in der NASA-Datenbasis vor. Es liegen also beim NASA-CEA2-Programm für beide Siliciumoxide Daten über den gesamten Temperaturbereich von 200 – 6000 K vor.

Auch das Silicium selbst kann in festem, flüssigem oder gasförmigem Aggregatzustand vorliegen. Das kristalline Silicium  $\text{Si}(\text{cr})$  geht bei 1690.000 K in die Flüssigkeit über. Auch gasförmiges  $\text{Si}$  wird von CEA2 berücksichtigt, wie der Auszug aus der CEA2-Datenbasis zeigt.

Die Datenbasis des Programms CHEMKIN wurde vor einigen Jahren im Zuge von Forschungen zu CVD-Verfahren in den Sandia National Laboratories um verschiedene Siliciumwasserstoffverbindungen erweitert. Daher enthält sie wie erwähnt bereits werkseitig Daten für Silane bis zum Trisilan. Dennoch enthält sie überraschenderweise leider keine Daten für Siliciumoxide, die doch die Hauptverbrennungsprodukte von Silanen sind.

Daher wurde auf die Siliciumoxid-Daten aus CEA2 zurückgegriffen und diese ins CHEMKIN-Format konvertiert und in die CHEMKIN-Datenbasis implementiert. Dazu mussten mit Hilfe des Programms MATHEMATICA und einiger weiterer Rechenschritte die Polynome 7. Ordnung aus der CEA2-Datenbasis in Polynome 5. Ordnung umgewandelt werden, um Kompatibilität zu CHEMKIN zu erreichen.

Die entsprechenden neuen Einträge für die CHEMKIN-Datenbasis sind im Anhang C.2 aufgelistet.

Neben diesen aus den Original-CEA2-Daten konvertierten Datensätzen stellt nach einem Hinweis von Pauline Ho/Reaction Design (CHEMKIN) Technical Support die website von Alex Burcat alternative CHEMKIN-kompatible Datensätze für  $\text{SiO}_2$  bereit, allerdings nur für die kondensierten Phasen [47]. Die Polynome wurden aus den tabellierten Daten von JANAF entwickelt [45]. Die feste Phase wird bei Burcat jedoch nur in 2 verschiedene Modifikationen eingeteilt, nämlich Low-quartz  $\text{SiO2}(\text{Lqz})$  und high-quartz  $\text{SiO2}(\text{hqz})$ .

Der Schmelzpunkt von  $\text{SiO}_2$  liegt hier bei 1696.000 K. Dieser Wert stimmt also mit dem Schmelzpunkt von metastabilem Hochquartz nach JANAF [45] überein, abweichend von dem des  $\beta$ -Cristobalits. Ebenfalls in der Burcat-Datenbasis enthalten sind Werte für das feste und flüssige Sili-

cium. Die Datensätze sind ebenfalls im Anhang C.2 abgebildet.

Anschließend wurden in den Abbildungen 86 – 88 die verschiedenen Quellen graphisch verglichen. Primär geschah dies anhand von Plots der spezifischen Wärmekapazität, da bei dieser etwaige signifikante Unterschiede am deutlichsten sichtbar werden. Die Aufgabe wurde dadurch erschwert, dass NASA und Burcat nicht nur unterschiedliche Polynome verwenden, sondern sich auch in den verwendeten Temperaturintervallen zum Teil unterscheiden.

Abbildung 86 zeigt Plots der spezifischen Wärmekapazität für den unteren Temperaturintervall sowohl für CEA2 als auch die von CEA2 nach CHEMKIN konvertierte Wärmekapazität, und für die Burcat-Datenbasis. Es ist zu erkennen, dass die Ergebnisse für CEA2 und CHEMKIN identisch sind, die Konvertierung ist also exakt. Das entsprechende Burcat-Polynom zeigt allerdings dazu gewisse Abweichungen.

Abbildung 87 zeigt Plots der spezifischen Wärmekapazität für den darauffolgenden Temperaturintervall bis **1200.000**. Hier stimmen CEA2, die von CEA2 nach CHEMKIN portierten Werte und Burcat überein. Bei 1000 K beginnt bei Burcat das obere Temperaturintervall von **SiO2(hqz)**.

Abbildung 88 zeigt zunächst die Wärmekapazität von **SiO2(b-crt)** für CEA2 und CHEMKIN und das obere Intervall von Burcats **SiO2(hqz)**. Hier zeigt sich eine recht deutliche Abweichung.

Zusätzlich sind in Abbildung 88 die Wärmekapazitäten für flüssiges Silicium zu erkennen. Zwar liegt laut Burcat flüssiges Silicium erst ab **1696.000** K vor, und nach CEA2 erst ab **1996.000** K, das ‘Polynom’ für die spezifische Wärmekapazität ist für diesen Bereich jedoch bei beiden nur durch eine einzige Konstante angegeben. Die entsprechenden Plots sind Geraden parallel zur x-Achse, so dass die Werte ebenfalls in diesem Graphen abgebildet wurden und auf Plots im Bereich 1696 – 6000 K verzichtet werden konnte. Auch hier ergibt sich eine Abweichung zwischen CEA2 und Burcat. Diese ist besonders schwerwiegend, da bei den hohen Temperaturen der später durchgeführten Gleichgewichtsberechnungen gerade flüssiges Siliciumdioxid in nicht unerheblichem Maße entsteht.

Im Ergebnis stimmen die Daten von CEA2 beziehungsweise die neu erstellten CHEMKIN-Daten mit der Burcat-Datenbasis nur bedingt überein. Für die später durchgeführten Gleichgewichtsrechnungen wurden meist die Daten aus der CEA2-Basis verwendet, und nur in wenigen Fällen die Auswirkung der Unterschiede auf die Gleichgewichtsberechnungen untersucht.

In Abbildung 89 sind die Polynome der spezifische Wärmekapazität der kondensierten SiO<sub>2</sub>-Phasen über den Temperaturbereich bis 3000 K nur für CEA2 und die neu erstellten CHEMKIN-Polynome geplottet. Auf Plots über den Temperaturbereich von 3000 – 6000 K konnte wieder verzichtet werden, weil für die flüssige Phase die spezifische Wärmekapazität hier wie gehabt nur aus einer Konstanten besteht. Allen Plots liegt hier die CEA2-Datenbasis zugrunde. Die Abbildung dient dazu, über den gesamten Temperaturbereich für die Wärmekapazität Kongruenz zwischen den

Original-CEA2-Polynomen und den aus diesen nach CHEMKIN konvertierten Polynomen nachzuweisen. Die neu erstellten CHEMKIN-Polynome für die spezifische Wärmekapazität von  $\text{SiO}_2$  können also als den Original-CEA2-Polynomen für die Wärmekapazität gleichwertig betrachtet werden.

Analog dazu sind in Abbildung 90 die Polynome der Enthalpie der kondensierten  $\text{SiO}_2$ -Phasen über den gesamten Temperaturbereich geplottet. Die Abbildung dient dazu, über den gesamten Temperaturbereich auch für die Enthalpie Kongruenz zwischen den Original-CEA2-Polynomen und den aus diesen nach CHEMKIN konvertierten Polynomen nachzuweisen. Auch hier gilt die Gleichwertigkeit. Auf den entsprechenden Nachweis für die Entropie wurde aus Platzgründen verzichtet.

Abbildung 91 zeigt dann noch einmal die kondensierten Phasen und die beiden Polynome für die Gasphase nur für CEA2 im Überblick über das gesamte Temperaturintervall von 1000 – 6000 K.

## 5.5 Gleichgewichtsberechnungen

### 5.5.1 Wasserstoff

Mit den beiden Programmen CHEMKIN und CEA2 wurden nun Berechnungen des Gleichgewichtszustandes durchgeführt. Als Erstes wurde ein denkbar einfaches Verbrennungssystem untersucht, das aus Wasserstoff und Sauerstoff bestand. Die Anfangstemperatur der beiden Stoffe wurde mit etwa 50 K angegeben. In beiden Programmen wurde das Problem durch eine konstante Gesamtenthalpie und konstanten Druck (ein so genanntes *hp*-Problem) spezifiziert. Für den Druck wurde ein Wert von 70 bar angegeben.

Zunächst wurde die Rechnung zur weiteren Vereinfachung auf die Spezies  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  beschränkt. Die Abbildungen 23 und 24 zeigen die Molenbrüche dieser Spezies im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis  $\phi$ .

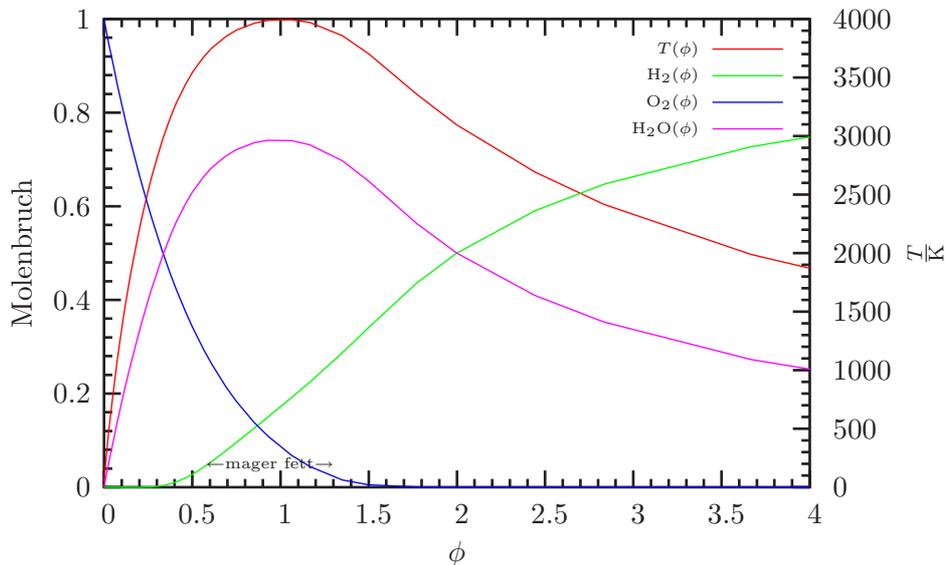


Abbildung 23: CHEMKIN *hp*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für ein reduziertes System aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bei 70 bar

Die Größe  $\phi$  ist definiert als

$$\phi = \frac{\frac{f}{o}}{\left(\frac{f}{o}\right)_{\text{stoich}}} \quad (5.51)$$

Dabei ist  $f/o$  das Verhältnis zwischen Brennstoff und Oxidator (fuel-to-oxidizer weight ratio). Oft wird auch der reziproke Wert  $o/f$  verwendet. Reziprok zu  $\phi$  ist (für den Oxidator Luft) die so genannte Luftzahl  $\phi^{-1}$ .

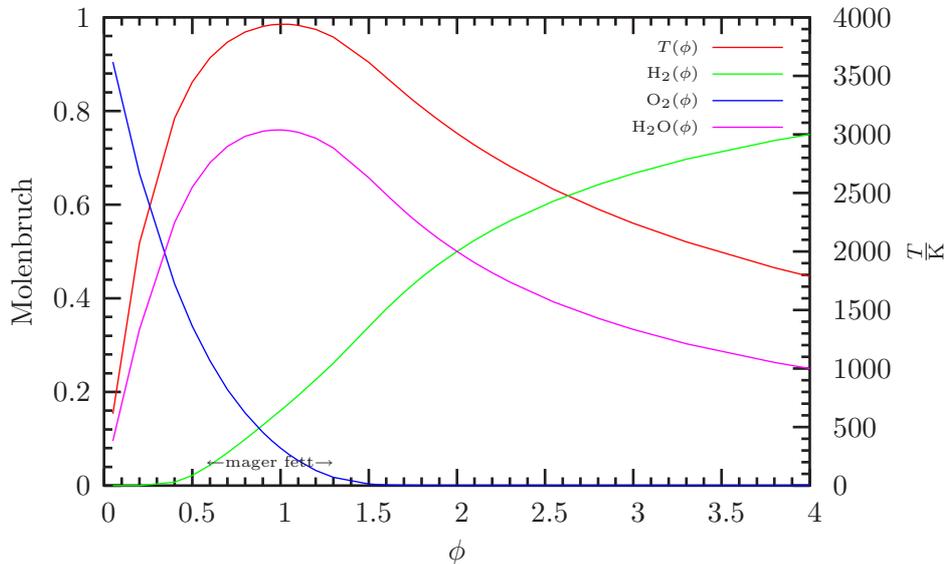


Abbildung 24: CEA2 *hp*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für ein reduziertes System aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bei 70 bar

An der linken y-Achse sind die Molenbrüche der einzelnen Spezies im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis  $\phi$  aufgetragen. Zusätzlich zeigt die rote Kurve jeweils die adiabate Verbrennungstemperatur in Abhängigkeit von  $\phi$ . Hierfür gilt die rechte y-Achse.

Das Wasserstoffatom hat eine Molmasse von  $1,00794 \text{ g mol}^{-1}$ , atomarer Sauerstoff wiegt  $15,9994 \text{ g mol}^{-1}$ .  $\text{H}_2$  hat also die Molmasse  $2,01588 \text{ g mol}^{-1}$  und  $\text{O}_2$  besitzt eine Molmasse von  $31,9988 \text{ g mol}^{-1}$ .

Die Reaktionsformel für stöchiometrische Verbrennung lautet



Für das stöchiometrische Oxidator-Brennstoff-Massenverhältnis ergibt sich also

$$\left(\frac{o}{f}\right)_{\text{stoich}} = \frac{15,9994 \text{ g mol}^{-1}}{2,01588 \text{ g mol}^{-1}} \approx 7,937 \quad (5.53)$$

Dieses stöchiometrische Massenverhältnis wird als Normierungsfaktor für CHEMKIN benötigt, um die Molenbrüche der einzelnen Spezies in Abhängigkeit von der Größe  $\phi$  plotten zu können. Die Normierung ist notwendig, da bei diesem Programm die Ausgabe des Äquivalenzverhältnisses werkseitig nicht vorgesehen ist.

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsprogramme CHEMKIN (Abbildung 23) und CEA2 (Abbildung 24) sind wie erwartet weitgehend identisch. Die geringen Abweichungen können aus geringen Unterschieden der zugrunde-

liegenden thermodynamischen Stoffeigenschaften beider Datenbasen resultieren.

Es ist deutlich zu erkennen, dass am Punkt der höchsten Temperatur die Reaktionsprodukte nicht etwa vollständig in der Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  aufgegangen sind, sondern dass im Gleichgewichtszustand noch relativ große Mengen an  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  vorhanden sind.

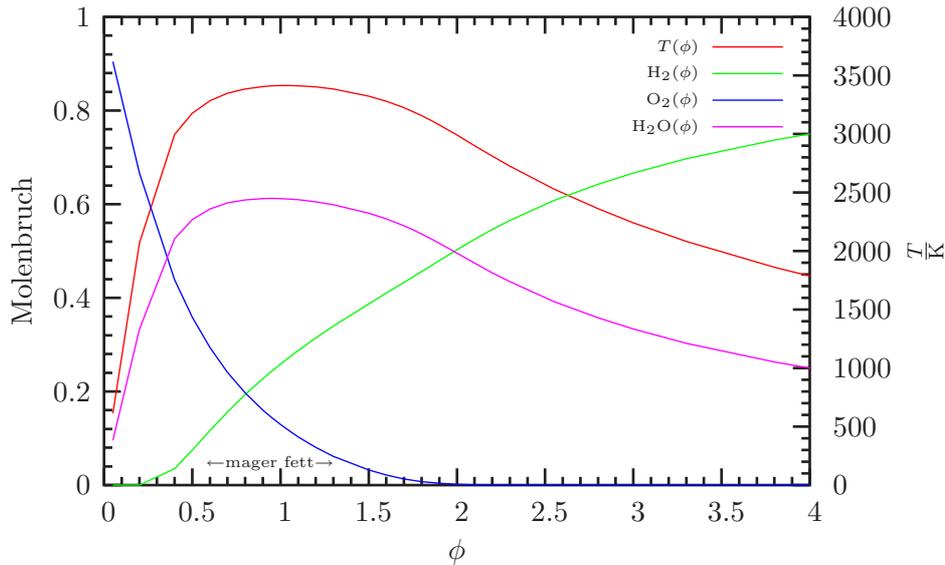


Abbildung 25: CEA2 *hp*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für ein reduziertes System aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bei 1 bar

Bei vermindertem Druck verschiebt sich diese Gleichgewichtszusammensetzung noch weiter in Richtung der Edukte, weil der Zwang zur Volumenverminderung (durch verstärkte Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$ ) dann nicht so ausgeprägt ist. Die Verbrennungstemperatur nimmt ab. Dies zeigt Abbildung 25.

Berücksichtigt man weitere Spezies, so ergeben sich mit den beiden Programmen Gleichgewichtszustände, die in den Abbildungen 26 und 27 wiedergegeben sind. Da die nun zusätzlich auftretenden Spezies nicht so viel Energie liefern wie das Verbrennungsprodukt  $\text{H}_2\text{O}$ , fällt die adiabate Verbrennungstemperatur im Verhältnis zum reduzierten System um etwa 250 K. Das wichtigste neben  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auftretende Verbrennungsprodukt ist  $\text{OH}$ . Die Spezies  $\text{HO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  spielen so gut wie keine Rolle.

Als nächstes wurde überprüft, ob das CEA2-Programm auch bei der Berechnung einer Rakete (problem *rocket*) für die Brennkammer eine Gleichgewichtszusammensetzung ermittelt, die der des reinen *hp*-Problems exakt entspricht. Abbildung 28 im Vergleich zu Abbildung 27 bestätigt dies. Die unbedeutenden Spezies  $\text{HO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurden hier der besseren Übersichtlichkeit wegen nicht geplottet, aber in der Rechnung selbst berücksichtigt.

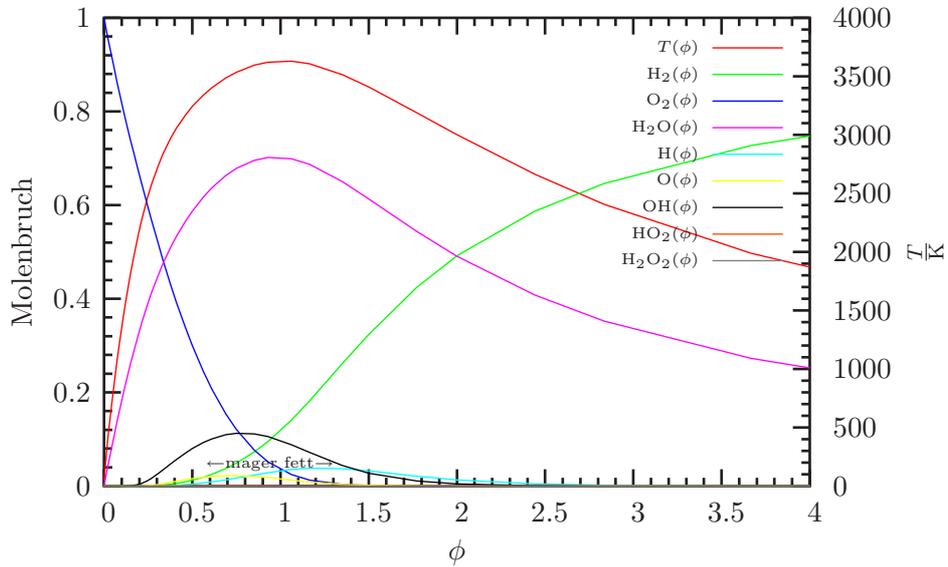


Abbildung 26: CHEMKIN *hp*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für das System  $\text{H}_2/\text{O}_2$  bei 70 bar

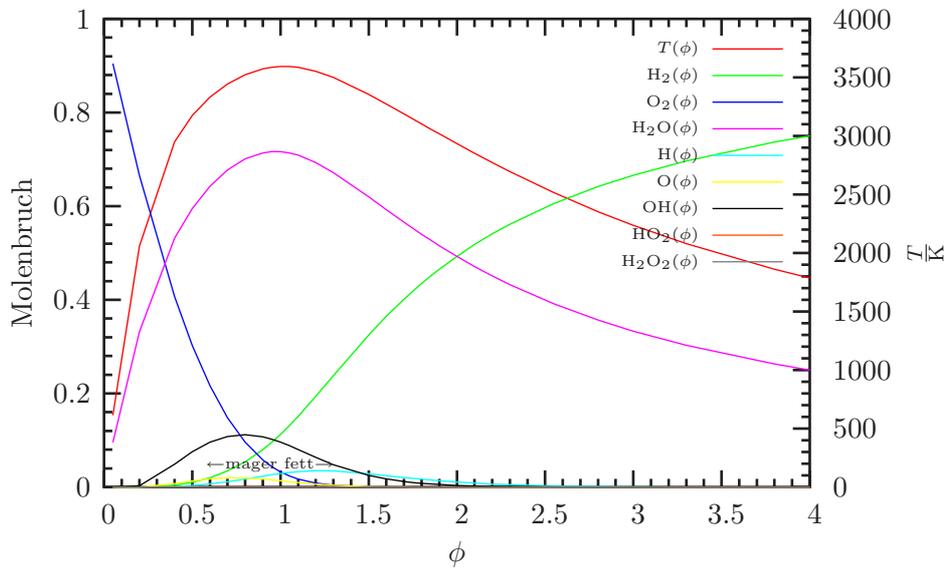


Abbildung 27: CEA2 *hp*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für das System  $\text{H}_2/\text{O}_2$  bei 70 bar

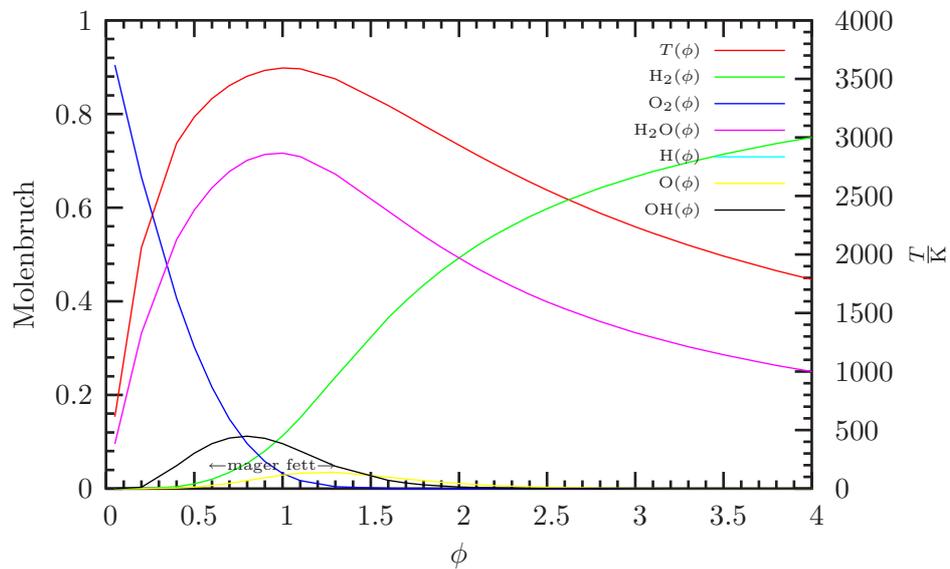


Abbildung 28: CEA2 *rocket*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche in der Brennkammer sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für das System  $H_2/O_2$  bei 70 bar

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass für den Fall einer  $H_2/O_2$ -Verbrennung, bei dem nur gasförmige und genauestens bekannte Verbrennungsprodukte auftreten, das CHEMKIN *hp*-Problem dieselben Gleichgewichtszustände errechnet wie das CEA2 *hp*-Problem und das CEA2 *rocket*-Problem für die Brennkammer einer Rakete.

### 5.5.2 Methan

Da aufgrund der Parallelen zwischen den Kohlenwasserstoffen und den Siliciumwasserstoffen auch bei den Gleichgewichtszusammensetzungen bei einer Verbrennung eine gewisse Ähnlichkeit zu erwarten ist, wurde vor der Berechnung des Systems Silan/O<sub>2</sub> zunächst das System Methan/O<sub>2</sub> betrachtet und anschließend mit dem Pentan auch noch ein flüssiger Kohlenwasserstoff berechnet.

Die stöchiometrische Reaktionsgleichung für Methan und Sauerstoff lautet



In diesem Fall ist das stöchiometrische Treibstoff-Oxidator-Verhältnis mit der Molmasse für CH<sub>4</sub> von 16,0426 und der Molmasse von O<sub>2</sub> von 31,9988 g mol<sup>-1</sup>

$$\left(\frac{f}{o}\right)_{\text{stoch}} = \frac{16,0426 \text{ g mol}^{-1}}{2 \cdot 31,9988 \text{ g mol}^{-1}} \approx 0,2506750253 \quad (5.55)$$

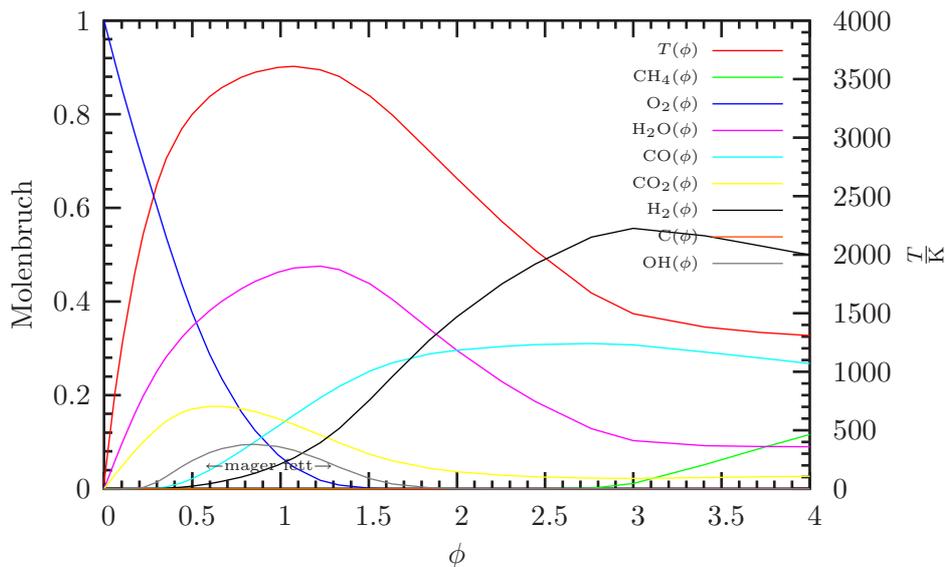


Abbildung 29: CHEMKIN *hp*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für das System CH<sub>4</sub> (Original-CHEMKIN-Daten), O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub> bei 70 bar

Mit steigendem  $\phi$  fällt die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Gleichgewichtszustand, während die CO-Konzentration anwächst. Die maximale Temperatur und auch die maximale H<sub>2</sub>O-Konzentration wird nahe des stöchiometrischen Massenverhältnisses  $\phi = 1$  erreicht.

Ab einem  $\phi$ -Wert von etwa 3, also weit im Brennstoffreichen, bleibt das exotherme CH<sub>4</sub> übrig. Dies geht mit Knicken in den Kurven für die Temperatur und den Molenbrüchen von Wasserstoff und H<sub>2</sub>O einher.

### 5.5.3 Pentan

Abbildung 30 zeigt die Gleichgewichtskomposition von Pentan  $C_5H_{12}$  und Sauerstoff. Die Berechnung wurde in diesem Fall mit CEA2 durchgeführt. Sie stimmt qualitativ mit der CHEMKIN-Berechnung für Methan überein.

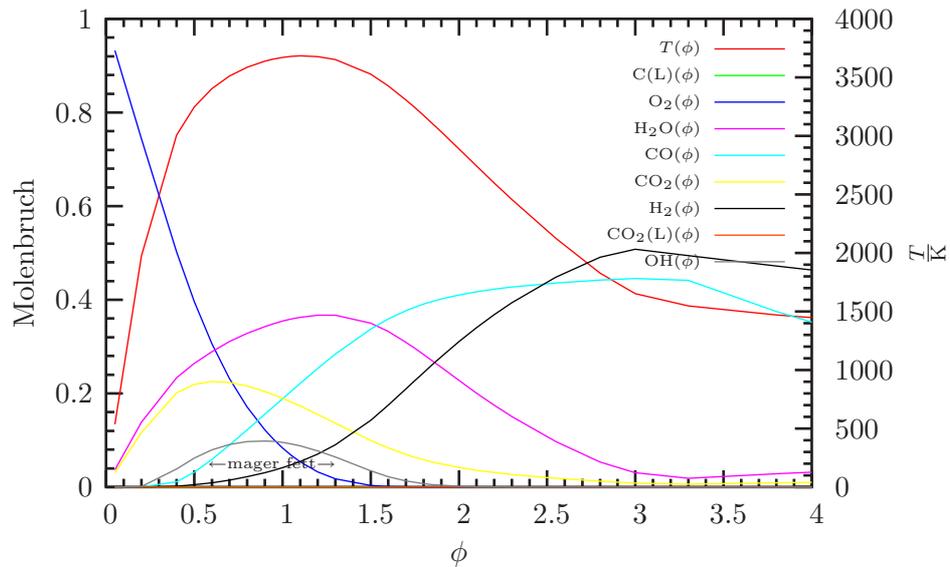
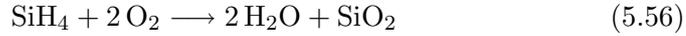


Abbildung 30: CEA2 *hp*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für das System  $C_5H_{12}$  (THERMO-Daten),  $O_2$ ,  $H_2O$  sowie die gasförmigen  $CO$  und  $CO_2$  bei 70 bar

In diesem Fall wurde anstatt des Gleichgewicht-Molenbruchs von Pentan der Anteil an elementarem Kohlenstoff  $C(L)$  geplottet. Es ist zu erkennen, dass sich kein elementarer Kohlenstoff bildet, da sich das Pentan als exotherme Substanz nicht zersetzt. Dies ist ein fundamentaler Unterschied zu den Silanen, wie später deutlich wird.

### 5.5.4 Monosilan

Die stöchiometrische Reaktionsgleichung für Monosilan und Sauerstoff lautet



In diesem Fall ist das stöchiometrische Treibstoff-Oxidator-Verhältnis mit der Molmasse für  $\text{SiH}_4$  aus Tabelle 1 und der Molmasse von  $\text{O}_2$  von  $31,9988 \text{ g mol}^{-1}$

$$\left(\frac{f}{o}\right)_{\text{stoich}} = \frac{32,11726 \text{ g mol}^{-1}}{2 \cdot 31,9988 \text{ g mol}^{-1}} \approx 0,5018510069 \quad (5.57)$$

Bei der Berechnung des Gleichgewichtszustandes dieses Systems wurden zunächst nur die Spezies  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und die gasförmigen  $\text{SiO}$  und  $\text{SiO}_2$  berücksichtigt. Wieder wurde bei 70 bar gerechnet und die Temperatur der Reaktanden bei 50 K festgelegt. Für  $\text{SiH}_4$  wurden hier die thermodynamischen Originaldaten aus der CHEMKIN-Datenbasis verwendet. Der Gleichgewichtszustand, den CHEMKIN daraus errechnet, wird durch Abbildung 31 veranschaulicht.

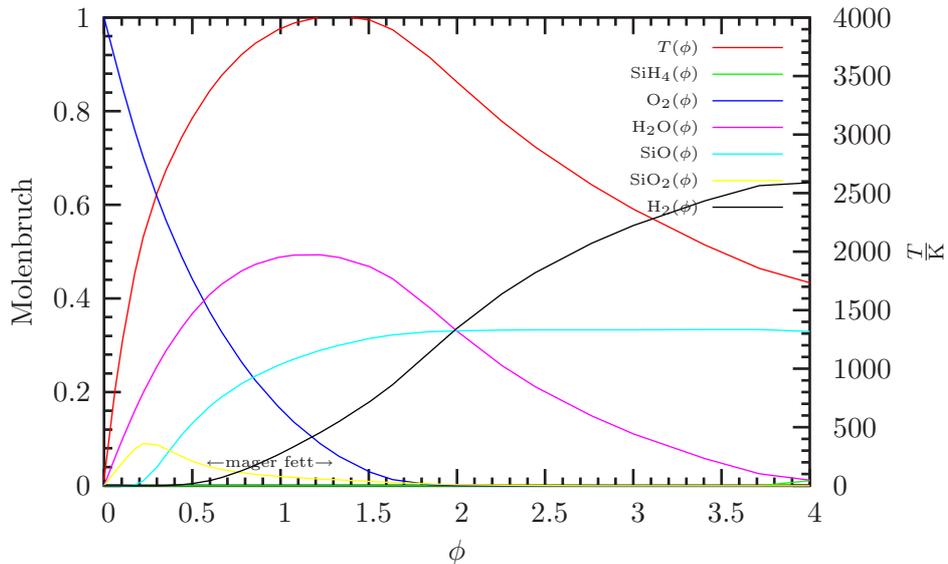


Abbildung 31: CHEMKIN *hp*-Problem. Gleichgewichtsmolenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für das reduzierte System  $\text{SiH}_4$  (Original-CHEMKIN-Daten),  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  sowie die gasförmigen  $\text{SiO}$  und  $\text{SiO}_2$  (CEA2-Daten) bei 70 bar

Abbildung 32 zeigt die Gleichgewichtskomposition und die Verbrennungstemperatur für die entsprechende Rechnung für das reduzierte System mit dem CEA2-Programm. Die Ergebnisse beider Programme zeigen wieder sehr gute Übereinstimmung.

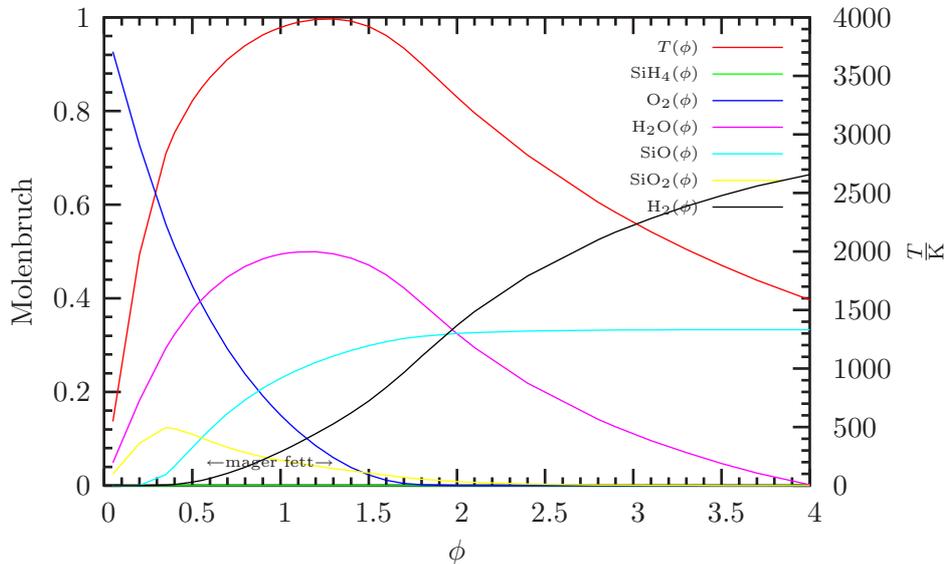


Abbildung 32: CEA2 *hp*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für das reduzierte System  $\text{SiH}_4$  (Original-CEA2-Daten),  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  sowie die gasförmigen  $\text{SiO}$  und  $\text{SiO}_2$  bei 70 bar

Weiterhin ist bei diesem reduzierten System, bei dem keinerlei kondensierte Spezies berücksichtigt werden, eine gewisse Ähnlichkeit zu den Rechnungen für das Methan zu erkennen. Das Maximum der Dioxid-Bildung liegt in beiden Fällen auf der brennstoffarmen Seite, das  $\text{H}_2\text{O}$ -Maximum liegt nahe bei  $\phi = 1$ , und der Monoxid-Anteil nimmt mit steigendem  $\phi$  zu. Es liegt also hier eine Parallelität zu den Kohlenwasserstoffen vor. Die maximale Verbrennungstemperatur ist in dieser Rechnung beim Monosilan höher als beim Methan.

Das Monosilan wird im Gegensatz zum Methan auch weit im Brennstoffreichen immer vollständig zerlegt. Der Grund liegt in dem endothermen Charakter des  $\text{SiH}_4$ , während das Methan eine exotherme Substanz ist. Dies äußert sich zum Beispiel in einem auch für  $\phi > 3$  weiter ansteigenden Wasserstoff-Anteil.

In den nächsten Rechnungen werden mit dem CEA2-Programm alle Spezies der Datenbasis berücksichtigt, also auch die kondensierten Phasen von  $\text{SiO}_2$ . Abbildung 33 zeigt das Ergebnis der Gleichgewichtskompositionen für das *hp*-Problem und 34 das Ergebnis für das *rocket*-Problem.

Die beiden Ergebnisse der CEA2-Rechnungen untereinander sind wieder identisch. Diese allgemeine Tatsache der Äquivalenz des *hp*-Problems und des *rocket*-Problems wird ab jetzt nicht mehr gesondert nachgewiesen.

Um den Einfluss der verschiedenen Datenquellen zu untersuchen, wurde mit CEA2 auch eine Rechnung mit den neu erstellten  $\text{SiH}_4$ -Daten aus

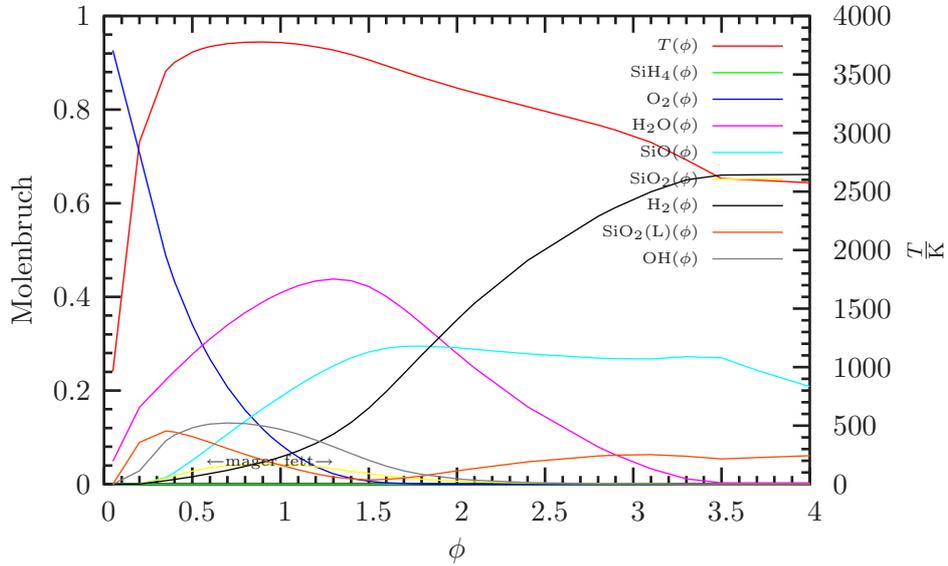


Abbildung 33: CEA2 *hp*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für das System  $\text{SiH}_4$  (Original-CEA2-Daten) und  $\text{O}_2$  unter Berücksichtigung kondensierter Spezies wie  $\text{SiO}_2(\text{L})$  bei 70 bar

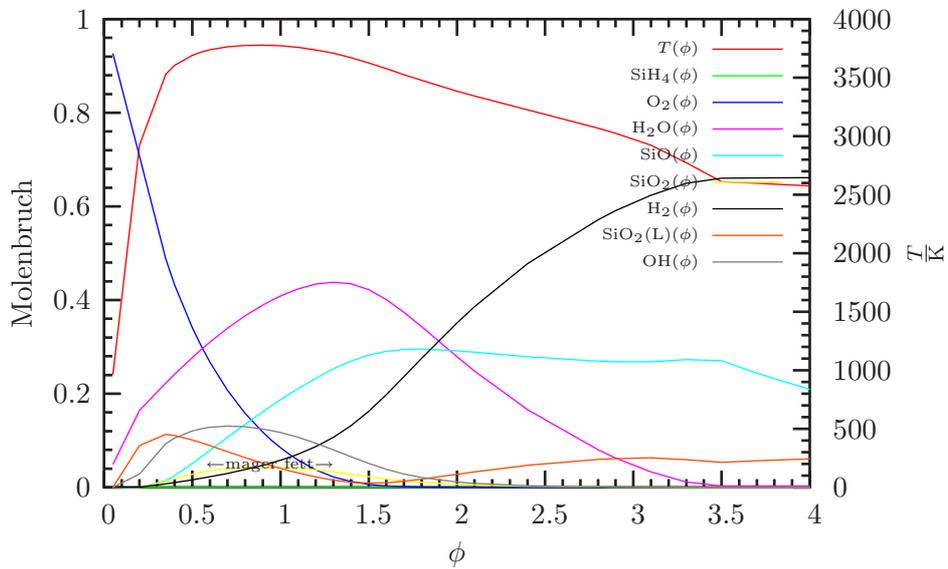


Abbildung 34: CEA2 *rocket*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für das System  $\text{SiH}_4$  (Original-CEA2-Daten) und  $\text{O}_2$  unter Berücksichtigung kondensierter Spezies wie  $\text{SiO}_2(\text{L})$  bei 70 bar

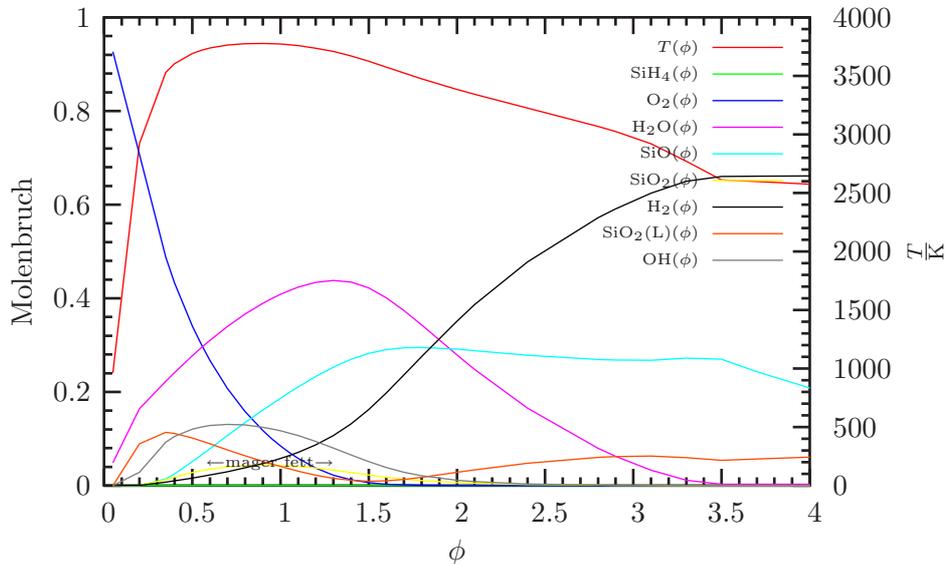


Abbildung 35: CEA2 *rocket*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für das System  $\text{SiH}_4$  (**THERMO-Daten**) und  $\text{O}_2$  unter Berücksichtigung kondensierter Spezies wie  $\text{SiO}_2(\text{L})$  bei 70 bar

THERMO durchgeführt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 35.

Optisch ist kein Unterschied zu den mit dem werkseitigen Datenmaterial kalkulierten Gleichgewichtskompositionen zu erkennen. Selbst numerisch erkennt man nur minimale Abweichungen. Dies ist auch nicht verwunderlich, da bei den Plots der thermodynamischen Größen in Anhang A bereits weitreichende Übereinstimmung zwischen den bereits vorhandenen und den neu erstellten thermodynamischen Polynomen festgestellt wurde.

Insgesamt verändert die Mitberücksichtigung von OH und die Anwesenheit kondensierter Spezies das Ergebnis gegenüber dem reduzierten, rein gasförmigen System allerdings nachhaltig. Die Temperaturkurve verläuft nicht mehr so spitz zulaufend, sondern ist in die Breite gezogen. Sie verläuft auch nicht mehr so gleichmäßig, wie aus den Abbildungen 33, 34 und 35 hervorgeht.

Während bei Beschränkung auf die gasförmigen Spezies die Bildung von gasförmigem  $\text{SiO}_2$  noch recht ausgeprägt war und ihr Maximum im Brennstoffreichen hatte, wird der Anteil an gasförmigem  $\text{SiO}_2$  hier nun durch das flüssige  $\text{SiO}_2$  zurückgedrängt. Nur im Bereich der hohen Temperaturen rund um  $\phi = 1$  werden noch nennenswerte Mengen an gasförmigem  $\text{SiO}_2$  gebildet. Hier ist der Molenbruch von kondensiertem und gasförmigem  $\text{SiO}_2$  nahezu gleich groß.

Maximale Bildung von flüssigem  $\text{SiO}_2$  tritt weit im Mageren und auch weit im Fetten auf. Die Verbrennungstemperatur ist weit im Fetten immer

noch sehr hoch. Der hohe Druck sorgt aber für ein Anwachsen der Siedetemperatur von  $\text{SiO}_2$ , so dass ein Volumenverminderungseffekt die Bildung des kondensierten  $\text{SiO}_2$  verstärkt.

Eine entsprechende Rechnung bei einem Druck von 1 bar bestätigt diese Druckabhängigkeit, wie Abbildung 36 zeigt. Hier ist der Anteil kondensierten Siliciumdioxids erkennbar niedriger als bei der Rechnung unter hohem Druck, obwohl auch die Temperatur stark sinkt.

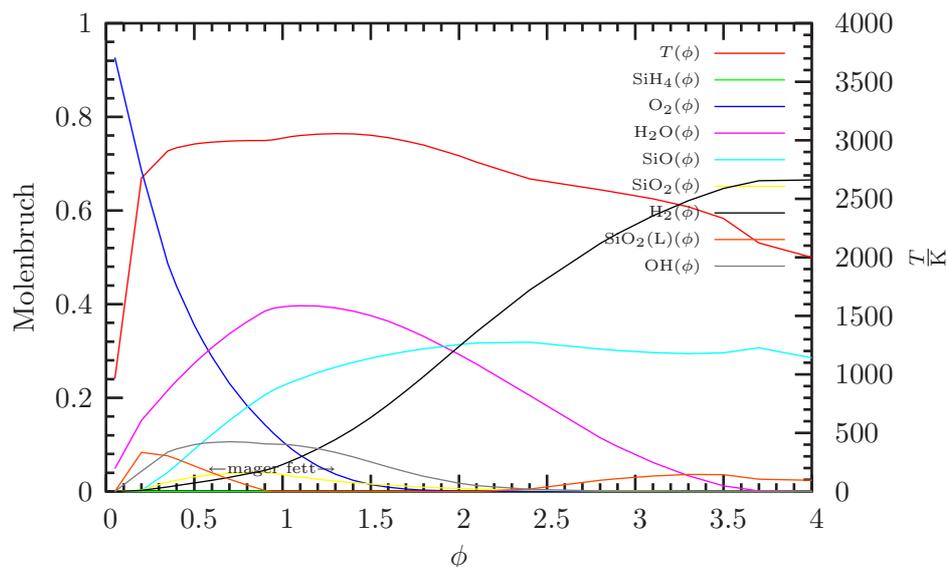


Abbildung 36: CEA2 *rocket*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für das System  $\text{SiH}_4$  (Original-CEA2-Daten) und  $\text{O}_2$  unter Berücksichtigung kondensierter Spezies wie  $\text{SiO}_2(\text{L})$  bei 1 bar

Abbildung 37 zeigt weiterhin eine CHEMKIN-*hp*-Rechnung, bei der der Originalbeitrag in der thermodynamischen Datenbasis durch die neu mit THERMO erstellten Daten ersetzt wurde. Zusätzlich wurde hier nun ebenfalls auch OH und kondensierte Spezies berücksichtigt. Die kondensierten Spezies wie  $\text{SiO}_2(\text{L})$  und  $\text{Si}(\text{L})$  stammen dabei aus der Burcat-Datenbank.

Dieser Graph muss nun mit den Abbildungen 33, 34 und 35 verglichen werden. Es zeigt sich, dass der CHEMKIN-Plot und die CEA2-Plots zwar sehr ähnlich sind, sich aber im Detail doch geringfügig unterscheiden. Dies kann auf die Unterschiede in den Daten für die kondensierten Reaktionsprodukte zurückzuführen sein. Ein Nachschlagen in Abbildung 88 im Anhang C macht noch einmal explizit den Unterschied zwischen der Burcat-Datenbasis und der CEA2-Datenbasis gerade auch für die flüssige  $\text{SiO}_2$ -Phase deutlich.

Ein Vergleich der Kurve der Temperatur führt zu der Erkenntnis, dass die Temperatur wie schon im System  $\text{H}_2/\text{O}_2$  bei der CHEMKIN-Rechnung etwas höher verläuft als bei den entsprechenden CEA2-Rechnungen. Diese

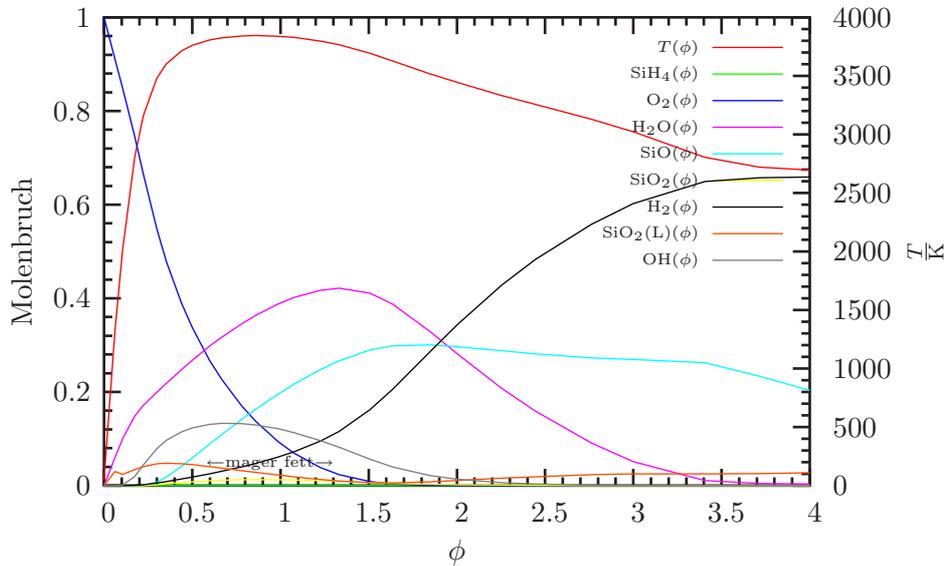
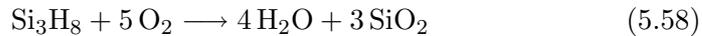


Abbildung 37: CHEMKIN *hp*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für das System  $\text{SiH}_4$  (THERMO-Daten) unter Berücksichtigung kondensierter Spezies wie  $\text{SiO}_2(\text{L})$  und  $\text{Si}(\text{L})$  (Burcat-Daten) bei 70 bar

Tendenz war ganz schwach auch schon beim reduzierten System zu erkennen. Die Abweichungen sind insgesamt aber nur minimal, so dass auch für das Monosilan von Äquivalenz zwischen den CHEMKIN- und den CEA2-Rechnungen ausgegangen werden kann.

### 5.5.5 Trisilan

Als nächstes wurde das Trisilan  $\text{Si}_3\text{H}_8$  untersucht. Die stöchiometrische Reaktionsgleichung für Trisilan und Sauerstoff bei voller Umsetzung des Siliciums zu  $\text{SiO}_2$  lautet



In diesem Fall ist das stöchiometrische Treibstoff-Oxidator-Verhältnis mit der Molmasse für  $\text{Si}_3\text{H}_8$  aus Tabelle 1 und der Molmasse von  $\text{O}_2$  von  $31,9988 \text{ g mol}^{-1}$

$$\left(\frac{f}{o}\right)_{\text{stoich}} = \frac{92,32002 \text{ g mol}^{-1}}{5 \cdot 31,9988 \text{ g mol}^{-1}} \approx 0,5770217633 \quad (5.59)$$

Die Abbildungen 38 und 39 zeigen die mit CHEMKIN berechneten Gleichgewichtskompositionen und adiabaten Verbrennungstemperaturen für das Trisilan mit Sauerstoff. In beiden Fällen stammen dabei die Daten für das kondensierte  $\text{SiO}_2$  aus der Datenbasis von Burcat. Daten für das gasförmige

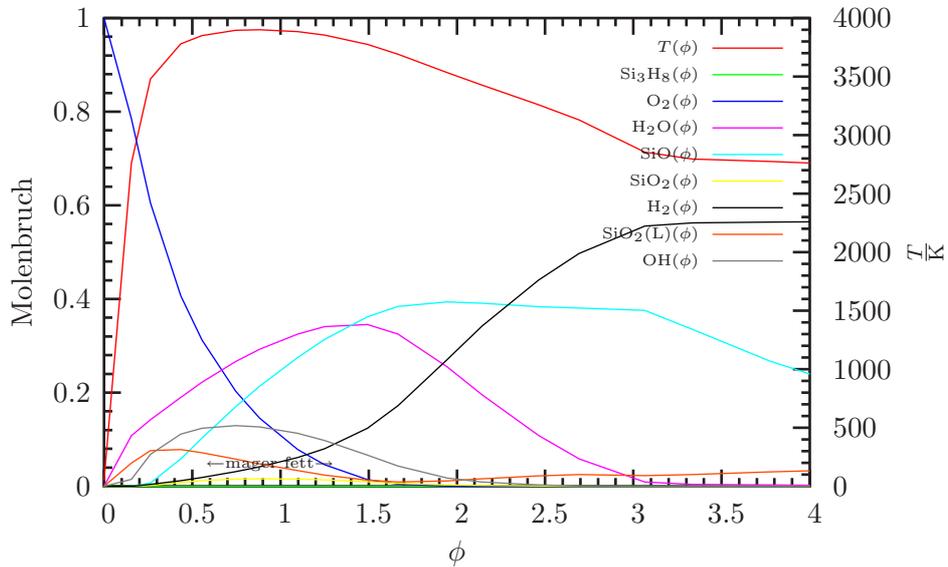


Abbildung 38: CHEMKIN *hp*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für das System  $\text{Si}_3\text{H}_8$  (Original-CHEMKIN-Daten) und  $\text{O}_2$ , die gasförmigen  $\text{SiO}$  und  $\text{SiO}_2$  (CEA2-Daten) und kondensierte Spezies wie  $\text{SiO}_2(\text{L})$  (Burcat-Daten) bei 70 bar

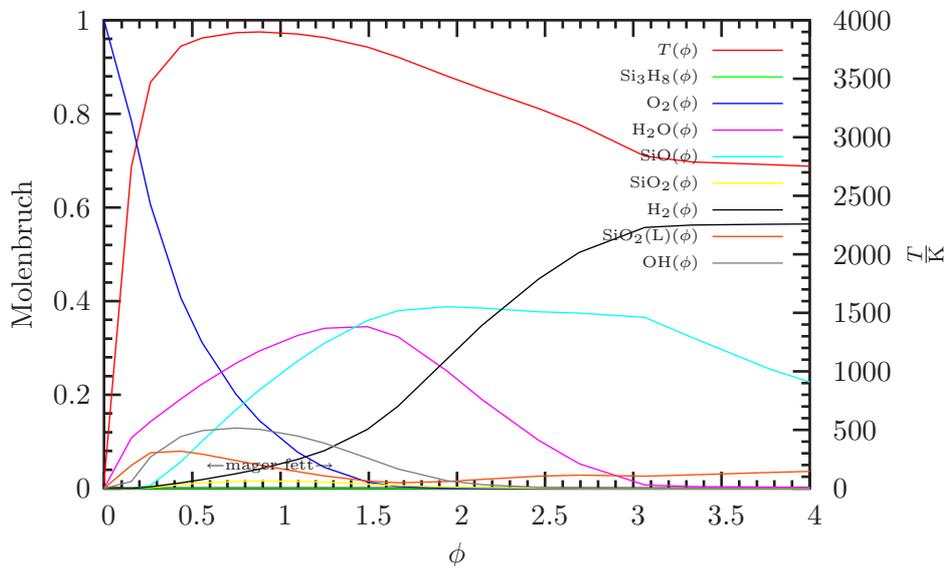


Abbildung 39: CHEMKIN *hp*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für das System  $\text{Si}_3\text{H}_8$  (THERMO-Daten) und  $\text{O}_2$ , die gasförmigen  $\text{SiO}$  und  $\text{SiO}_2$  (CEA2-Daten) und kondensierte Spezies wie  $\text{SiO}_2(\text{L})$  (Burcat-Daten) bei 70 bar

SiO<sub>2</sub> und SiO dagegen haben ihren Ursprung – schon mangels Alternative – in der CEA2-Datenbank.

Der Unterschied zwischen Abbildung 38 und Abbildung 39 liegt in den verwendeten Daten für das Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. In 38 wurden die Original-CHEMKIN-Daten verwendet und in 39 die neu aus den THERMO-Berechnungen erstellten.

Die Ergebnisse der Rechnungen sind völlig äquivalent.

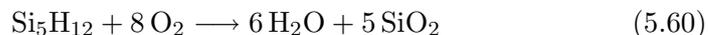
In der entsprechenden Vergleichsrechnung mit CEA2 wurden für das Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub> die alternativlosen THERMO-Datensätze verwendet und sowohl für die gasförmigen als auch die kondensierten Siliciumoxide die Original-CEA2-Daten. Das sich einstellende Ergebnis zeigt Abbildung 40. Die Übereinstimmung mit der CHEMKIN-Rechnung (Abbildung 39) ist gut, quantitativ ist der Anteil an kondensiertem SiO<sub>2</sub> in der CEA2-Rechnung wieder etwas höher.

Da sich das endotherme Silan in allen Rechnungen aufgrund der hohen Temperaturen vollständig zersetzt, wurde es hier nicht mehr aufgeführt. Anstatt des Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Molenbruchs wurde der Gleichgewichtsanteil an flüssigem Silicium Si(L) geplottet. Diese weitere kondensierte Phase neben dem SiO<sub>2</sub>(L) wird weit im Fetten ab einem bestimmten Wert des Äquivalenzverhältnisses  $\phi$  gebildet. Das schlagartige Auftreten von flüssigem Silicium geht mit einem Knick in den Kurven für die Temperatur, den SiO-Anteil und den SiO<sub>2</sub>(L)-Anteil einher. Der Knick tritt bei allen CEA2-Rechnungen deutlich hervor und liegt bei einem Wert von  $\phi \approx 3,5$ . Bei den CHEMKIN-Rechnungen beginnt der Knick ebenfalls bei diesem Wert, ist aber schwächer.

Auch beim Monosilan war dieser Knick aufgrund der Bildung von Si(L) schon zu beobachten, wobei dort das Si(L) noch nicht explizit ausgeplottet wurde. Dort setzt die Bildung flüssigen Siliciums auch erst bei einem höheren  $\phi$ -Wert ein.

### 5.5.6 Pentasilan

Die stöchiometrische Reaktionsgleichung für  $n$ -Pentasilan und Sauerstoff bei voller Umsetzung des Siliciums zu SiO<sub>2</sub> lautet



In diesem Fall ist das stöchiometrische Treibstoff-Oxidator-Verhältnis mit der Molmasse für Si<sub>5</sub>H<sub>12</sub> aus Tabelle 1 und der Molmasse von O<sub>2</sub> von 31,9988 g mol<sup>-1</sup>

$$\left(\frac{f}{o}\right)_{\text{stoich}} = \frac{152,52278 \text{ g mol}^{-1}}{8 \cdot 31,9988 \text{ g mol}^{-1}} \approx 0,5958144524 \quad (5.61)$$

Abbildung 41 zeigt die CHEMKIN-Gleichgewichtskomposition. Es wurde hier wieder statt des Gleichgewichts-Molenbruchs von Si<sub>5</sub>H<sub>12</sub> das flüssige

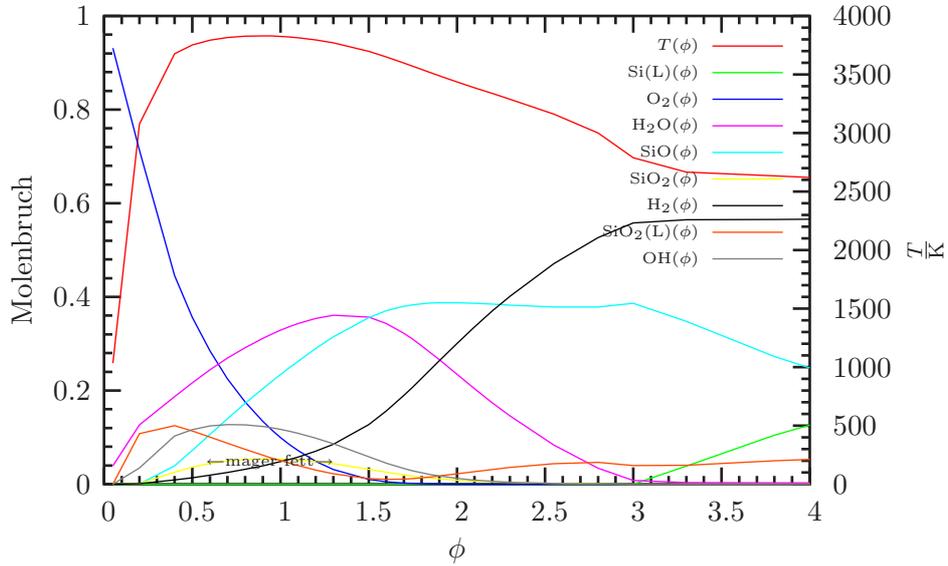


Abbildung 40: CEA2 *hp*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für das System  $\text{Si}_3\text{H}_8$  (**THERMO**-Daten) und  $\text{O}_2$ , die gasförmigen  $\text{SiO}$  und  $\text{SiO}_2$  sowie kondensiertes  $\text{SiO}_2(\text{L})$  und  $\text{Si}(\text{L})$  bei 70 bar

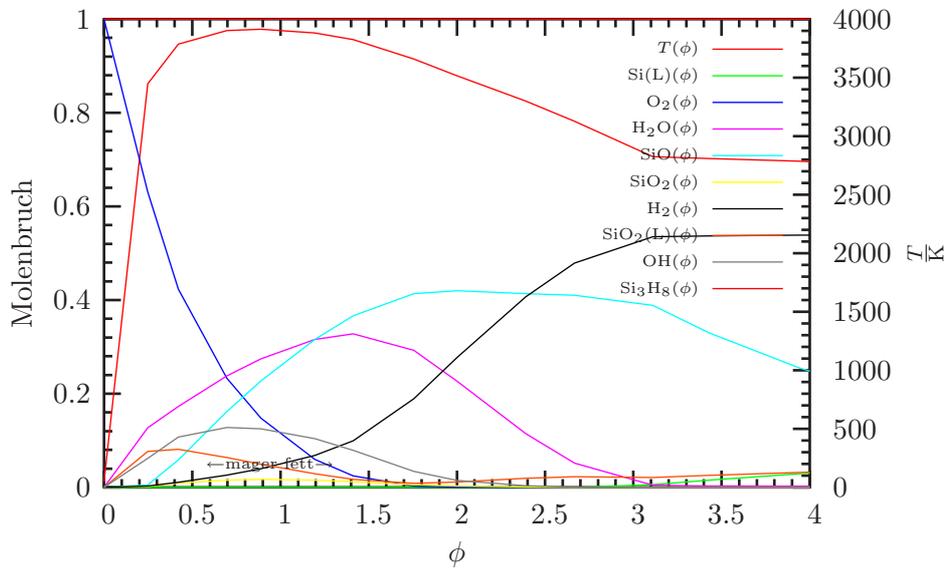


Abbildung 41: CHEMKIN *hp*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für das System  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  (**THERMO**-Daten) und  $\text{O}_2$ , die gasförmigen  $\text{SiO}$  und  $\text{SiO}_2$  sowie kondensiertes  $\text{SiO}_2(\text{L})$  und  $\text{Si}(\text{L})$  (Burcat-Daten) bei 70 bar

Si(L) geplottet. Es zeigt sich, dass beim Pentasilan bereits ab einem  $\phi$ -Wert von ca. 3 die Bildung flüssigen Siliciums einsetzt. Die Daten für kondensiertes Silicium stammen von Burcat.

Die entsprechende CEA2-Rechnung (Abbildung 42) bestätigt qualitativ wieder die CHEMKIN-Ergebnisse. Es ist dort auch wieder eine im Vergleich zur CHEMKIN-Rechnung erhöhte Bildung von kondensiertem  $\text{SiO}_2(\text{L})$  errechnet worden. Zusätzlich ist auch der Anteil an kondensiertem Si(L) bei CEA2 höher als bei der CHEMKIN-Rechnung, bei der auch die Daten für das Si(L) von Burcat stammen. Dies wird besonders gut weit im Fetten bei  $\phi$ -Werten von 3 – 4 deutlich.

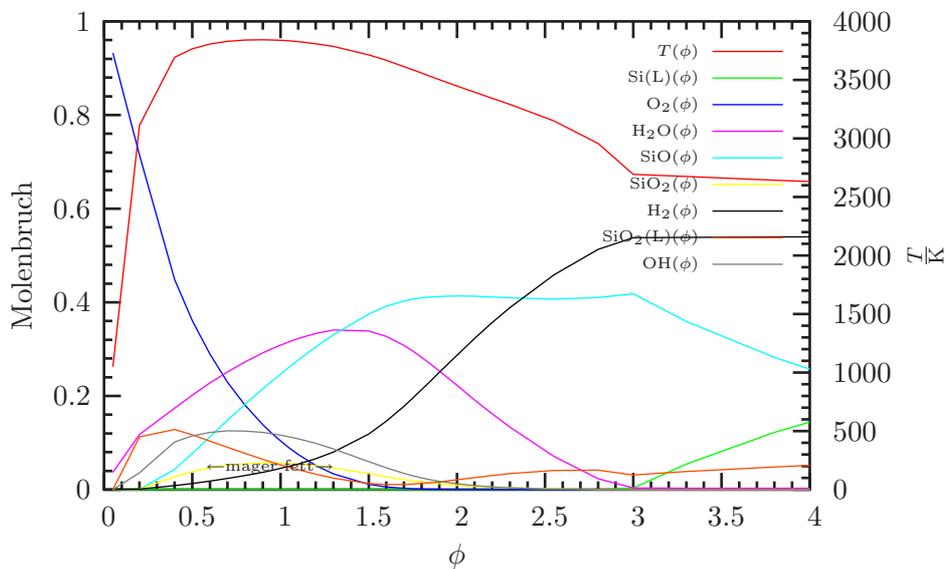


Abbildung 42: CEA2 *hp*-Problem. Gleichgewichts-Molenbrüche sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  für das System  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  (**THERMO**-Daten),  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  sowie die gasförmigen  $\text{SiO}$  und  $\text{SiO}_2$  bei 70 bar

Die CEA2-Plots für das Trisilan und das Pentasilan unterscheiden sich kaum. Man erkennt lediglich das beim Pentasilan etwas frühere Einsetzen des Si(L)-Knicks und den damit korrespondierenden noch abrupteren Sprung in der Temperaturkurve.

Insgesamt ergibt sich, dass die Gleichgewichtsergebnisse von CHEMKIN und CEA2 sich gegenseitig sehr gut bestätigen. Dadurch ist auch noch einmal die Äquivalenz der erstellten Polynome für die thermodynamischen Größen für CHEMKIN und CEA2 demonstriert worden.

Kleine Abweichungen resultieren aus den unterschiedlichen Datenquellen vor allem für kondensiertes  $\text{SiO}_2$  und Si.

Die Verbrennung von Silanen mit dem Oxidator Sauerstoff ähnelt der Verbrennung von Alkanen stark. Es wird allerdings bei den Silanen wesentlich weniger gasförmiges Dioxid (also  $\text{SiO}_2$ ) gebildet. Dafür hat man hier –

besonders stark weit im Fetten und weit im Mageren – die Bildung der kondensierten Produkte  $\text{SiO}_2(\text{L})$  und  $\text{Si}(\text{L})$ . Mit wachsender Kettenlänge setzt die Bildung von flüssigem Silicium bei kleineren  $\phi$ -Werten ein. Dies kommt daher, dass mit zunehmender Kettenlänge der Brutto-Wasserstoffanteil der Silane immer geringer wird. Das Silan wird immer vollständig in die Elemente zersetzt und bildet dann elementares Silicium in flüssiger Phase und Wasserstoffgas. Die Zersetzung ist deshalb vollständig, weil die Silane endotherme Substanzen und damit nur quasistabil sind.

Bei den Alkanen verhält es sich umgekehrt: Ab einem bestimmten  $\phi$ -Wert bleibt Brennstoff übrig, der sich aber aufgrund des exothermen Charakters nicht zersetzt. Abbildung 29 zeigt dieses Ansteigen des Alkan-Gehaltes bei hohen  $\phi$ -Werten, während Abbildung 30 ergänzend nachweist, dass sich kein elementares  $\text{C}(\text{L})$  bildet.

Die diametralen Bildungsenthalpien von Silanen und Alkanen zeigen also in dieser Weise Auswirkungen, und zwar vor allem weit im Brennstoffreichen.

Der Temperaturverlauf der Silan/ $\text{O}_2$ -Reaktion in Abhängigkeit von  $\phi$  ist charakteristisch in die Breite gezogen, während er bei den Alkanen ein deutlicheres Maximum hat und dann wieder sinkt. Dies ist zum Teil ebenfalls auf die positive Bildungsenthalpie der Silane zurückzuführen.



## 6 Raketenantrieb

Bei der Analyse eines Raketenantriebs ist es sinnvoll, diesen in zwei Schritten zu untersuchen. Zunächst findet in der Raketenbrennkammer der im wesentlichen isobare Verbrennungsprozess statt. Es wird angenommen, dass die chemischen Reaktionen sehr schnell ablaufen, und dass das Volumen der Brennkammer und die Verweilzeit der Stoffe in der Brennkammer groß genug sind, um das Einstellen eines chemischen Gleichgewichts zu gewährleisten.

Anschließend expandieren die weitgehend abreagierten Verbrennungsprodukte in der Düse und wandeln so die Energie der Reaktionsprodukte in kinetische Energie um. Diese äußert sich im Schub, den die Abgase erzeugen. Die Entropie bleibt während einer reversiblen Expansion konstant, in realen Düsen nimmt sie allerdings leicht zu.

Bis zu einem gewissen Grad finden aber auch während der Ausbreitung der Gase in der Düse noch chemische Reaktionen statt. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte verändert sich also im Bereich der Düse und sogar auch noch im Abgasstrahl nach Verlassen der Düse. Auch diese Reaktionen haben einen geringen Einfluß auf den Gesamtschub.

### 6.1 Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten und Dämpfen

Eine Schallwelle ist eine sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit  $c$  durch ein Gas oder eine Flüssigkeit ausbreitende Druckänderung. Diese Geschwindigkeit  $c$  wird SCHALLGESCHWINDIGKEIT genannt und ist von der Temperatur und den Eigenschaften des Mediums abhängig. Vom Standpunkt eines ruhenden Beobachters aus zeigt Abbildung 43 eine sich mit der Geschwindigkeit  $c$  nach rechts fortbewegende Druckwelle, die zum Beispiel durch die Bewegung eines Kolbens erzeugt wurde. Die noch unbeeinflussten Größen  $p$ ,  $T$  und  $\rho$  rechts von der Wellenfront ändern sich im Laufe des Voranschreitens der Welle zu den geänderten Größen  $p + \Delta p$ ,  $T + \Delta T$ ,  $\rho + \Delta \rho$ , und das Fluid erhält die zusätzliche Geschwindigkeit  $\Delta V$ .

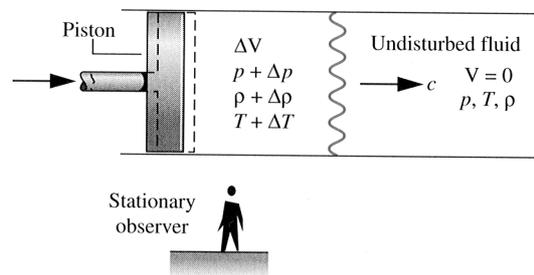


Abbildung 43: Stationärer Beobachter

Betrachtet man dagegen die Ausbreitung einer Welle vom Standpunkt der Wellenfront aus (Abbildung 44), scheint das betrachtete Medium von

rechts mit der Geschwindigkeit  $c$ , dem Druck  $p$ , der Dichte  $\rho$  und der Temperatur  $T$  auf die stationäre Welle zuzulaufen und sich anschließend nach links mit der Geschwindigkeit  $c - \Delta V$ , dem Druck  $p + \Delta p$ , der Dichte  $\rho + \Delta \rho$  und der Temperatur  $T + \Delta T$  auszubreiten.

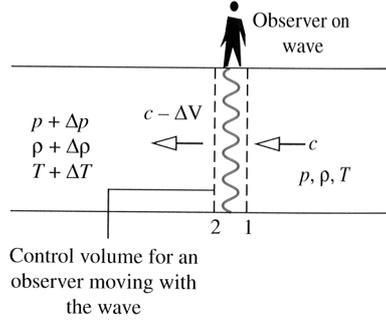


Abbildung 44: Ein sich mitbewegender Beobachter

Das für das ruhende (und durch die Wellenfront festgelegte) Kontrollvolumen geltende Prinzip der Massenerhaltung

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 \quad (6.1)$$

bedeutet in diesem Fall

$$\rho \mathcal{A} c = (\rho + \Delta \rho) \mathcal{A} (c - \Delta V) \quad (6.2)$$

$$\Leftrightarrow \rho c = \rho c + \Delta \rho c - \rho \Delta V - \Delta \rho \Delta V \quad (6.3)$$

$$\Leftrightarrow 0 = \Delta \rho c - \rho \Delta V - \Delta \rho \Delta V \quad (6.4)$$

Ist die Störung schwach genug, kann der 3. Term vernachlässigt werden, so dass sich letztlich ergibt:

$$c \Delta \rho = \rho \Delta V \quad (6.5)$$

$$\Leftrightarrow \Delta V = \frac{c}{\rho} \Delta \rho \quad (6.6)$$

Die allgemeine Massenerhaltung lässt sich mit dem 2. Newtonschen Bewegungsgesetz auch so formulieren:

$$\vec{F} = ma = \dot{m}_2 \vec{V}_2 - \dot{m}_1 \vec{V}_1 \quad (6.7)$$

Die Vernachlässigung von Reibungskräften an den Wänden (und die Vernachlässigung von Gravitationskräften) bedeutet, dass die einzige Kraft auf das beobachtete Kontrollvolumen diejenige ist, die von dem Druckunterschied bewirkt wird:

$$pA - (p + \Delta p)A = \dot{m}(c - \Delta V) - \dot{m}c \quad (6.8)$$

$$p\mathcal{A} - p\mathcal{A} - \Delta p A = \dot{m}(c - \Delta V - c)$$

$$\Delta p A = \dot{m} \Delta V$$

$$\Delta p \mathcal{A} = \rho \mathcal{A} c \Delta V$$

$$\Delta p = \rho c \Delta V$$

Löst man dieses ebenso wie Gleichung (6.6) nach  $\Delta V$  auf

$$\Delta V = \frac{\Delta p}{\rho c} \quad (6.9)$$

und setzt mit Gleichung (6.6) gleich, bekommt man

$$\begin{aligned} \Delta V = \frac{c}{\rho} \Delta \rho &= \frac{\Delta p}{\rho c} & (6.10) \\ c \Delta \rho &= \frac{\Delta p}{c} \\ c^2 &= \frac{\Delta p}{\Delta \rho} \\ c &= \sqrt{\frac{\Delta p}{\Delta \rho}} \end{aligned}$$

Da bei Schallwellen die Druck-, Dichte- und Temperaturunterschiede gering sind, kann man das Verhältnis  $\frac{\Delta p}{\Delta \rho}$  als partielle Ableitung des Drucks nach der Dichte entlang der Welle interpretieren. Weiterhin ergibt sich anhand von Experimenten, dass dieses Verhältnis nahezu isentrop ist. Also kann man schreiben

$$c = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)} \quad (6.11)$$

beziehungsweise mit dem spezifischen Volumen

$$c = \sqrt{-v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s} \quad (6.12)$$

Ein isentroper Vorgang ist adiabat und reversibel:

$$du = \delta q + \delta w = \underbrace{\delta q}_{\text{adiabat}} + \delta w_v + \underbrace{\delta w_r}_{\text{reversibel}} = -p dv \quad (6.13)$$

Es wird also lediglich reversible Volumenarbeit verrichtet. Mit  $du = c_v dT$  ergibt sich durch Gleichsetzen

$$c_v dT = -p dv \quad (6.14)$$

Mit der idealen Gasgleichung drückt man nun das  $dT$  aus

$$\begin{aligned} pv &= RT & (6.15) \\ \iff T &= \frac{pv}{R} \\ \implies dT &= d\left(\frac{pv}{R}\right) = \frac{p dv + v dp}{R} \end{aligned}$$

Setzt man diesen Ausdruck für  $dT$  in Gleichung (6.14) ein, bekommt man

$$\frac{c_v}{R}(p dv + v dp) = -p dv \quad (6.16)$$

Dies kann man vereinfachen und die Variablen separieren:

$$\begin{aligned} p dv + v dp &= -\frac{R}{c_v} p dv & (6.17) \\ \iff v dp &= -p dv \left(1 + \frac{R}{c_v}\right) \\ \iff v dp &= -p dv \underbrace{\left(\frac{c_v + R}{c_v}\right)}_{=\kappa} \\ \iff \frac{dp}{p} &= -\kappa \frac{dv}{v} \end{aligned}$$

Integriert man dies und zieht das  $\kappa$  mit in den Logarithmus hinein, so ergibt sich die 3. Isentropenrelation

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) &= \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{-\kappa} & (6.18) \\ \iff \frac{p_2}{p_1} &= \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^\kappa \\ \implies p v^\kappa &= \text{const} \end{aligned}$$

Die Integration gilt allerdings nur für konstantes  $\kappa$  beziehungsweise für konstante  $c_p$  und  $c_v$ , also per definitionem nur für perfekte Gase.

Diese Isentropenrelation kann man nun benutzen, um einen Ausdruck für  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s$  zu finden:

$$\begin{aligned} p v^\kappa &= \text{const} & (6.19) \\ p &= \text{const} \cdot v^{-\kappa} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s &= -\kappa \cdot \underbrace{\text{const} \cdot v^{-\kappa}}_p \cdot v^{-1} & (6.20) \\ &= -\frac{\kappa p}{v} \end{aligned}$$

Dies kann man dann in (6.12) einsetzen:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right) = \frac{-\kappa p}{v} \quad (6.21)$$

und damit ergibt sich für die Schallgeschwindigkeit mit Gleichung (6.12)

$$\begin{aligned} c &= \sqrt{-v^2 \cdot \frac{-\kappa p}{v}} \\ &= \sqrt{\kappa p v} \end{aligned} \quad (6.22)$$

beziehungsweise mit der idealen Gasgleichung  $p v = RT$

$$c = \sqrt{\kappa RT} \quad (6.23)$$

## 6.2 Düsentheorie

Die Näherung einer adiabatischen Strömung lässt die Formulierung der ENERGIEERHALTUNG längs einer Stromlinie in folgender Form zu: Die Abnahme der Enthalpie der Gase in der Brennkammer ist gleich der Zunahme der kinetischen Energie des Abgasstrahls.

$$h_x - h_y = \frac{1}{2}(v_y^2 - v_x^2) = c_p(T_x - T_y) \quad (6.24)$$

Die Geschwindigkeit der Gase in der Brennkammer ist für viele Anwendungen jedoch vernachlässigbar klein, so dass die kinetische Energie der Gase am Düseneingang gleich Null angenommen werden kann. Diese Näherung ist insofern zulässig, als die Gasgeschwindigkeit am Düseneingang im Vergleich zur Endgeschwindigkeit am Düsenende jedenfalls sehr gering ist.

Man führt ferner den Begriff der TOTALEN ENTHALPIE  $h_0$  ein. Die Abnahme der Enthalpie  $h$  muss wegen der Energieerhaltung zu einer Zunahme der kinetischen Energie führen; die totale Enthalpie ist konstant. In der Thermodynamik bezeichnen kleine Buchstaben üblicherweise die auf eine Masseinheit bezogenen Größen,  $v$  ist also das Volumen pro Masseinheit, der Kehrwert der Dichte  $\rho = \frac{m}{V}$ . In den folgenden Gleichungen wird die Geschwindigkeit daher mit  $\vec{V}$  bezeichnet. Die Richtung der Geschwindigkeit ist jedoch konstant axial.

$$h_0 = h + \frac{\vec{V}^2}{2} = \text{const} \quad (6.25)$$

In differentieller Form lautet dies

$$dh + \vec{V} d\vec{V} = 0 \quad (6.26)$$

In einem Raketenmotor hat man es mit einem OFFENEN SYSTEM zu tun, bei dem es Massenfluss in das System hinein und aus dem System heraus gibt. Um diesen Massenfluss zu bestimmen, beschreibt man zunächst die Rate, mit der sich ein Flüssigkeitsvolumen im System fortbewegt (hier

bezeichnet  $V$  das Volumen,  $A$  den Querschnitt,  $dx$  die zurückgelegte Strecke und  $d\tau$  die dafür benötigte Zeit):

$$\dot{V} = A \frac{dx}{d\tau} \quad (6.27)$$

Daraus ergibt sich die Rate des Massenflusses

$$\dot{m} = \frac{\dot{V}}{v} = \frac{1}{v} A \frac{dx}{d\tau} \quad (6.28)$$

Da aber der Quotient aus zurückgelegter Strecke und Zeitdauer nichts anderes als die Flussgeschwindigkeit ist:

$$\frac{dx}{d\tau} = \vec{V} \quad (6.29)$$

kann man auch schreiben

$$\dot{m} = \frac{A\vec{V}}{v} = \rho A\vec{V} = \text{const} \quad (6.30)$$

Dies ist die Kontinuitätsgleichung der Masse. Wiederum in differentieller Form lautet dies

$$A\vec{V} d\rho + \rho A d\vec{V} + \rho\vec{V} dA = 0 \quad | : AV\rho \quad (6.31)$$

beziehungsweise

$$\frac{d\rho}{\rho} + \frac{d\vec{V}}{V} + \frac{dA}{A} \quad (6.32)$$

Die thermodynamische Zustandsfunktion für den isentropen Fall lautet

$$Tds = dh - v dp = dh - \frac{dp}{\rho} = 0 \quad (6.33)$$

Setzt man nun Gleichung (6.26) mit Gleichung (6.33) gleich, so erhält man

$$\begin{aligned} dh &= \frac{dp}{\rho} = -\vec{V} d\vec{V} \\ \Leftrightarrow \vec{V} d\vec{V} + \frac{dp}{\rho} &= 0 \end{aligned} \quad (6.34)$$

Dies ist die Differentialform der BERNOULLI-GLEICHUNG. Man erkennt an dieser Gleichung, dass bei in Richtung des Massenstroms ansteigendem Druck ( $dp > 0$ ) die Enthalpie ebenfalls zunimmt, die Geschwindigkeit aber abnehmen muss ( $d\vec{V} < 0$ ) und umgekehrt. Physikalisch sorgt also zunehmender Druck dafür, dass das Fluid beschleunigt wird.

Da der Fluß isentrop ist, verschwindet der 2. Term im totalen Differential der Zustandsfunktion  $p = p(\rho, s)$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s d\rho + \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_\rho ds \quad (6.35)$$

Man kann also in der Herleitung der Schallgeschwindigkeit Gleichung (6.11)

$$c^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s = \frac{dp}{d\rho} \quad (6.36)$$

benutzen und zu

$$dp = c^2 d\rho \quad (6.37)$$

umformen. Hieran zeigt sich auch, dass wenn der Druck in Richtung des Massenflusses zu- beziehungsweise abnimmt, sich die Dichte ebenso verhält.

Nun kann das  $dp$  in der Differentialform der Bernoulli-Gleichung (6.35) durch (6.37) ersetzt werden

$$\begin{aligned} \vec{V} d\vec{V} &= -\frac{dp}{\rho} = -c^2 \frac{d\rho}{\rho} \\ \implies \frac{\vec{V} d\vec{V}}{c^2} &= -\frac{d\rho}{\rho} \end{aligned} \quad (6.38)$$

Dies kann man nun in die differentielle Form der Kontinuitätsgleichung (6.32) einsetzen:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{A} &= -\frac{dV}{V} - \frac{d\rho}{\rho} \\ &= -\frac{dV}{V} + \frac{\vec{V} d\vec{V}}{c^2} \\ &= -\frac{dV}{V} \left[ 1 - \left(\frac{V}{c}\right)^2 \right] \\ &= -\frac{dV}{V} [1 - M^2] \quad \text{mit der Machzahl } M = \frac{V}{c} \end{aligned} \quad (6.39)$$

Diese Gleichung beschreibt, wie die Form einer Düse beschaffen sein muss, damit die Geschwindigkeit der Reaktionsprodukte steigt ( $dV > 0$ ). Für den Unterschallbereich ( $M < 1$ ) wird die rechte Seite der Gleichung negativ, so dass die Düse konvergente Form haben muss, um  $dA < 0$  zu erfüllen. Erreicht die Geschwindigkeit jedoch dann Mach 1, kann weitere Beschleunigung nur dadurch erreicht werden, dass man der Düse eine divergente Form gibt. Es wird nämlich dann die rechte Seite der Gleichung positiv, so dass  $dA > 0$  gelten muss.

Die Abbildung 45 verdeutlicht diese beiden Fälle graphisch. Eine aus einem konvergenten und divergenten Teil bestehende Düse nennt man LAVAL-DÜSE (Abbildung 46).

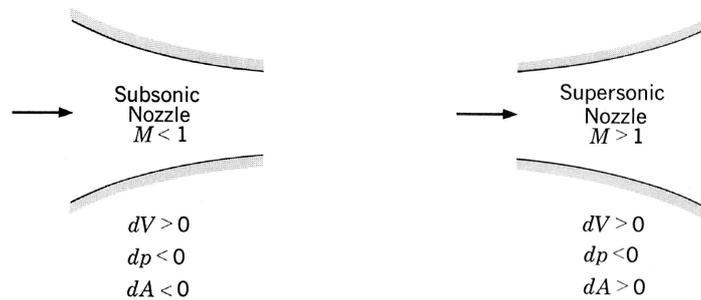


Abbildung 45: Konvergente Düse im Unterschall-, divergente Düse im Überschallbereich

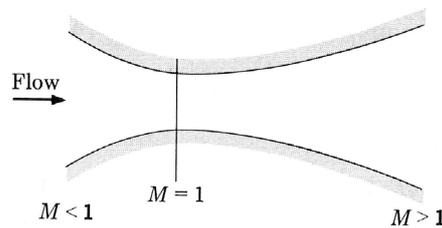


Abbildung 46: Schallgeschwindigkeit in der Laval-Düse

### 6.3 Schub

Um die Rakete anzutreiben, stößt ein Raketentriebwerk relativ kleine Partikel mit geringer Masse, aber hoher Geschwindigkeit  $z$  aus der Düse aus. Die Rakete habe die Masse  $M$  und bewege sich anfänglich mit der Geschwindigkeit  $u$ . Wie in der einschlägigen Fachliteratur üblich, wird die Vektorkennzeichnung der Geschwindigkeiten, Impulse und Kräfte hier weggelassen, da man nur eindimensionale Bewegungen betrachtet.

Stößt die Rakete in der Zeit  $\Delta t$  eine Masse  $\Delta m$  mit der Geschwindigkeit  $z$  aus, so ergibt sich eine Massenabnahme auf  $M - \Delta m$  und eine Geschwindigkeitszunahme auf  $u + \Delta u$ . Impulserhaltung heißt dann

$$\begin{aligned}
 Mu &= (M - \Delta m)(u + \Delta u) + \Delta m z \\
 \mathcal{M}u &= \mathcal{M}u + M\Delta u - \Delta m u - \Delta m \Delta u + \Delta m z \\
 M\Delta u &= \Delta m \underbrace{(u + \Delta u - z)}_{v_e} \\
 M \frac{\Delta u}{\Delta t} &= \frac{\Delta m}{\Delta t} v_e \\
 M \frac{du}{dt} &= \frac{dm}{dt} v_e
 \end{aligned} \tag{6.40}$$

Dabei ist  $v_e = u + \Delta u - z$  die Geschwindigkeit des Abgasstrahls relativ zur Rakete.

Die Kraft auf der linken Seite der letzten Zeile von Gleichung (6.40) ist

der Schub  $F_{Impuls}$ , der sich aus der Impulswirkung des Systems ergibt

$$F_{Impuls} = \frac{dm}{dt}v_e = \dot{m}v_e \quad (6.41)$$

Dieser ist aber nur dann gleich dem Gesamtschub  $F$  des Systems, wenn der Druck  $p_e$  am Düsenende gleich dem Umgebungsdruck  $p_a$  ist. Im allgemeinen kommt aber noch ein Korrekturglied hinzu, der so genannte Druckterm  $F_{Druck}$ .

Abbildung 47 zeigt schematisch die Druckkräfte, die auf eine Rakete wirken. Die Längen der Pfeile geben die Beträge der Drücke an, die von innen und außen auf die Wände wirken. Während der atmosphärische Außendruck konstant ist, ist der Innendruck in der Brennkammer am Größten und nimmt in Richtung Düsenende immer weiter ab. Der Druckterm ist proportional zum Düsenendquerschnitt  $A_e$ :

$$\begin{aligned} F &= F_{Impuls} + F_{Druck} \\ &= \dot{m}v_e + (p_e - p_a)A_e \end{aligned} \quad (6.42)$$

Ist also der Druck am Düsenende kleiner als der Umgebungsdruck (der Fall einer so genannten überexpandierenden Düse), so wird der Druckterm negativ und vermindert den Gesamtschub. Man versucht daher,  $p_e$  möglichst größer (unterexpandierende Düse) oder gleich dem Luftdruck zu halten.

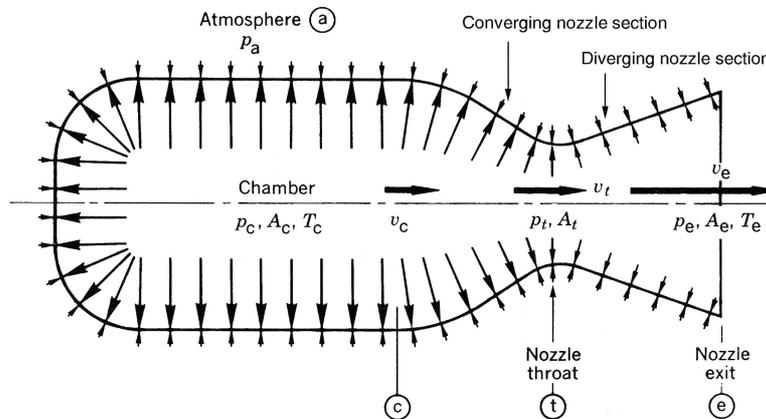


Abbildung 47: Brennkammer und Düse

Da der Luftdruck mit steigender Flughöhe abnimmt, nimmt bei festem Düsenquerschnitt der Gesamtschub mit der Flughöhe zu. Diese Zunahme kann je nach Rakete etwa 10 bis 30 % des Gesamtschubs betragen. Das Schubmaximum wird im Vakuum erreicht.

Es läßt sich eine so genannte effektive Ausströmgeschwindigkeit  $c_{eff}$  einführen, indem man den Schub durch den Massenfluss  $\dot{m}$  teilt:

$$\frac{F}{\dot{m}} = c_{eff} = v_e + \frac{(p_e - p_a)A_e}{\dot{m}} \quad (6.43)$$

Es gilt also

$$F = \dot{m} c_{eff} \quad (6.44)$$

Die effektive Ausströmgeschwindigkeit ist eine gemittelte Größe. Die Geschwindigkeitsverteilung ist in der Realität natürlich nicht über den gesamten Düsenquerschnitt gleich groß. Die Annahme einer konstanten Ausströmgeschwindigkeit erlaubt aber die eindimensionale Beschreibung des Problems.

Eine andere beschreibende Größe ist die CHARAKTERISTISCHE GESCHWINDIGKEIT

$$c^* = \frac{p_c A_t}{\dot{m}} \quad (6.45)$$

Da in ihr der Druck am Düsenende nicht vorkommt, eignet sie sich besser zum Vergleich verschiedenartiger chemischer Antriebssysteme.

## 6.4 Spezifischer Impuls

Der so genannte TOTALE IMPULS  $I_t$  ist das Integral des Gesamtschubes integriert über die gesamte Brenndauer  $t$ :

$$I_t = \int_0^t F dt \quad (6.46)$$

Der SPEZIFISCHE IMPULS ist eine der wichtigsten Größen zur Charakterisierung der Leistungsfähigkeit eines Raketenantriebssystems. Je höher sein Wert ist, desto größer ist auch die Leistungsfähigkeit. Der spezifische Impuls ist definiert als totaler Impuls pro *Gewichtseinheit*:

$$I_s = \frac{\int_0^t F dt}{g_0 \int \dot{m} dt} \quad \text{mit } g_0 = 9,81 \text{ ms}^{-2} \text{ in Meereshöhe} \quad (6.47)$$

Durch Variation des Zeitintervalls kann man den spezifischen Impuls innerhalb dieser Zeitspanne berechnen. Für konstanten Schub und Massenfluss vereinfacht sich die Gleichung (6.47) zu

$$I_{sp} = \frac{F}{\dot{m} g_0} \quad (6.48)$$

Im SI-System kann die Einheit des spezifischen Impulses nach der Definition (6.48) in  $\text{s}^{-1}$  angegeben werden. Die Größe  $g_0$  ist aber nicht überall gleich. Deshalb bezeichnet man mit dem spezifischen Impuls  $I_{sp}$  oft auch den Wert

$$I_{sp} = \frac{F}{\dot{m}} \quad (6.49)$$

Dieser hat den Vorteil, unabhängig von der Gravitationswirkung zu sein. Er hat die Einheit  $\text{Ns kg}^{-1}$ . In Meereshöhe verbindet also beide Ausdrücke etwa der Faktor 10.

Setzt man nun in (6.48) die Gleichung (6.44) ein, so kürzt sich der Massenfluss heraus, und man erhält

$$I_{sp} = \frac{\dot{m} c_{eff}}{\dot{m} g_0} = \frac{c_{eff}}{g_0} \quad (6.50)$$

Die effektive Ausströmgeschwindigkeit  $c_{eff}$  unterscheidet sich demnach vom spezifischen Impuls  $I_{sp}$  nur um den Faktor  $g_0$ :

$$c_{eff} = I_{sp} \cdot g_0 = \frac{F}{\dot{m}} \quad (6.51)$$

Die Größe  $c_{eff}$  ist auf den *Massen-*,  $I_{sp}$  auf den *Gewichtsdurchsatz* bezogen.

## 6.5 Spezifischer Impuls und Ausströmgeschwindigkeit

Die allgemeine Beziehung (6.24) lautet im Fall der Ausbreitung durch die Brennkammer (Index c) bis zum Düsenende (Index e)

$$h_c - h_e = \frac{1}{2}(v_e^2 - v_c^2) = c_p(T_c - T_e) \quad (6.52)$$

Daraus kann man die Ausströmgeschwindigkeit am Düsenende herleiten:

$$\begin{aligned} h_c - h_e &= \frac{1}{2}(v_e^2 - v_c^2) \\ 2(h_c - h_e) + v_c^2 &= v_e^2 \\ v_e &= \sqrt{2(h_c - h_e) + v_c^2} \end{aligned} \quad (6.53)$$

Diese Gleichung gilt sowohl für ideale als auch nichtideale Raketen.

Für konstantes  $\kappa$  kann man mit Hilfe von Gleichung (3.1) und der Isentropenrelationen

$$\frac{T_c}{T_e} = \left(\frac{p_c}{p_e}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \left(\frac{V_e}{V_c}\right)^{\kappa-1} \quad (6.54)$$

auch folgende Schlussfolgerung ziehen

$$\begin{aligned} h_c - h_e &= c_p(T_c - T_e) \\ &\stackrel{c_p = \frac{\kappa R}{\kappa-1}}{=} \frac{\kappa R}{\kappa-1}(T_c - T_e) \\ &= \frac{\kappa R}{\kappa-1} \left( T_c - T_c \left(\frac{p_e}{p_c}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right) \\ &= \frac{\kappa R}{\kappa-1} T_c \left[ 1 - \left(\frac{p_e}{p_c}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] \end{aligned} \quad (6.55)$$

Dieses Ergebnis wird nun in Gleichung (6.53) eingesetzt:

$$v_e = \sqrt{2 \frac{\kappa R}{\kappa - 1} T_c \left[ 1 - \left( \frac{p_e}{p_c} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]} + v_c^2 \quad (6.56)$$

Vernachlässigt man nun die Geschwindigkeit  $v_c$  in der Brennkammer und führt analog zur totalen Enthalpie  $h_0$  die absolute Temperatur  $T_0$  ein, die unter isentropischen Bedingungen kaum von der Brennkammertemperatur  $T_c$  verschieden ist, ergibt sich eine für die Analyse eines Raketenantriebs sehr wichtige Gleichung

$$\begin{aligned} v_e &= \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa - 1} R T_c \left[ 1 - \left( \frac{p_e}{p_c} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]} \\ &= \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa - 1} \frac{R' T_0}{\mathfrak{M}} \left[ 1 - \left( \frac{p_e}{p_c} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]} \end{aligned} \quad (6.57)$$

Dabei ist  $R'$  die allgemeine Gaskonstante und  $\mathfrak{M}$  das Molekulargewicht der Feuergase.

Über die Gleichungen (6.43), (6.49) und (6.57) hat man nun Beziehungen zwischen der Ausströmgeschwindigkeit  $v_e$ , dem Schub  $F$  und dem spezifischen Impuls  $I_{sp}$ .

Explizit lautet die Gleichung für den spezifischen Impuls damit (ohne den Faktor  $g_0$ )

$$I_{sp} = v_e + (p_e - p_a) A_e = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa - 1} \frac{R' T_0}{\mathfrak{M}} \left[ 1 - \left( \frac{p_e}{p_c} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]} + (p_e - p_a) A_e \quad (6.58)$$

Entscheidende Größen sind also das Verhältnis der spezifischen Wärmen  $\kappa$ , das Verhältnis von Temperatur und mittlerer Molekularmasse  $\sqrt{\frac{T_0}{\mathfrak{M}}}$  sowie die Drücke in der Brennkammer, am Düsenende und außerhalb der Düse.

## 6.6 FAC und IAC

Das CEA2 - Programm beinhaltet 2 etwas unterschiedliche Modelle zur Berechnung des spezifischen Impulses. Zusätzlich zum bekannten IAC-Modell (Infinite Area combustion Chamber) wurde 1988<sup>2</sup> in den NASA-Lewis-Code noch das FAC-Modell (Finite Area combustion Chamber) eingebaut [52].

<sup>2</sup>1969 erstellte R.J. Prozan (damals bei Lockheed) im Auftrag der NASA/Marshall Space Flight Center, Huntsville, eine Studie über den Unterschied zwischen dem IAC und dem FAC-Modell, die auf eine signifikante Differenz insbesondere bei der Verbrennungstemperatur hindeutete. Dieses Ergebnis wurde 1982 durch ein weiteres Gutachten der Continuum Inc., Huntsville, vollinhaltlich bestätigt. 1984 wurde Dieter Straub vom

Beim IAC-Modell (Abbildung 48a) nimmt man an, dass die Verbrennung in der zylindrischen, unendlich ausgedehnten Brennkammer adiabatisch ist, und die Verbrennungsgase anschließend in der Düse isentrop expandieren. Verbrennung in einer Raketenbrennkammer ist aber in Wirklichkeit ein nichtisentropischer, irreversibler Prozeß. Im realistischeren FAC-Modell (Abbildung 48b) mit einer Brennkammer mit endlicher Ausdehnung ist die Verbrennung deshalb zwar ebenfalls adiabatisch, aber nicht isentropisch. Während des Verbrennungsprozesses wird ein Teil der Energie freigesetzt und führt zu einer Zunahme der Entropie, wodurch nutzbare Energie verloren geht. Diese Entropiezunahme äußert sich in Form eines Druckabfalls (stagnation pressure drop), da die Gase bereits im Bereich vom Brennkammereinlauf bis zum Brennkammerende beschleunigt werden. Die mit dem FAC-Modell ermittelten charakteristischen Ausgangsleistungen sind daher geringer als die mit dem IAC-Modell ermittelten. In dieser Arbeit tritt dieser Unterschied aufgrund der Grundsätzlichkeit der physikalischen Aufgabenstellung zunächst in den Hintergrund. Es wird in allen Fällen das IAC-Modell betrachtet.

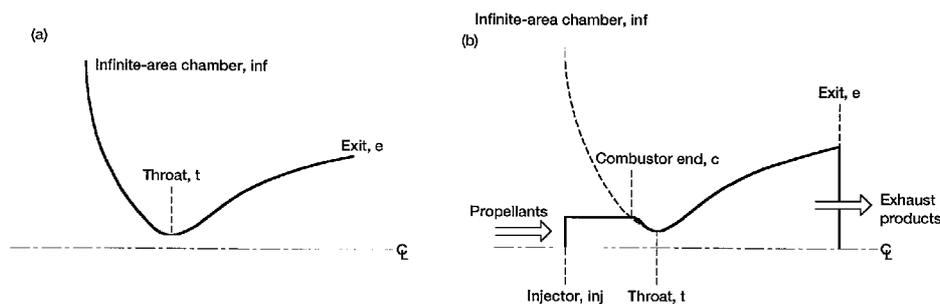


Abbildung 48: (a) Infinite-area combustion chamber (b) Finite-area combustion chamber

hiesigen Institut für Thermodynamik der UniBwM durch das MSFC mit einer Analyse beider Gutachten beauftragt. Diese Untersuchung führte mittels einer hier erarbeiteten neuen theoretischen Fundierung der Thermodynamik zu einem von den übereinstimmenden US-Gutachten deutlich abweichenden Ergebnis, das viel näher an den Resultaten des IAC-Modells von S. Gordon & B.J. McBride lag. Aufgrund dieser Diskrepanz empfahl das MSFC bei einer Expertenkonferenz in Huntsville 1985 ohne Gegenstimme, die MÜNCHNER METHODE (MM) als Grundlage künftiger Berechnungsverfahren zu verwenden. Straub erklärte sich bereit, die Einzelheiten der MM darzustellen, der entsprechende vom BMFT geförderte Bericht wurde 1989 publiziert [48]. Die numerische Auswertung der Theorie enthielt jedoch einen Rechenfehler, der zwar korrigiert wurde [49], jedoch die Vorlage beim MSFC bis 1991 verzögerte. Gordon & McBride handelten inzwischen 'pragmatisch': Ohne detaillierte Kenntnisse der Grundlage der MM entwickelten sie aus den Informationen, die Gordon auf der Konferenz 1985 von Prozan und Straub erhalten hatte, eine Routine, die als FAC im PC-Code von 1988 (Lewis-Code 88) aufgenommen ist. Als Straub 1991 in Huntsville dann die Grundlagen der MM vortrug, sich aber weigerte, an Ort und Stelle alle Details der bis dahin unveröffentlichten Theorie [50] vorzutragen, kam es zum Eklat, der von Mitarbeitern des NASA Lewis Research Center gezielt provoziert wurde. In der nachfolgend öffentlich ausgetragenen Kontroverse gab der Bericht des damaligen Institutsleiters R. Waibel [51] den Standpunkt des Instituts wieder.

Das chemische Gleichgewicht während der Expansion in der Düse kann auf 3 verschiedene Weisen betrachtet werden:

1. Die Gleichgewichtszusammensetzung ist in der gesamten Düse invariant. Die Produktzusammensetzung ist am Ende der Düse dieselbe wie in der Brennkammer (“frozen equilibrium”). Mit dieser Methode wird die tatsächliche Leistung des Raketenantriebes typischerweise etwas unterschätzt (um ca. 1 – 4 %).
2. Instantanes chemisches Gleichgewicht unter allen Spezies und Phasen wird auch in der Düse mit sich im Verlauf der Expansion ändernden Temperaturen und Drücken beibehalten. Die Produktzusammensetzung ist am Ende der Düse anders als in der Brennkammer, es herrscht fließendes Gleichgewicht (“shifting equilibrium”). Mit dieser Methode wird die tatsächliche Leistung des Raketenantriebes typischerweise etwas überschätzt (um ca. 1 – 4 %).
3. Es herrscht fließendes Gleichgewicht, die chemischen Reaktionen laufen aber nicht augenblicklich ab, sondern mit endlichen – wenn auch sehr kleinen – Zeitkonstanten. Die Reaktionsraten sind Funktionen der Temperatur, der Höhe der Abweichung von der Produktzusammensetzung im Gleichgewicht und den spezifischen Eigenschaften der betrachteten Spezies und ablaufenden Reaktionen. Die mit dieser Methode abgeschätzte Leistung des Raketentriebwerks liegt normalerweise zwischen dem des “frozen equilibrium” und des instantanen “shifting equilibrium”.

Manche Verbrennungsprodukte kondensieren, wenn die Temperatur im Verlauf der Expansion in der Düse absinkt. Ist die Energie groß, die durch die Kondensation zusätzlich freigesetzt wird, wird auch der Unterschied zwischen “frozen” und “shifting equilibrium” markant.

In den durchgeführten Berechnungen wurde stets von instantanem “shifting equilibrium” ausgegangen.

## 6.7 Mehrphasige Verbrennungsprodukte

In manchen Raketensystemen treten im Expansionsgas in der Düse auch kondensierte Phasen auf, also beispielsweise Flüssigkeitstropfen und/oder Feststoffpartikel. Sie werden durch das Gas mehr oder weniger gut mitbeschleunigt und geben ihrerseits während der Expansion in der Düse mehr oder weniger gut Wärme an das Gas ab. Beispiele sind Treibstoffe, die Aluminium oder Magnesium enthalten, oder auch Beryllium, Bor, oder Silicium. Die Wechselwirkung zwischen Gas und kondensierten Phasen ist dadurch bestimmt, dass die Trägheit beziehungsweise Masse der Partikel mit dem

Kubus des Durchmessers anwächst:

$$m = \frac{V}{\rho} = \frac{4}{3} \cdot \frac{r^3}{\rho} \quad \text{Kugelform, homogene Dichteverteilung, } \rho = \text{const.} \quad (6.59)$$

Dagegen wächst die Kraft, mit der die Partikel mitbeschleunigt werden, nur mit der Querschnittsfläche der Teilchen an, also nur mit dem Quadrat des Durchmessers

$$A = \pi r^2 \quad (6.60)$$

Allgemein kann als Richtschnur gelten, dass Partikel, wenn sie einen kleineren Radius haben als  $r \approx 2,5 \cdot 10^{-6}\text{m}$  dieselbe Geschwindigkeit wie das Gas erreichen und sich mit diesem im thermischen Gleichgewicht befinden. Größere Partikel jedoch bewegen sich nicht so schnell wie das Gas, geben weniger thermische Energie an das Gas ab als viele kleinere Partikel derselben Gesamtmasse und haben am Düsenende eine höhere Temperatur [53].



## 7 Berechnungen des spezifischen Impulses

### 7.1 ICT-Berechnungen

Erste Berechnungen des spezifischen Impulses eines Raketentriebwerks, das als Treibstoff *cyclo*-Pentasilan und als Oxidator Sauerstoff verwendet, wurden 1999 angestellt. Damals hatte das ICT Berghausen gerade in kalorimetrischen Verbrennungsexperimenten für die Standardbildungsenthalpie von *cyclo*-Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub> einen Wert von etwa  $-690$  kJ/mol ermittelt (siehe Abschnitt 4.1.1).

Nach heutigem Kenntnisstand ist dieser Wert falsch. Trotzdem soll das auf diesem Wert beruhende Resultat für den spezifischen Impuls und die adiabate Flammentemperatur hier diskutiert werden, um einen späteren Vergleich zu den eigenen Berechnungsergebnissen zu ermöglichen.

Die Berechnung des chemischen Gleichgewichts und des spezifischen Impulses wurde mit dem ICT Thermodynamic Code durchgeführt, das dem Autor leider nicht vorliegt. Diesem Programm zufolge ergaben sich für *cyclo*-Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub> und verschiedene andere Treibstoffe mit dem Oxidator Sauerstoff die in Tabelle 11 angegebenen spezifischen Impulse und adiabaten Verbrennungstemperaturen. Ausgangspunkt für die Rechnungen waren jeweils die Standardbildungsenthalpien bei 298 K.

System	$\frac{I_{sp}}{\text{N s kg}^{-1}}$	$\frac{T}{\text{K}}$
Si <sub>5</sub> H <sub>10</sub> + O <sub>2</sub>	2886	2863
RP 1 + O <sub>2</sub>	2890	3736
H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	3632	3684
UDMH + O <sub>2</sub>	2997	3662
UDMH + N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2777	3420

Tabelle 11: Leistungsvergleich nach ICT

Allen Rechnungen lag ein so genanntes Entspannungsverhältnis von 70 bar Brennkammerdruck zu 1 bar Aussendruck zugrunde. Die Datenbasis des ICT Thermodynamic Code geht davon aus, dass der Siedepunkt von SiO<sub>2</sub> bei 2863 K angesiedelt ist. Diese Temperatur erscheint im Hinblick auf die zahlreichen verschiedenen Quellen als relativ plausibel. Bei dem ICT Thermodynamic Code ist 2863 K zugleich auch genau die ermittelte adiabate Verbrennungstemperatur des Systems [32].

## 7.2 Das System H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

Flüssiger Wasserstoff in Verbindung mit flüssigem Sauerstoff als Oxidator hat den höchsten spezifischen Impuls aller heute bekannten nicht-toxischen Treibstoff-Oxidator-Kombinationen. Die größten Nachteile des Wasserstoffs sind seine enorme Flüchtigkeit, sein sehr niedriges spezifisches Gewicht und die Notwendigkeit von extremer Kühlung. Flüssiger Wasserstoff hat eine Siedetemperatur von  $20,27 \text{ K} = -252,88^\circ \text{ C}$ . Seine Kühlung ist also außerordentlich aufwendig.

Bei der Berechnung mit CEA2 wird der flüssige Wasserstoff (Liquid Hydrogen, LH) in allen Fällen mit  $20,27 \text{ K}$  in die Brennkammer eingespeist. Die Temperatur des flüssigen Sauerstoffs (Liquid OXygen, LOX) beträgt  $90,17 \text{ K}$ . Die beiden Temperaturen sind die Siedepunkte von LH beziehungsweise von LOX.

Die Flüchtigkeit lässt keine lagerfähigen mit Wasserstoff betankten Triebwerke zu. Raketensysteme wie die Space Shuttle können immer erst unmittelbar vor dem Start mit Wasserstoff betankt werden. Zudem besteht aufgrund der großen Diffusionsfähigkeit von Wasserstoff immer die Gefahr der Knallgasbildung.

Das spezifische Gewicht von flüssigem Wasserstoff beträgt etwa  $0,0709 \text{ g cm}^{-3}$ . Dieser Wert bedingt ein sehr großes Tankvolumen. Da dessen Wände aufgrund mechanischer Belastung und wiederum der Diffusionsgefahr nicht beliebig dünn konstruiert werden können, steigt hierdurch das Leergewicht des Flugkörpers, während indes die maximal transportierbare Nutzlast sinkt. Als Folge des notwendigen hohen Tankvolumens hat auch das Fördersystem große Abmessungen und dadurch hohes Gewicht. Darüber hinaus bedeutet ein hohes Volumen des Tanks und damit des Fluggeräts auch einen höheren Luftwiderstand, also aerodynamische Nachteile.

Die Abbildung 49 zeigt den vakuumspezifischen Impuls  $I_{vac}$  am Düsenausgang (y1-Achse, links) einmal in Abhängigkeit von dem Äquivalenzverhältnis  $\phi$  (x1-Achse, unten) und gleichzeitig in Abhängigkeit vom Oxidator-Brennstoff-Gewichtsverhältnis  $o/f$  (x2-Achse, oben).

Darüber hinaus ist die adiabate Verbrennungstemperatur  $T$  in der Brennkammer geplottet (y2-Achse, rechts). Diese erreicht ihr Maximum bei stöchiometrischer Verbrennung, das heißt also bei  $\phi = 1$ . Hier wird am meisten thermische Energie freigesetzt, da die H<sub>2</sub>O-Bildung aus Brennstoff und Oxidator hier maximal ist.

Da für das stöchiometrische Oxidator-Luft-Massenverhältnis gilt

$$\left(\frac{o}{f}\right)_{stoch} = \frac{15,9994 \text{ g mol}^{-1}}{2,01588 \text{ g mol}^{-1}} \approx 7,937 \quad (7.1)$$

Daher erreicht die Kurve der Temperatur über  $o/f$  an diesem Punkt  $7,937$  ihr Maximum.

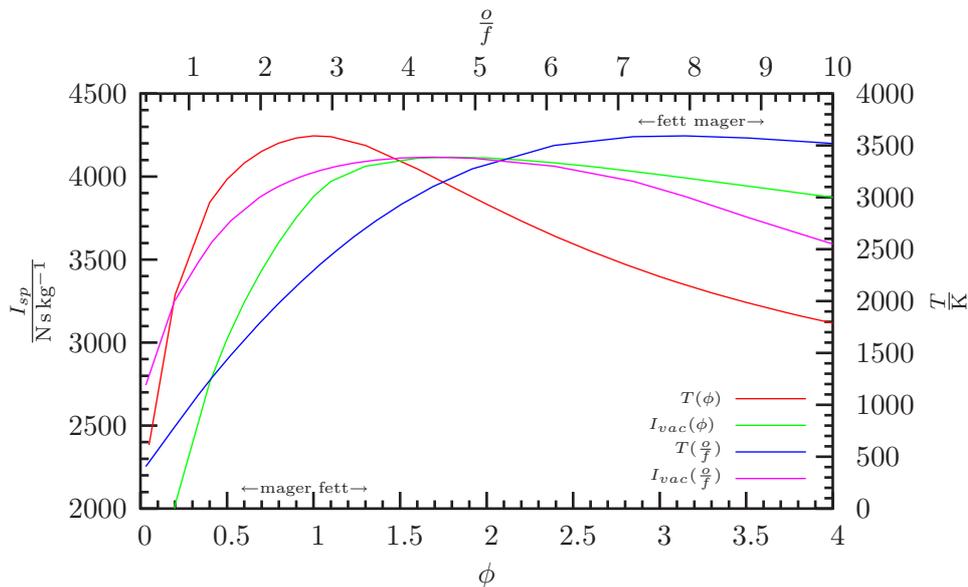


Abbildung 49:  $\text{H}_2/\text{O}_2$ :  $I_{vac}$  in Abhängigkeit von  $\phi$  und  $\frac{o}{f}$  sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$  und  $T(\frac{o}{f})$

Im folgenden werden die spezifischen Impulse ausschließlich über das Äquivalenzverhältnis geplottet. Dies ist auch deshalb sinnvoll, da diese Größe bereits bei den Plots der Gleichgewichtszusammensetzungen als Abszisse benutzt wurde (siehe Abschnitt 5.5.1).

Da sowohl bei den Graphen der Gleichgewichts-Molenbrüche als auch bei den Berechnungen des spezifischen Impulses in diesem Abschnitt immer die adiabate Verbrennungstemperatur geplottet wurde, erleichtert die Kurve der Temperatur das Herstellen der Korrespondenz zwischen den spezifischen Impulsen und Gleichgewichts-Molenbrüchen in der Brennkammer zusätzlich.

Das Maximum der spezifischen Impulse wird nicht, wie man zunächst erwarten könnte, am stöchiometrischen Punkt von  $o/f \approx 8$  erreicht. Es ist stattdessen weit in den fetten, also brennstoffreichen Bereich verschoben. Dies liegt daran, dass auch die mittlere Molmasse  $\mathfrak{M}$  der Abgase in den spezifischen Impuls eingeht. Ab einem bestimmten Punkt dominiert diese Größe über den Einfluss der Temperatur. Hier gilt: je kleiner die mittlere Molmasse, desto höher der spezifische Impuls (siehe Gleichung 6.58). Brennstoffüberschuss bedeutet im Fall des Systems  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , dass die mittlere Molmasse durch das geringe Molekulargewicht des Wasserstoffs herabgesetzt wird. Daher werden Flugkörper mit  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Antrieb typischerweise in einem  $o/f$ -Bereich von 4,5 – 6 betrieben.

Ein positiver Nebeneffekt dieser Verschiebung ins brennstoffreiche ist, dass dabei die adiabate Verbrennungstemperatur herabgesetzt und das Brennkammer- und Düsenmaterial geschont wird. Es ergibt sich daraus aufgrund des niedrigen spezifischen Gewichtes des Wasserstoffs aber auch ein Nach-

teil. Wenn nämlich zusätzlicher Wasserstoff mitgeführt wird, erhöht sich das Tankvolumen und damit auch das Tankgewicht noch weiter.

Abbildung 50 zeigt die Differenz zwischen dem vakuumspezifischen Impuls  $I_{vac}$  und dem spezifischen Impuls  $I_{sp}$  bei der Entspannung auf 1 bar Aussendruck. Die maximalen spezifischen Impulse sind eingetragen und differieren um  $292,5 \text{ N s kg}^{-1}$ . Man erkennt zudem, dass das Maximum von  $I_{sp}$  im Vergleich zu  $I_{vac}$  etwas auf der  $\phi$ -Achse nach rechts verschoben ist. Das Maximum von  $I_{vac}$  wird bei  $\phi = 1,88$  erreicht und das Maximum von  $I_{sp}$  bei  $\phi = 2,0$ .

Damit geht ein beträchtlicher Unterschied in den adiabaten Verbrennungstemperaturen an den Maxima der spezifischen Impulse einher. Während die Verbrennungstemperatur am Maximum des spezifischen Impulses  $I_{vac}$  bei  $3102,6 \text{ K}$  liegt, hat sie am Maximum des spezifischen Impulses  $I_{sp}$  nur einen Wert von etwa  $2933,4 \text{ K}$ .

Im Folgenden wird der Einfachheit halber nur noch  $I_{sp}$  geplottet.

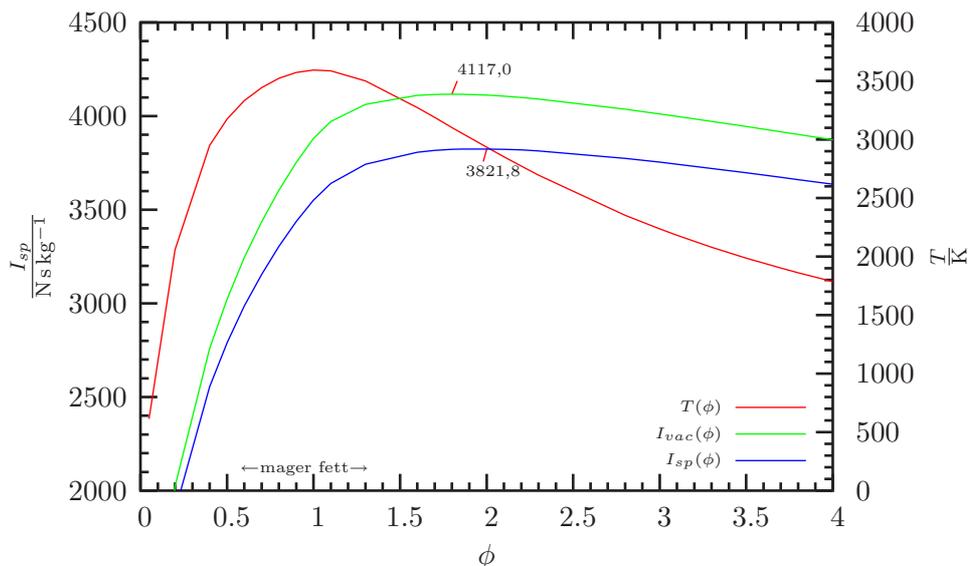


Abbildung 50:  $\text{H}_2/\text{O}_2$ :  $I_{vac}$  und  $I_{sp}$  in Abhängigkeit von  $\phi$  sowie Verbrennungstemperatur  $T(\phi)$

Der Einfluss des Brennkammerdrucks wird in Abbildung 51 exemplarisch vorgeführt. Mit zunehmendem Brennkammerdruck steigt auch der spezifische Impuls. Dabei sinkt die Brennkammertemperatur ab. Daher werden für Raketentriebwerke möglichst hohe Brennkammerdrücke angestrebt.

Demgegenüber stehen bauliche Schwierigkeiten. Zum einen muss die Brennkammer die hohe Druckbelastung aushalten können, zum anderen werden auch die Einspritzpumpen durch die höheren Brennkammerdrücke stärker gefordert.

Die CEA2-Daten für die Oxidatoren flüssigen Wasserstoff  $\text{H}_2(\text{L})$ , flüssigen

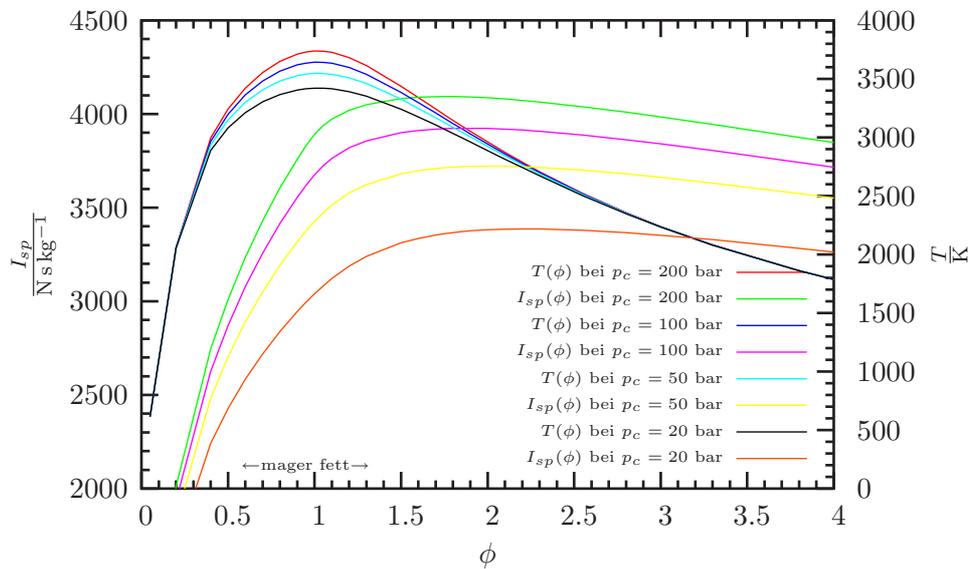


Abbildung 51:  $H_2/O_2$ :  $I_{sp}(\phi)$  und  $T(\phi)$  bei verschiedenen Drücken

Sauerstoff [o2\(L\)](#), flüssiges Wasser [H2O\(L\)](#) und gasförmiges Wasser [H2O](#) sind im Anhang B aufgelistet.

## 7.3 Hydrazine

### 7.3.1 Hydrazin

Hydrazin hat die chemische Formel  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Seine Standardbildungsenthalpie beträgt  $\Delta H_{f,298}^\circ = +50,38 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Dichte flüssigen Hydrazins beträgt ca.  $1,0040 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Substanz ist toxisch, ätzend und karzinogen. Der Gefrierpunkt liegt mit  $274,69 \text{ K}$  leider sehr hoch, und der Siedepunkt liegt bei  $386,66 \text{ K}$ . Bei Verunreinigungen, höheren Temperaturen oder Schockwellen kann es zu explosiver Zersetzung kommen.

Im ersten Fall wurde das Hydrazin mit dem Oxidator flüssiger Sauerstoff berechnet. Die Temperatur des Hydrazins bei Eintritt in die Brennkammer wurde mit  $300 \text{ K}$  angegeben. Das Maximum des spezifischen Impulses liegt dann fast genau beim stöchiometrischen Massenverhältnis und ist nur leicht ins Fette verschoben.

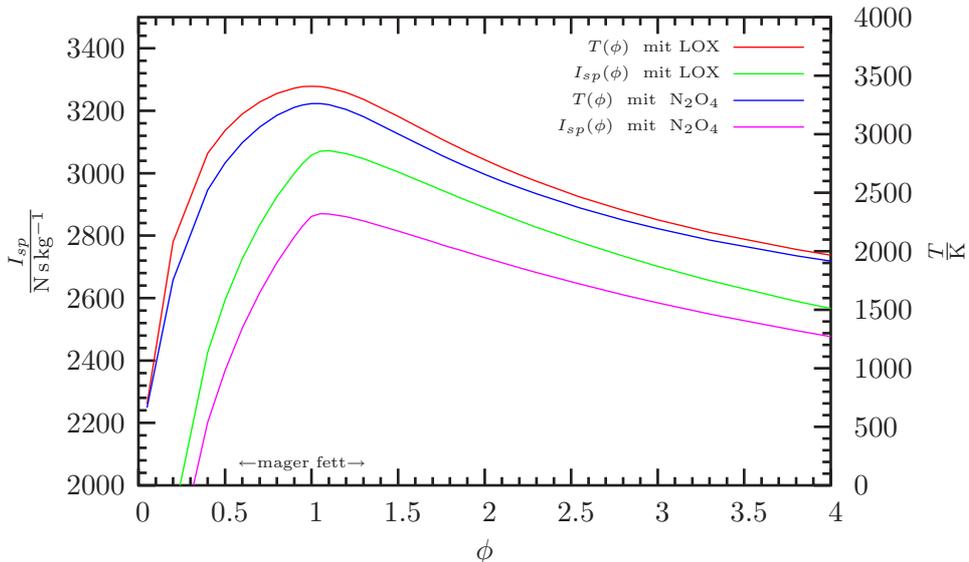


Abbildung 52:  $\text{N}_2\text{H}_4/\text{O}_2$  sowie  $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{O}_4$ :  $I_{sp}(\phi)$  und  $T(\phi)$  von Hydrazin  $\text{N}_2\text{H}_4$

Die Temperatur, mit der die Reaktionsprodukte in die Brennkammer injiziert werden, hat einen nicht zu unterschätzenden Einfluss auf den spezifischen Impuls. Denn je höher die Temperatur, desto höher ist schon vor Beginn des Verbrennungsprozesses die innere Energie. Wählt man eine höhere Temperatur, nimmt der maximale spezifische Impuls leicht zu und verschiebt sich dabei noch etwas mehr ins Fette hin. Diese Tendenz ist zum Teil dadurch zu erklären, dass bei höherem Brennstoffanteil die zusätzliche Energie aufgrund der höheren Anfangstemperatur des Hydrazins höheren Einfluß bekommt. Während der spezifische Impuls bei einer Hydrazin-Temperatur von  $100 \text{ K}$  den maximalen Wert  $3030 \text{ N sec kg}^{-1}$  bei  $\phi = 1,05$  annimmt,

wird bei der Hydrazintemperatur von 300 K das Maximum des spezifischen Impulses bei  $\phi = 1,1$  erreicht und beträgt  $3072 \text{ N sec kg}^{-1}$ . Bei der im CEA2-Programm maximal zulässigen Temperatur flüssigen Hydrazins von 800 K beträgt bei  $\phi = 1,2$  der maximale spezifische Impuls  $3210 \text{ N sec kg}^{-1}$ . In Tabelle 12 sind diese Werte eingetragen.

$\frac{T_{\text{Hydrazin}}}{\text{K}}$	$\frac{T_c}{\text{K}}$	$\frac{I_{sp}}{\text{N s kg}^{-1}}$	$\phi$
100	3354	3030	1,05
300	3396	3072	1,1
800	3533	3210	1,2

Tabelle 12: Abhängigkeit von  $I_{sp}$  und  $T(\phi)$  von der anfänglichen Hydrazintemperatur

In der zweiten Berechnung kam der nicht kryogene Oxidator Distickstofftetroxid  $\text{N}_2\text{O}_4$  zum Einsatz. Dieses Oxid wurde mit einer Temperatur von 298,15 K in die Brennkammer gegeben. Da in der CEA2-Datenbasis sowohl für LOX als auch für  $\text{N}_2\text{O}_4$  die Bildungsenthalpie nur für eine einzige Temperatur angegeben ist, hat man keine Möglichkeit, die Oxidortemperatur zu variieren und so ihren Einfluss auf Größen wie  $I_{sp}$ ,  $T_c$  etc. zu untersuchen.

$\text{N}_2\text{O}_4$  hat den Vorteil, gut lagerfähig zu sein. Es ist heute das verbreitetste über einen längeren Zeitraum lagerfähige Oxidationsmittel, obwohl sein flüssiger Temperaturbereich (261,95 – 294,3 K) recht schmal ist und es schnell gefriert oder verdampft. Darüber hinaus ist es sehr toxisch und bei Kontakt mit Feuchtigkeit stark ätzend.

Das Maximum des spezifischen Impulses liegt mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  noch etwas weiter beim stöchiometrischen Verhältnis  $\phi = 1$  als bei Verwendung des Oxidators LOX. Insgesamt fallen der spezifische Impuls und auch die Verbrennungstemperatur deutlich niedriger aus als mit LOX.

Die Abbildung 52 zeigt die spezifischen Impulse und Verbrennungstemperaturen von Hydrazin mit den Oxidatoren LOX und  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Daten für [N2H4\(L\)](#) und den Oxidator [N2O4\(L\)](#) sind wieder im Anhang B zu finden.

### 7.3.2 Monomethylhydrazin MMH

MMH hat die chemische Formel  $\text{CH}_6\text{N}_2$ . Seine Standardbildungsenthalpie beträgt  $\Delta H_{f,298}^\circ = +54,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Sie ist also etwas höher als die von normalem Hydrazin. Die Dichte von MMH ist allerdings mit  $0,874 \text{ g cm}^{-3}$  deutlich geringer. MMH ist schockresistenter als Hydrazin, und hat einen besseren flüssigen Temperaturintervall (220,7 – 360,6 K).

Analog zum Plot des Hydrazins  $\text{N}_2\text{H}_4$  im vorigen Teilabschnitt sind in Abbildung 53 die spezifischen Impulse und Verbrennungstemperaturen von

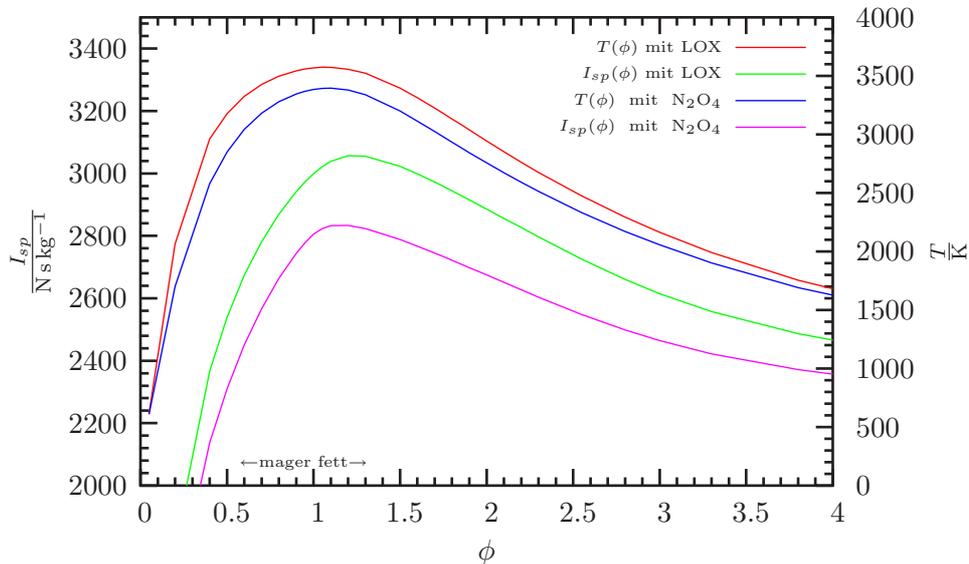


Abbildung 53:  $\text{CH}_6\text{N}_2/\text{O}_2$  sowie  $\text{CH}_6\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ :  $I_{sp}(\phi)$  von MMH

Monomethylhydrazin  $\text{CH}_6\text{N}_2$  geplottet. Wieder wurden beide Oxidatoren LOX und  $\text{N}_2\text{O}_4$  eingesetzt.

Das System MMH/ $\text{N}_2\text{O}_4$  wird beispielsweise in den Triebwerken eingesetzt, mit denen die Space Shuttle im Orbit Manöver ausführt. In diesem Fall muss darauf geachtet werden, dass das MMH nicht gefriert.

### 7.3.3 Unsymmetrisches Dimethylhydrazin UDMH

UDMH hat die chemische Formel  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$  sowie eine Standardbildungsenthalpie von  $\Delta H_{f,298}^\circ = +48,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Dichte von flüssigem UDMH beträgt  $0,7914 \text{ g cm}^{-3}$ . Es hat damit sowohl die niedrigste Standardbildungsenthalpie als auch die niedrigste Dichte aller 3 Hydrazinvarianten. UDMH ist aber gerade bei höheren Temperaturen stabiler und besser lagerfähig als die beiden anderen Hydrazine [54, 53].

Darüber hinaus hat es einen niedrigeren Gefrierpunkt (215,9 K) als Hydrazin und einen Siedepunkt von 336,5 K.

Die Abbildung 54 zeigt die spezifischen Impulse und Verbrennungstemperaturen von UDMH mit den Oxidatoren LOX und  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

### 7.3.4 Hydrazine im Vergleich

Abbildung 55 zeigt die spezifischen Impulse und adiabaten Verbrennungstemperaturen der 3 verschiedenen Hydrazine  $\text{N}_2\text{H}_4$ , Monomethylhydrazin  $\text{CH}_6\text{N}_2$  sowie dem unsymmetrischen Dimethylhydrazin  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$  mit dem Oxidator flüssiger Sauerstoff im direkten Vergleich.

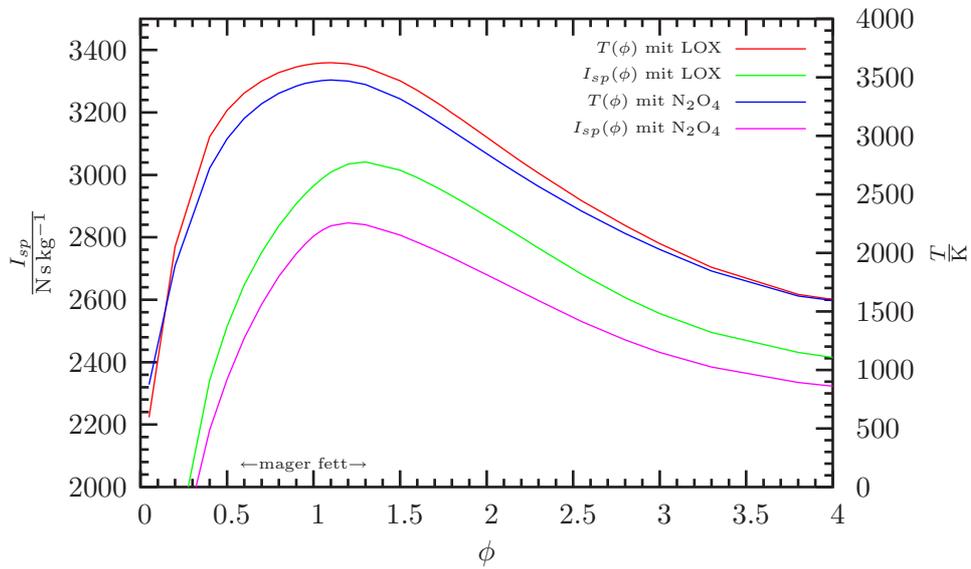


Abbildung 54:  $C_2H_8N_2/O_2$  sowie  $C_2H_8N_2/N_2O_4$ :  $I_{sp}(\phi)$  von UDMH

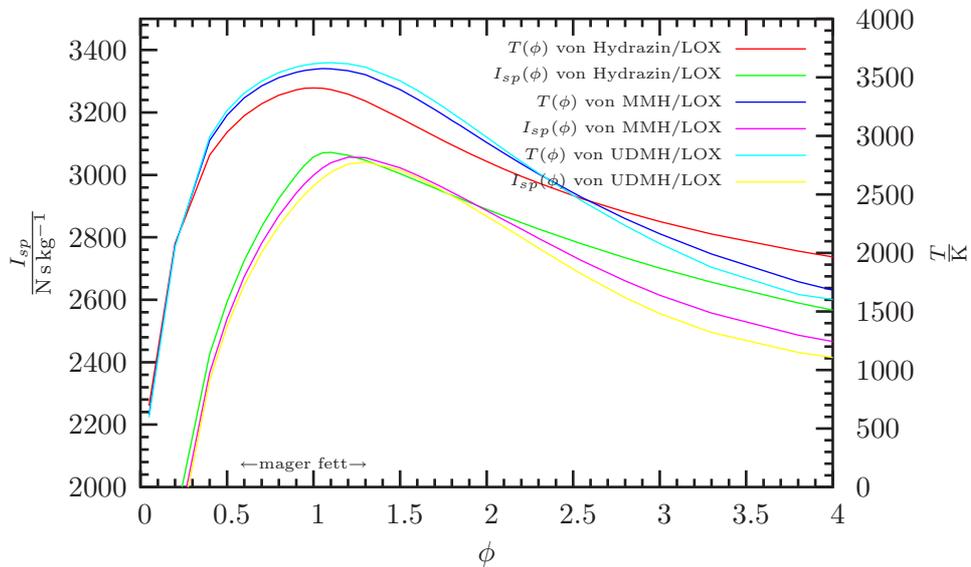


Abbildung 55:  $I_{sp}(\phi)$  und  $T(\phi)$  von  $N_2H_4$ ,  $CH_6N_2$  und  $C_2H_8N_2$  jeweils mit LOX

Die Abbildung 56 zeigt dieselben Stoffe, aber diesmal mit dem Oxidator  $N_2O_4$ .

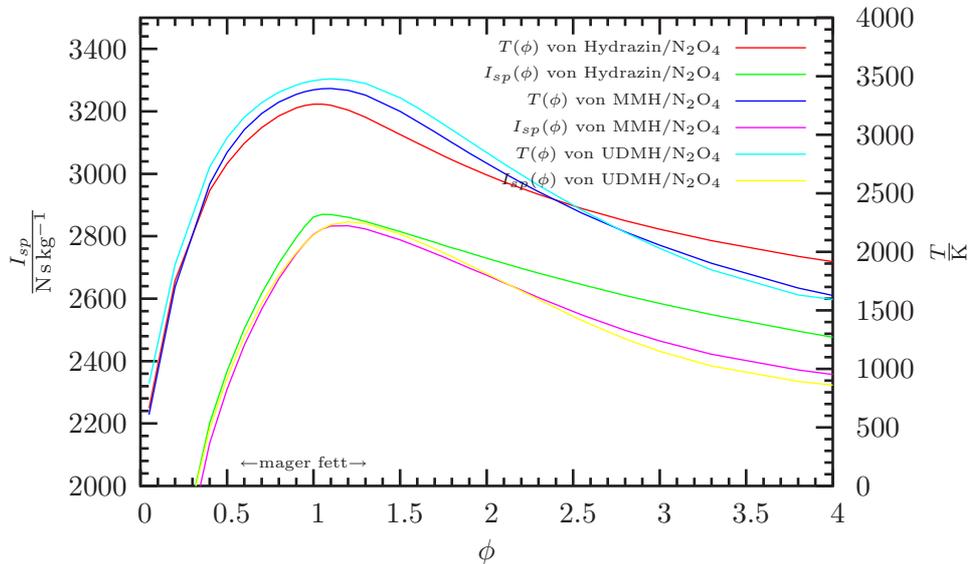


Abbildung 56:  $I_{sp}(\phi)$  und  $T(\phi)$  von  $N_2H_4$ ,  $CH_6N_2$  und  $C_2H_8N_2$  jeweils mit  $N_2O_4$

Die spezifischen Impulse aller 3 Stoffe sind auffallend hoch. Zum Teil ist das damit zu erklären, dass die Gruppe des Hydrazins und seine Methylderivate, Monomethylhydrazin und das unsymmetrische Dimethylhydrazin viel Wasserstoff enthalten. Dieser Wasserstoff sorgt wieder für eine Herabsetzung des mittleren Molekulargewichts.

Darüber hinaus verdanken die Hydrazine den gegenüber den Kohlenwasserstoffen erhöhten  $I_{sp}$ -Wert der energiereichen (endothermen) Hydrazingruppe [55].

Die Kurven überschneiden sich teilweise, so dass anhand der Größen  $I_{sp}$  und  $T_c$  keine generelle Aussage über die Eignung der verschiedenen Hydrazine zu Raketentreibstoffen möglich ist. Die Vor- und Nachteile und die verschiedenen Einsatzgebiete ergeben sich daher aus chemischen Eigenschaften wie Dichte, flüssige Temperaturspanne, Lagerfähigkeit, Zündverhalten und Giftigkeit. Mit  $N_2O_4$  sind alle Hydrazine hypergol, mit flüssigem Sauerstoff dagegen nicht [55].

Alle 3 Hydrazine sind toxisch, MMH am stärksten und UDMH am wenigsten. Hydrazin und UDMH sind erwiesenermaßen Karzinogene und MMH steht in starkem Verdacht, ein solches zu sein.

## 7.4 Kohlenwasserstoffe

### 7.4.1 Methan

Abbildung 57 zeigt die spezifischen Impulse und adiabaten Verbrennungstemperaturen von  $\text{CH}_4$  mit den Oxidatoren LOX und  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Bei Eintritt in die Brennkammer beträgt die Temperatur des Methans 200 K. Da es einen Siedepunkt von 111,643 K besitzt, ist es also bei dieser Temperatur bereits gasförmig. Der Gefrierpunkt liegt bei 90,5 K.

Der hohe Wert für den spezifischen Impuls ist durch den hohen Wasserstoffanteil im  $\text{CH}_4$  zu erklären. Der maximale Wert ist  $3059 \text{ N s kg}^{-1}$ . Die Brennkammertemperatur ist allerdings an diesem Punkt mit 3518 K recht hoch.

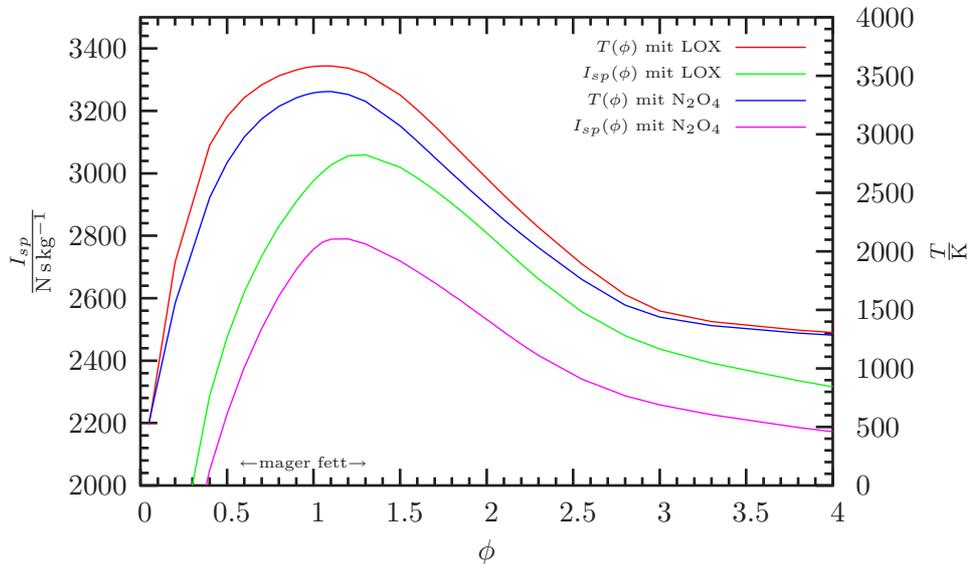


Abbildung 57:  $I_{sp}(\phi)$  von Methan/LOX

### 7.4.2 Pentan

Abbildung 58 zeigt die spezifischen Impulse und adiabaten Verbrennungstemperaturen von  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  mit den Oxidatoren LOX und  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Obwohl die maximale Brennkammertemperatur höher ist als beim Methan, ist der spezifische Impuls  $I_{sp}$  niedriger. Dies ist auf das höhere mittlere Molekulargewicht der Verbrennungsprodukte zurückzuführen. Das mittlere Molekulargewicht ist höher, weil der Brutto-Wasserstoffanteil des Pentans geringer ist als beim Methan.

Pentan hat eine Dichte von  $0,9358 \text{ g/cm}^3$  und besitzt einen Siedepunkt von  $36,1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

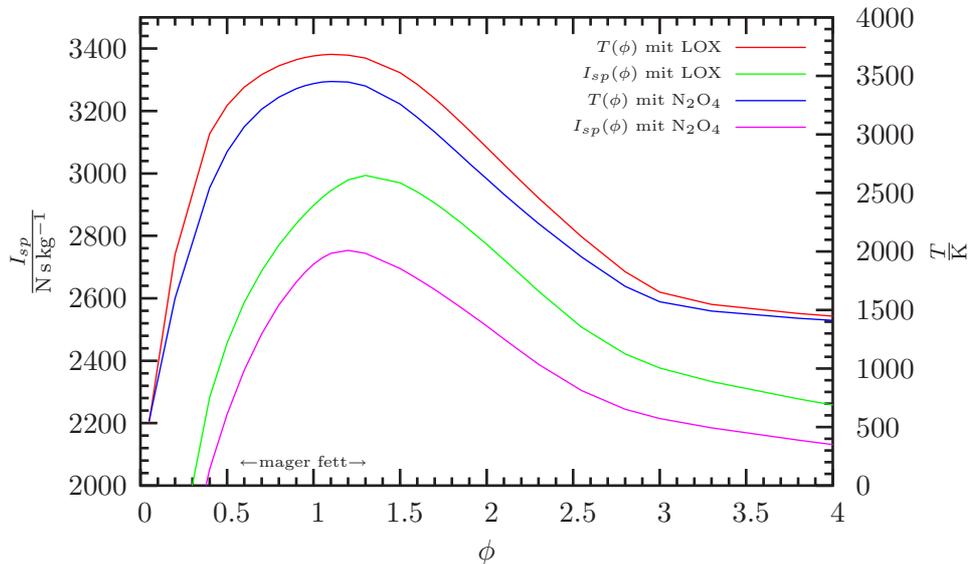


Abbildung 58:  $I_{sp}(\phi)$  von Pentan/LOX

### 7.4.3 RP-1

RP-1 (“Rocket Propellant 1”) ist ein Gemisch aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen mit einer Bruttoformel von  $\text{CH}_{1,97}$ . Der Schmelzpunkt dieser Mischung liegt bei 225 K, der Siedepunkt etwa bei 460 – 540 K [53]. Die Dichte beträgt  $1,0128 \text{ g/cm}^3$ .

In der CEA2-Datenbasis ist mit 298,15 K nur eine einzige Temperatur für das RP 1 vorgesehen (siehe Anhang B).

Der Vergleich zwischen RP-1 und Pentan offenbart, dass das System Pentan/ $\text{O}_2$  einen höheren maximalen spezifischen Impuls hat als RP-1/ $\text{O}_2$ . Gleichzeitig ist die Brennkammertemperatur beim System Pentan/ $\text{O}_2$  niedriger. Dennoch haben diese beiden Vorteile nicht dazu geführt, dass sich Pentan und nicht RP-1 als bedeutender Raketentreibstoff durchgesetzt hat. Das RP-1 besitzt gegenüber dem Pentan nämlich auch einige Vorteile, die chemischer Natur sind.

Die RP-1-Mischung besitzt erstens einen wesentlich höheren Siedepunkt als Pentan und bleibt so in einem größeren Temperaturbereich flüssig. Zweitens ist die spezifische Dichte von RP-1 noch etwas höher als die von Pentan.

Dieses Beispiel zeigt, dass neben den wichtigen Kenngrößen  $I_{sp}$  und der Brennkammertemperatur  $T_c$  immer auch andere Eigenschaften eines Raketentreibstoffs bei seiner Beurteilung mitberücksichtigt werden müssen.

RP-1 ist weder mit Flüssigsauerstoff noch mit Distickstofftetroxid hypergol.

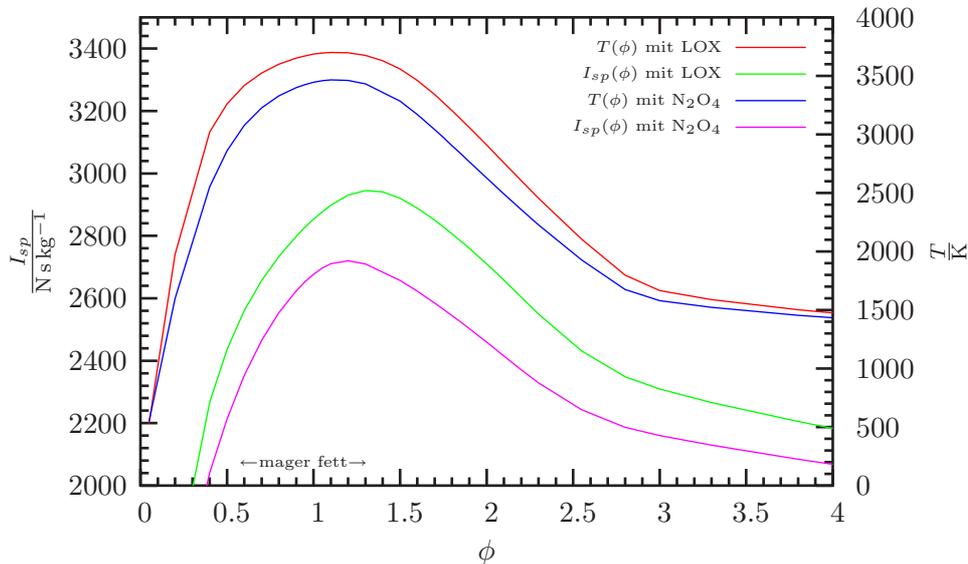


Abbildung 59:  $I_{sp}(\phi)$  von RP-1/LOX

## 7.5 Silane

### 7.5.1 Monosilan

Das Monosilan hat einen Siedepunkt von 161,85 K. Es siedet damit zwar erst etwa 50 K später als das Methan, ist aber bei 200 K unter Normaldruck ebenfalls bereits gasförmig.

Abbildung 60 zeigt die spezifischen Impulse und adiabaten Verbrennungstemperaturen von Monosilan mit den Oxidatoren LOX und  $N_2O_4$ .

Der maximale spezifische Impuls liegt aufgrund des hohen Wasserstoffanteils im  $SiH_4$  wieder sehr hoch und hat eine Abweichung von weniger als 1 % gegenüber dem Methan. Der Maximalwert liegt bei  $3036 \text{ N s kg}^{-1}$ . Die Brennkammertemperatur an diesem Maximalwert liegt allerdings nur bei 3209 K. Sie liegt also damit um mehr als 300 K unter der Brennkammertemperatur von Methan/LOX am Punkt maximalen spezifischen Impulses.

### 7.5.2 Disilan

Abbildung 61 zeigt die spezifischen Impulse und adiabaten Verbrennungstemperaturen von Disilan mit den Oxidatoren LOX und  $N_2O_4$ . Die Bruttoformel von  $Si_2H_6$  ist  $SiH_3$ . Der Wasserstoffanteil ist also hier um ein Viertel geringer als beim Monosilan.

Im Vergleich zum Monosilan steigt die Temperatur an, aber der maximale spezifische Impuls sinkt. Ein Grund dafür ist der geringere Wasserstoffanteil im Vergleich zum Monosilan.

Bei allen Silanen erkennt man die charakteristischen, in die Breite gezo-

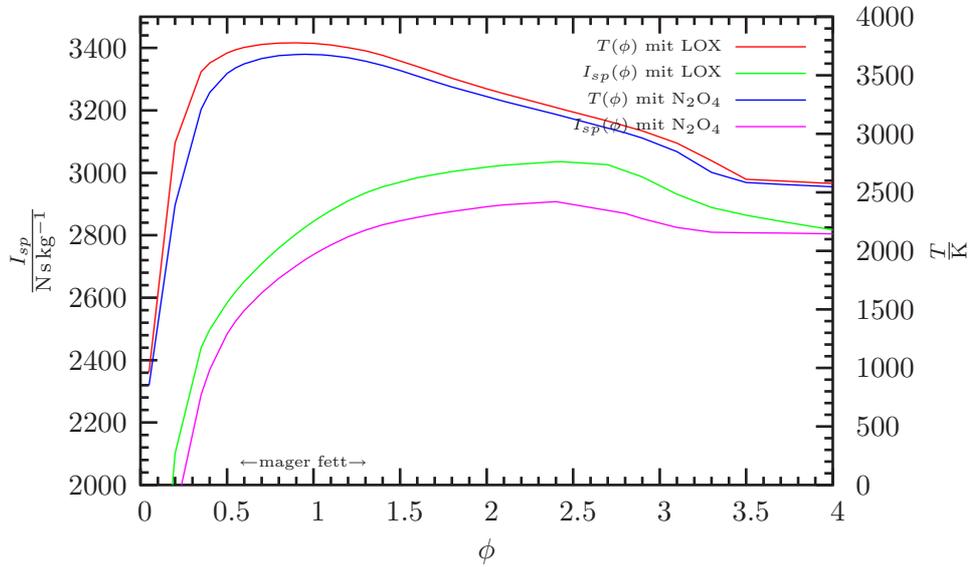


Abbildung 60:  $I_{sp}(\phi)$  und  $T(\phi)$  von Monosilan mit den Oxidatoren LOX und  $N_2O_4$

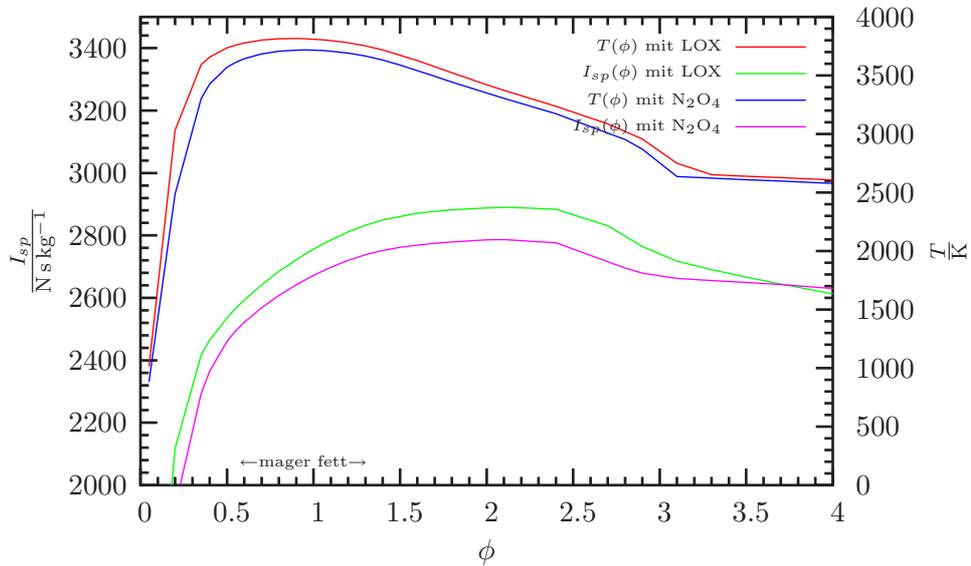


Abbildung 61:  $I_{sp}(\phi)$  und  $T(\phi)$  von Disilan mit den Oxidatoren LOX und  $N_2O_4$

genen Temperaturkurven aus den Gleichgewichtsberechnungen wieder. Eine ähnliche Entwicklung erkennt man nun bei dem spezifischen Impuls. Auch die Kurve des spezifischen Impulses ist nicht so spitz zulaufend wie bei den Kohlenwasserstoffen oder den Hydrazinen. Der spezifische Impuls bleibt stattdessen in einem  $\phi$ -Bereich von etwa 1 – 3 auf einem hohen Niveau, das nicht sehr weit unter dem Maximum liegt.

### 7.5.3 *n*-Trisilan

Abbildung 62 zeigt die spezifischen Impulse und adiabaten Verbrennungstemperaturen von *n*-Trisilan mit den Oxidatoren LOX und  $N_2O_4$ . Die Bruttoformel von  $Si_3H_8$  lautet  $SiH_{2,67}$ .

Der spezifische Impuls im Vergleich zum Disilan sinkt nochmals etwas ab, während die adiabate Verbrennungstemperatur weiter steigt. Da der Wasserstoffanteil in der Bruttoformel im Vergleich zum Disilan nicht so stark abnimmt wie beim Übergang vom Mono- zum Disilan, ist der Anstieg der Verbrennungstemperatur beziehungsweise die Abnahme des spezifischen Impulses allerdings ebenfalls nicht so deutlich.

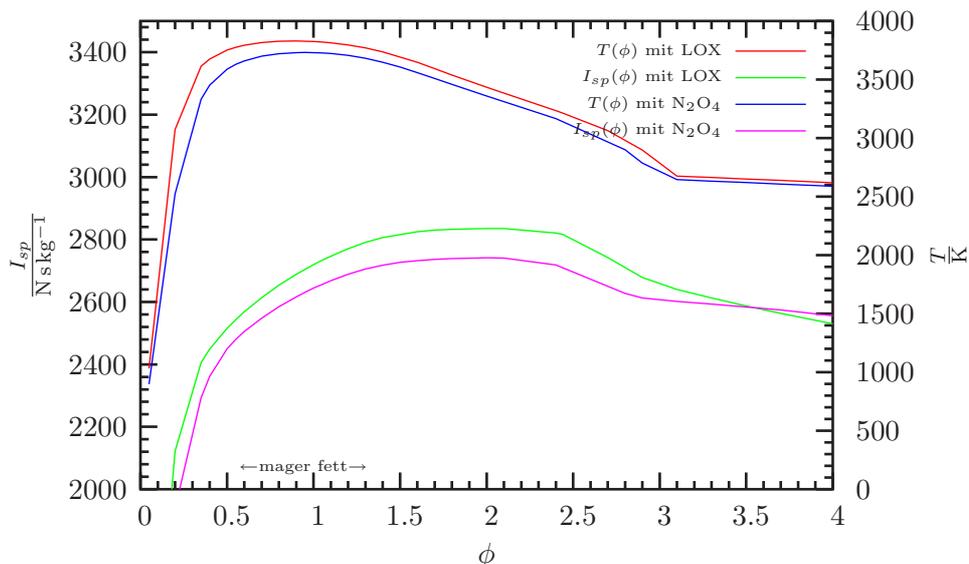


Abbildung 62:  $I_{sp}(\phi)$  und  $T(\phi)$  von *n*-Trisilan mit den Oxidatoren LOX und  $N_2O_4$

Durch Vergleich mit dem Plot der Gleichgewichtskomposition (Abbildung 40) erkennt man, dass sowohl der Knick in der Temperaturkurve als auch ein Knick in der Kurve des spezifischen Impulses etwa bei  $\phi = 3$  auf das Einsetzen der Bildung von flüssigem Silicium zurückzuführen ist.

### 7.5.4 *n*-Tetrasilan

Abbildung 63 zeigt die spezifischen Impulse und adiabaten Verbrennungstemperaturen von *n*-Tetrasilan mit den Oxidatoren LOX und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Aufgrund einer Bruttoformel von SiH<sub>2,5</sub> ergibt sich wieder eine geringe Abnahme des spezifischen Impulses und ein leichtes Ansteigen der Verbrennungstemperatur.

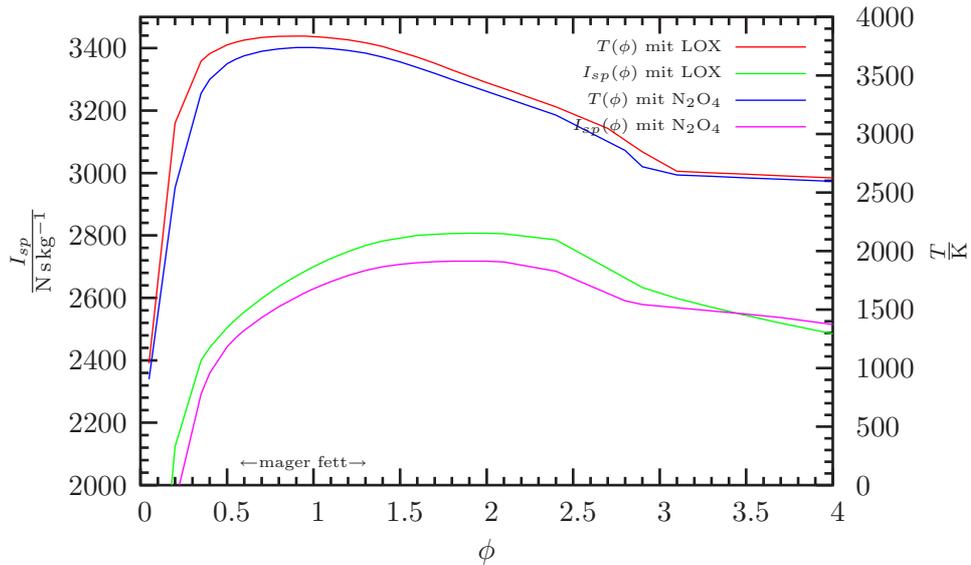


Abbildung 63:  $I_{sp}(\phi)$  und  $T(\phi)$  von *n*-Tetrasilan mit den Oxidatoren LOX und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### 7.5.5 *cyclo*-Pentasilan

Als Vertreter der zyklischen Silane wurde das *cyclo*-Pentasilan ausgewählt. Abbildung 64 zeigt die spezifischen Impulse und adiabaten Verbrennungstemperaturen von *cyclo*-Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub> mit den Oxidatoren LOX und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Der spezifische Impuls ist geringer, die Verbrennungstemperatur aber höher als die vom *n*-Pentasilan. Die ist dadurch zu erklären, dass die *cyclo*-Form Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub> zwei Wasserstoffatome weniger als die *n*-Form Si<sub>5</sub>H<sub>12</sub> enthält. Die Bruttoformel von *cyclo*-Pentasilan ist SiH<sub>2</sub>, wie bei allen *cyclo*-Silanen. Das mittlere Molekulargewicht steigt infolgedessen an.

Die Abnahme des spezifischen Impulses wird durch die hohe Standardbildungsenthalpie von 215,12 kJ mol<sup>-1</sup> allerdings etwas abgeschwächt, da sie im Vergleich zum *n*-Pentasilan etwas höher liegt.

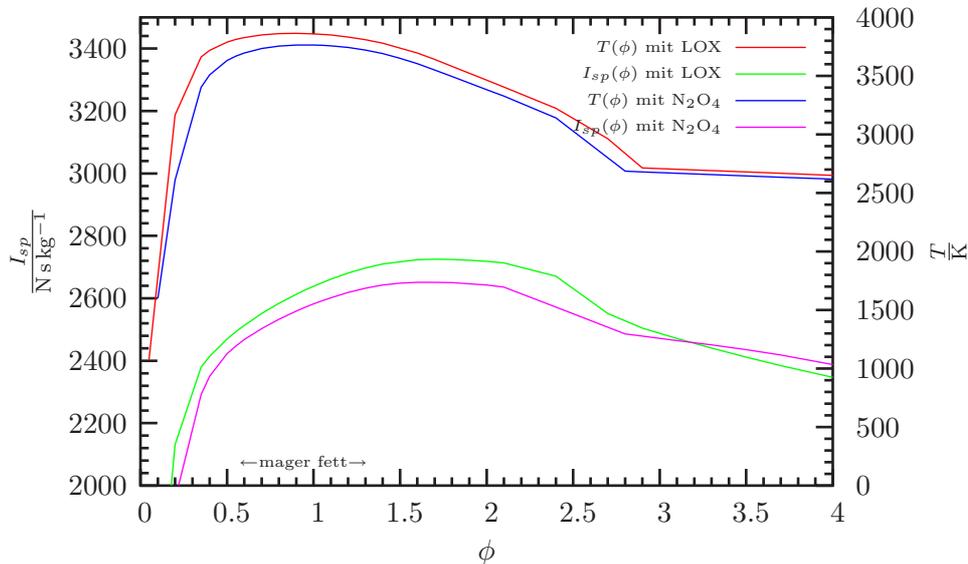


Abbildung 64:  $I_{sp}(\phi)$  von *cyclo*-Pentasilan mit den Oxidatoren LOX und  $N_2O_4$

### 7.5.6 *n*-Pentasilan

Abbildung 65 zeigt die spezifischen Impulse und adiabaten Verbrennungstemperaturen von *n*-Pentasilan mit den Oxidatoren LOX und  $N_2O_4$ .

Der Unterschied im spezifischen Impuls und in der adiabaten Verbrennungstemperatur ist im Vergleich zum *n*-Tetrasilan sehr gering, da auch der Unterschied in der Bruttoformel klein ist. Die Bruttoformel von *n*-Pentasilan lautet  $SiH_{2,4}$ .

## 7.6 Vergleich der verschiedenen Silane

Die sich ergebenden spezifischen Impulse der verschiedenen linearen Silane bis zum *n*-Pentasilan mit dem Oxidator LOX sind in Abbildung 66 gegenübergestellt.

Mit steigender Kettenlänge sinkt der maximale spezifische Impuls. Die Abnahme wird aber mit zunehmender Kettenlänge immer geringer, da der Wasserstoffanteil mit zunehmender Kettenlänge immer weniger variiert. Die Bruttoformel geht gegen  $SiH_2$ .

Die adiabaten Verbrennungstemperaturen der verschiedenen Silane mit dem Oxidator LOX zeigt Abbildung 67. Hier wurde abweichend zu den übrigen Plots die Temperatur etwas anders skaliert. So ist besser zu erkennen, dass sich die Temperaturkurven etwa am Punkt  $\phi = 2,5$  kreuzen.

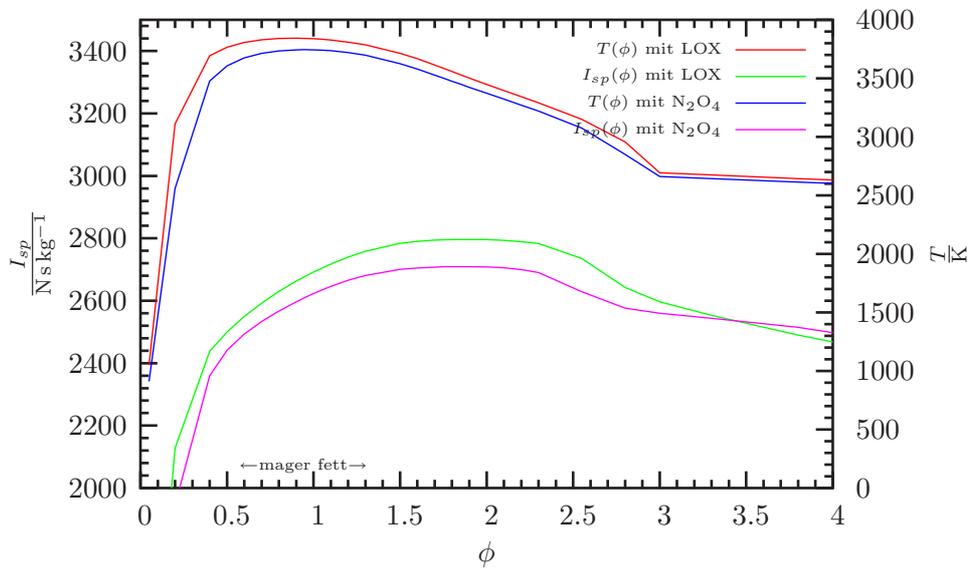


Abbildung 65:  $I_{sp}(\phi)$  von  $n$ -Pentasilan mit den Oxidatoren LOX und  $\text{N}_2\text{O}_4$

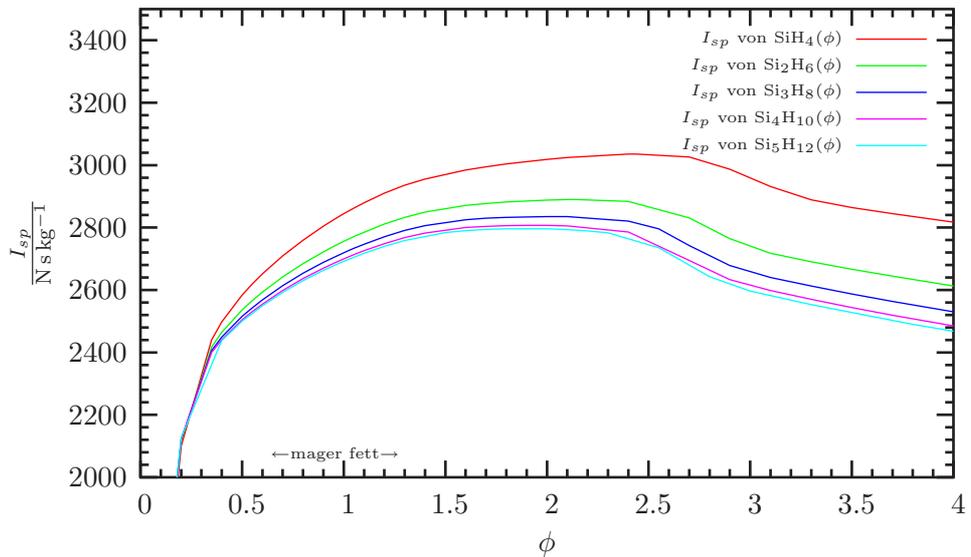


Abbildung 66:  $I_{sp}(\phi)$  von Mono- bis  $n$ -Pentasilan mit LOX

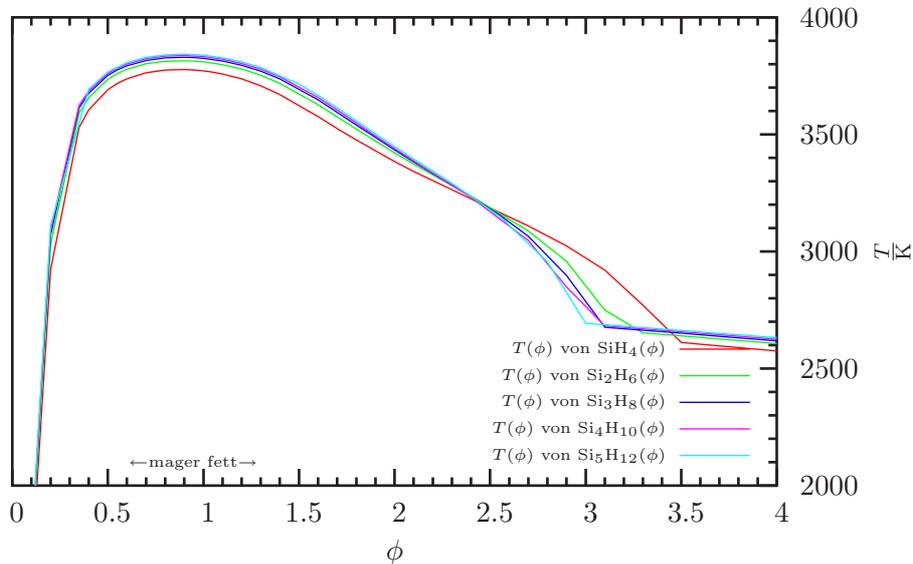


Abbildung 67:  $T(\phi)$  von Mono- bis  $n$ -Pentasilan mit LOX

## 7.7 Vergleich der verschiedenen Treibstoff/Oxidatorkombinationen

In der Tabelle 13 sind einige charakteristische Größen der verschiedenen mit CEA2 durchgerechneten Treibstoffe zusammengefasst.

Die Dichten stammen dabei aus [41] sowie für die Silane aus [4] und beziehen sich auch bei Wasserstoff, Monosilan, Disilan und Methan auf den flüssigen Zustand. Der Oxidator flüssiger Sauerstoff (LOX) hat eine Dichte von  $1,149 \text{ g cm}^{-3}$ .

Um den Einfluss der Dichte einer Treibstoff/Oxidator-Kombination auf die Leistungsfähigkeit einer Rakete zu charakterisieren, verwendet man als weitere Kenngröße den so genannten VOLUMENSPEZIFISCHEN IMPULS  $I_{Vol}$ . Diese Größe ist definiert als

$$I_{Vol} = I_{sp} \cdot \bar{\rho} \quad (7.2)$$

Da diese Größe den Einfluß der Dichte im allgemeinen als zu hoch bewertet, wurde auch die Größe

$$I_{Vol} = I_{sp} \cdot \bar{\rho}^N \quad (7.3)$$

vorgeschlagen. Dabei hängt der Exponent  $N$  von der jeweiligen Raketenkonstruktion ab, für die die Treibstoffkombination vorgesehen ist, und liegt zwischen 0,02 und 1,0 [55]. In Tabelle 13 ist der volumenspezifische Impuls jeweils für  $N = 1$  berechnet.

Treibstoff	$\frac{I_{sp}}{\text{N s kg}^{-1}}$	$\frac{T_c}{\text{K}}$	$\frac{\rho}{\text{g/cm}^3}$	$\left(\frac{o}{f}\right)_{max}$	$\frac{\bar{\rho}}{\text{g/cm}^3}$	$\frac{I_{Vol}}{\text{N s kg}^{-1}}$
LH	3824	2933	0,0709	5,25	0,3346	1280
Monosilan	3036	3209	0,68	0,81665	0,8328	2528
Disilan	2890	3350	0,686	0,83723	0,8403	2428
Trisilan	2836	3433	0,739	0,86652	0,8857	2512
Tetrasilan	2807	3493	0,795	0,89420	0,9303	2611
Pentasilan (200 K)	2796	3502	0,827	0,88336	0,9521	2662
Pentasilan (426 K)	2804	3508	0,827	0,88336	0,9521	2669
<i>cyclo-</i> Pentasilan	2725	3641	0,973	0,93797	1,0509	2863
Methan (200 K)	3059	3518	0,4211	3,0687	0,8064	2467
Methan (L)	3037	3543	0,4211	3,3244	0,8064	2449
Pentan	2993	3652	0,6213	2,7293	0,9358	2801
RP 1	2945	3676	0,773	2,6197	1,0128	2983
Hydrazin	3072	3396	1,0040	0,90778	1,0681	3281
MMH	3056	3558	0,874	1,4470	1,0976	3355
UDMH	3041	3587	0,7914	1,6383	0,9809	2983

Tabelle 13: Mit CEA2 berechnete charakteristische Größen verschiedener Treibstoffe mit dem Oxidator LOX

Die mittlere Treibstoffdichte  $\bar{\rho}$  ist definiert als

$$\bar{\rho} = \frac{\left(\frac{o}{f}\right)_{max} + 1}{\frac{\left(\frac{o}{f}\right)_{max}}{\rho_{Oxidator}} + \frac{1}{\rho_{fuel}}} \quad (7.4)$$

Dabei ist  $\left(\frac{o}{f}\right)_{max}$  das Verhältnis zwischen Oxidatormasse  $o$  und Treibstoffmasse  $f$ , für das der spezifische Impuls  $I_{sp}$  maximal ist.

Beim berechneten volumenspezifischen Impuls schneidet der flüssige Wasserstoff am schlechtesten ab. Die niederen Silane sind den entsprechenden Kohlenwasserstoffen hier überlegen. Allerdings steigt mit zunehmender Kettenlänge auch die mittlere Treibstoffdichte der Kohlenwasserstoffe an, so dass zum Beispiel für das Pentan der volumenspezifische Impuls höher ist als der des Pentasilans.

Die in Abschnitt 7.1 mitgeteilten, mit dem ICT Thermodynamic Code errechneten Ergebnisse stimmen mit den eigenen Berechnungen nur zum Teil überein. Während die spezifischen Impulse und Flammentemperaturen für UDMH und RP-1 sehr gut übereinstimmen, liegt beim Wasserstoff die vom ICT kalkulierte Flammentemperatur um mehr als 750 K höher als die mit CEA2 errechnete. Dennoch ist der mit CEA2 errechnete spezifische Impuls um fast 200 N s kg<sup>-1</sup> höher.

Da die ICT-Rechnung für das *cyclo*-Pentasilan auf einer falschen (negativen) Bildungsenthalpie basierte, ist infolgedessen auch der dort berechnete spezifische Impuls falsch. Es ist aber erstaunlich, dass dieser Wert trotzdem über dem mit CEA2 für eine positive Bildungsenthalpie berechneten spezifischen Impuls liegt. Mit einem geringer positiven oder sogar negativen Wert für die Bildungsenthalpie müsste der spezifische Impuls eigentlich deutlich geringer sein. Hypothetische Rechnungen mit CEA2 bestätigen dies. Die Abweichung in die falsche Richtung zwischen der ICT-Rechnung und der CEA2-Rechnung deutet also möglicherweise auf einen fundamentalen Unterschied zwischen den beiden Berechnungsroutinen hin.

## 7.8 Silan-Hydrazin-Konzept

Abschließend soll noch eine Überlegung vorgestellt werden, die deutlich macht, dass die besonderen Eigenschaften der Silane gänzlich neue Treibstoff/Oxidatorkombinationen möglich machen.

Im Bereich der Raketentreibstoffe ist das so genannte BORAN-HYDRAZIN-KONZEPT bekannt. Dieses Konzept beruht auf der für Chemiker zunächst überraschenden Möglichkeit der "Verbrennung" von Boranen (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>) mit Hydrazin als "Oxidator". Die Borane haben genau wie das Hydrazin ebenfalls eine positive Bildungsenthalpie, zum Beispiel hat das Pentaboran B<sub>5</sub>H<sub>9</sub> eine Standardbildungsenthalpie von  $\Delta H_{f,298}^{\circ} = +42,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Diese innere Energie wird beim Zerfall in der Brennkammer freigesetzt. Es

ergeben sich die hauptsächlichen Reaktionsprodukte  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  und das nur schwach exotherme BN. Die Reaktionstemperatur dieses Systems liegt mit etwa 2500 K außerordentlich niedrig. Allerdings ist der Wasserstoffanteil dieses Systems extrem hoch, so dass sich trotz der niedrigen Temperatur sehr hohe spezifische Impulse ( $I_{sp} > 3300 \text{ N s kg}^{-1}$ ) ergeben [55].

Dieses System ist also unter diesen Gesichtspunkten sehr interessant, scheidet aber letztlich wegen der starken Giftigkeit der Borane aus.

Da die Silane noch stärker endotherme Substanzen sind und daher noch mehr innere Energie als die Borane besitzen, bietet sich die Untersuchung eines Systems aus Silan/Hydrazin an. Das Ergebnis einer entsprechenden Rechnung zeigt Abbildung 68. Der spezifische Impuls und die adiabate Verbrennungstemperatur wurde in diesem Fall nicht über  $\phi$ , sondern über das Massenverhältnis von Hydrazin zu Monosilan aufgetragen. Diese Änderung beruht auf der internen Programmstruktur des CEA2-Programms, aufgrund der die ausschließlich positiven Oxidationszahlen des Systems (H hat die Oxidationszahl +1, N die Oxidationszahl 0 und Si +4) die Darstellung von  $\phi$  verkomplizieren [41].

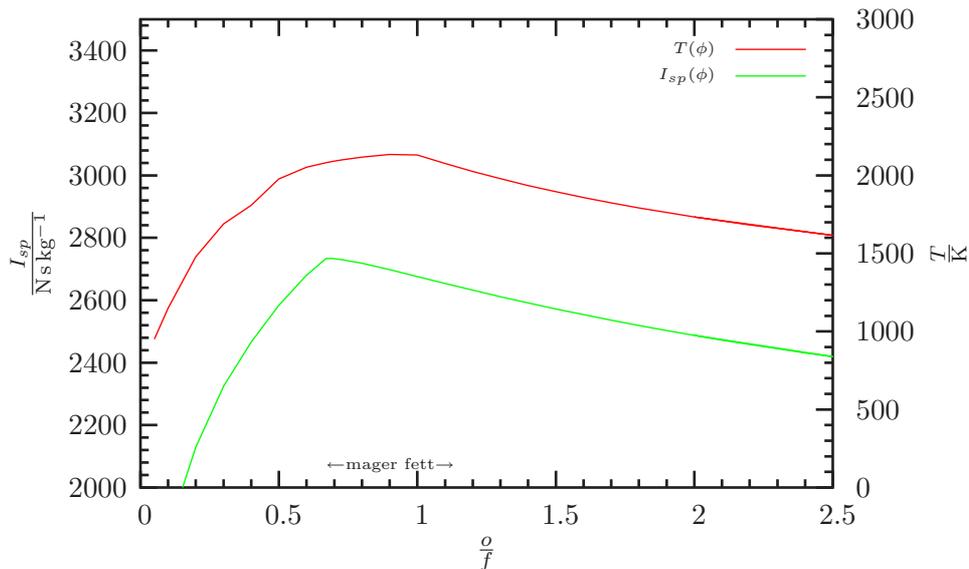


Abbildung 68:  $I_{sp}(\phi)$  des Systems Monosilan/Hydrazin

Das Resultat dieser Berechnung ist ein dem System Boran/Hydrazin ähnliches Ergebnis. Tatsächlich ist der spezifische Impuls mit einem Maximalwert von  $2734 \text{ N s kg}^{-1}$  recht hoch. Gleichzeitig ist die Verbrennungstemperatur extrem niedrig. Sie beträgt am Punkt maximalen spezifischen Impulses nur etwa 2085 K.

Diese niedrige Brennkammertemperatur stellt einen großen Vorteil dar, da die Belastung für das Brennkammermaterial und die Düse dann sehr gering ist. Darüber hinaus sind sowohl das Silan als auch das Hydrazin

lagerfähig, und das Silan ist im Gegensatz zum Boran nicht giftig.

Die Hauptverbrennungsprodukte sind vor allem Wasserstoff. Am Punkt maximalen spezifischen Impulses beträgt der Wasserstoff-Molenbruch mehr als 0,85. Daneben entsteht neben etwas Stickstoff (3 %) und flüssigem Silicium (4 %) vor allem auch kristallines Siliciumtetranitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (7 %).



## 8 Luftatmende Triebwerke

Die Luft unserer Atmosphäre enthält ca. 20,95 % Sauerstoff, 78,08 % Stickstoff, 0,94 % Argon und 0,03 % Kohlendioxid. In der Luft- und Raumfahrt wird dieser atmosphärische Sauerstoff als Oxidator in Hubschraubern, Propellerflugzeugen und Strahltriebwerken in diversen Modifikationen eingesetzt. All diesen Antriebsaggregaten ist gemein, dass sie über mechanische Vorrichtungen verfügen, die zur notwendigen Verdichtung eingesetzt werden.

Bei Fluggasturbinen zum Beispiel wird dem Triebwerk zunächst Umgebungsluft durch einen Einlauf, in dem sie bereits teilverdichtet werden kann, zugeführt. Dann erfolgt Verdichtung der Stützmasse durch einen Kompressor und Wärmezufuhr durch innere Verbrennung. Anschließend Teilentspannung der Verbrennungsgase in der Turbine reduziert ihre innere Energie. In der letzten Phase wird der Schubstrahl erzeugt [56].

Daneben gibt es aber auch atmosphärische Antriebe, die gänzlich ohne mechanische Hilfskomponenten zur Luftverdichtung auskommen. Dies sind die so genannten Staustrahltriebwerke, die von ihrem Aufbau her die einfachste Form eines Luftstrahltriebwerkes darstellen. Bei ihnen wird die Umgebungsluft bereits im Einlauf (Diffusor) durch Stoßserien stark genug verdichtet. Anschließend wird der Luft in der Brennkammer der Treibstoff zugeführt, woraufhin durch die Verbrennungsprozesse die Temperatur stark ansteigt. Die Verbrennungsprodukte gelangen dann in die Düse, werden dort entspannt, und sorgen wie beim Raketentriebwerk für Schub.

Staustrahltriebwerke funktionieren erst ab einer Fluggeschwindigkeit von etwa Mach 3, da im Einlaufdiffusor erst dann ein hinreichender Luftstaudruck aufgebaut werden kann. In der Praxis muss das Fluggerät daher zunächst durch andere zusätzliche Antriebsaggregate, wie zum Beispiel Turbostrahltriebwerke oder auch Raketentriebwerke auf die minimale Fluggeschwindigkeit gebracht werden, ab der der Staustrahltriebwerk Eigenschub liefert. Bei Turbostrahltriebwerken kann man beispielsweise ab einem bestimmten Punkt die Kompressoren leer drehen lassen (Windmilling-Betrieb) und so auf Ramjet-Betrieb umschalten. Für solche Kombinationstriebwerke gibt es eine Vielzahl verschiedener Variationsmöglichkeiten [57].

Im Gegensatz zu einer Rakete ist die Geschwindigkeit und der Impuls, mit dem der Oxidator zugeführt wird, bei einem Luftatmer nicht mehr vernachlässigbar. Der gesamte spezifische Impuls ergibt sich hier als Differenz

$$I_{sp} = I_2 - I_1 \quad (8.1)$$

Dabei ist  $I_2$  der spezifische Impuls in Flugrichtung, und  $I_1$  der spezifische Impuls gegen Flugrichtung, der durch die in die Brennkammer einströmende Luft bewirkt wird.

Bei einem Staustrahltriebwerk kann der Staudruck konstant gehalten werden, wenn sich der Einfluss der zunehmenden Geschwindigkeit und des mit

zunehmender Flughöhe abnehmenden Drucks gegenseitig kompensieren.

### 8.0.1 Ramjet

So genannte Ramjets sind die verbreitetsten Arten von Staustrahltriebwerken und decken einen Flugmachzahlbereich von 3 – 6 ab. Abbildung 69 zeigt schematisch den Aufbau eines Ramjet-Triebwerkes.

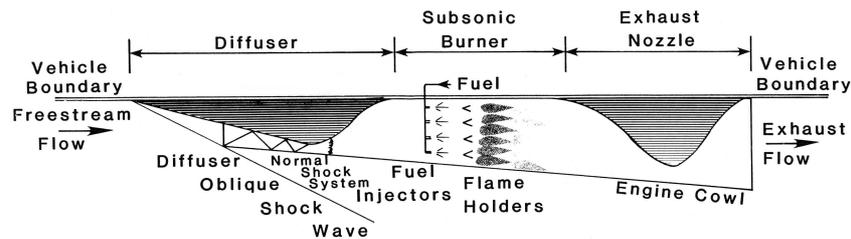


Abbildung 69: Schema eines Ramjets (axialer Schnitt)

Der erste Schritt in jedem thermodynamischen Verbrennungszyklus ist Verdichtung. Diese wird beim Ramjet durch Stöße der Luft mit dem Diffusoreinlauf des Fluggerätes erreicht. Dies geschieht üblicherweise in mehreren Schritten, zunächst durch eine oder mehrere schräge Verdichtungsstöße, die durch die Spitze des Fluggerätes oder des Diffusors erzeugt werden, und anschließend durch normale Stoßwellen in einem konvergenten Teil des Diffusors. Bei einem Ramjet wird die Luft im Diffusor auf Unterschall abgebremst. Es sinkt also die relative Geschwindigkeit der Luft und mit ihr die kinetische Energie. Das Prinzip der Energieerhaltung führt dazu, dass der Verlust an kinetischer Energie durch Zunahme an innerer Energie kompensiert wird. Diese äußert sich in höherem Druck, Temperatur und Dichte des Massenstroms. Nun wird der Treibstoff in die Unterschallbrennkammer eingespritzt und die Verbrennung initiiert. Sind Treibstoff und Oxidator unter diesen Bedingungen nicht selbstentzündlich (nicht hypergol), so ist eine externe Zündung nötig.

Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit in der Brennkammer erhöht sich die Gefahr des Flammabbrisses. Ist die Strömungsgeschwindigkeit größer als die turbulente Flammengeschwindigkeit – die etwa im Bereich von  $m/s$  liegt – wird daher zusätzlich die Verwendung von Flammhaltern nötig. Diese können auf verschiedene Arten realisiert werden und haben die Aufgabe, einen Flammabbriss zu verhindern und so sicherzustellen, dass die Verbrennung in Gang bleibt und möglichst vollständig abläuft.

### 8.0.2 Scramjet

Ab einer Geschwindigkeit von etwa Mach 6 (für Kerosin) oder Mach 7 (für Wasserstoff) ist es nicht mehr sinnvoll, die atmosphärische Luft so stark

aufzustauen, dass sie Unterschallgeschwindigkeit erreicht. Hierfür gibt es zahlreiche Argumente.

1. Bei solch hohen Geschwindigkeiten und daraus resultierenden Stautemperaturen hat man es sowohl im Einlauf als auch in der Brennkammer mit intensiven Dissoziationserscheinungen zu tun. Der Gleichgewichtszustand verschiebt sich, so dass beispielsweise ein Molekül wie  $H_2$  in zwei Wasserstoffatome dissoziiert:



Dabei geht Dissoziationsenthalpie verloren. Bei Kerosin hat man beispielsweise bei Mach 5 schon etwa 35 % Dissoziationsenthalpieverluste, bei Mach 6 nehmen diese überhand. Für Wasserstoff liegt diese Grenze etwas weiter oben etwa bei Mach 7, da hier die Dissoziation etwas später einsetzt als bei Kerosin. Hierbei ist bemerkenswert, dass höhere Brennkammerdrücke Dissoziationserscheinungen zwar eigentlich vermindern, andererseits aber auch wieder eine höhere Temperatur zur Folge haben. Grundsätzlich ist zu sagen, dass bei höheren Temperaturen kleinere Moleküle tendenziell immer bevorzugt gebildet werden.

2. Durch die Verdichtungsstöße geht immer auch Totaldruck verloren (pressure drop), während die Entropie anwächst. Bei einem Vielstoßdiffusor bei Mach 7 kann der Verlust schon 70 % betragen.
3. Die Struktur der Brennkammer kann ab einem bestimmten Punkt den enormen Staudrücken nicht mehr standhalten.
4. Die Wärmeübertragung auf die Wände des Diffusors, der Brennkammer und der Düse wird immer größer.

Man schafft also Abhilfe, indem man die Luft nicht so stark aufstaut, sondern sie mit Überschall die Brennkammer durchströmen lässt. Abbildung 70 zeigt schematisch ein solches Staustahltriebwerk mit Überschallverbrennung (Scramjet, Supersonic Combustion Ramjet).

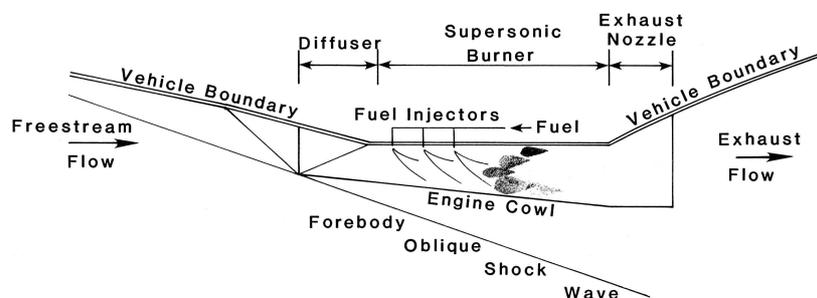


Abbildung 70: Schema eines Scramjets (axialer Schnitt)

Nach den Machschen Stoßwellen, die von der Spitze des Fluggerätes ausgehen, verzichtet man beim Scramjet ab einer bestimmten Flugmachzahl auf weitere Verdichtung durch Erzeugung weiterer Stoßwellen im Diffusor. Der in die Brennkammer eingespritzte Treibstoff muss also in eine Überschallströmung eindringen, sich mit ihr vermischen und zusätzlich auch noch Zeit zum möglichst vollständigen Abreagieren haben. Hier ist zu beachten, dass die Schallgeschwindigkeit und als Folge davon die Machzahl in der Brennkammer eine andere ist als die von reiner Luft. Bei Staustrahltriebwerken ist die Schallgeschwindigkeit des Brenngases sogar sehr verschieden von der von normaler Luft. Es gilt Gleichung (6.23). Zusammen mit der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase (5.2) und dem spezifischen Volumen  $v$  ergibt sich

$$c = \sqrt{\kappa RT} = \sqrt{\kappa \frac{pv}{\mathfrak{M}}} \mathcal{X} = \sqrt{\kappa \frac{pv}{\mathfrak{M}}} \quad (8.3)$$

Dabei steht also die mittlere molekulare Masse der Brenngase  $\mathfrak{M}$  im Nenner unter der Wurzel.

Bei einem Scramjet sind die Materialbelastungen in der Brennkammer am größten, und zwar vor allem aufgrund der hohen inneren Energie des einströmenden Gases und seiner durch die Kompression extrem hohen Gasdichte als der Verbrennung selbst wegen.

Die Düse benötigt keinen konvergenten Teil und kommt mit dem divergenten Teil aus, da der Massenstrom auch während der Brennkammer Überschallgeschwindigkeit hat. Ein Ramjet dagegen hat wie eine Rakete auch meist eine Laval-Düse, also hinter der Brennkammer zunächst einen konvergenten Düsenabschnitt. Für ein kombiniertes Ramjet/Scramjet-Triebwerk ist es daher sinnvoll, beim Übergang von unterschall- zu überschalldurchströmter Brennkammer diesen konvergenten Teil der Düse mechanisch einzufahren. Sonst entstehen auch hier Verdichtungsstöße, durch die nutzbare Energie verloren geht. Unter diesen Gesichtspunkten ähnelt ein Diffusor dem konvergenten Teil einer Düse.

An den Diffusor eines Staustrahlantriebs werden aufgrund der hohen Belastungen hohe Anforderungen gestellt. Es kommen dabei Werkstoffe mit besonders hohem Schmelzpunkt wie zum Beispiel Titan zum Einsatz, da beispielsweise Aluminium schon ab einer Fluggeschwindigkeit von Mach 4 schmilzt. Man kann zur Anpassung an verschiedene Fluggeschwindigkeiten den Stoßwinkel und damit die Anzahl der Stöße im Diffusor und infolge davon die Höhe der Kompression durch hydraulisch veränderbare Rampensysteme während des Fluges variieren. Besonders geeignet sind hierzu aus technischen Gesichtspunkten rechteckige Einläufe.

### 8.0.3 Flammenabriss

Flammenabriss (flame-outs) in Ramjets, aber vor allem in Scramjets sind äußerst schwerwiegende Probleme der Staustrahltechnologie. Dabei berei-

ten vor allem die Kerosine Probleme. Bei langsamen Fluggeschwindigkeiten kommt es hier aufgrund von Druckschwankungen zu flame-outs. Man versucht dieses durch diverse Zündhilfen zu kompensieren.

Beim Wasserstoff ist das Problem des Flammenabrisses nicht so groß wie bei Treibstoffen auf Kohlenwasserstoffbasis. Dies liegt vor allem daran, dass der Wasserstoff aufgrund seines geringen Molekulargewichts eine bessere Diffusionsfähigkeit besitzt und sich daher besser mit der einströmenden Luft vermischt als Kohlenwasserstoffe.

Chemisches Gleichgewicht kann in einer Überschallbrennkammer grundsätzlich nur dann erreicht werden, wenn die Zeitspanne, in der sich die durchströmenden Moleküle in der Brennkammer aufhalten, größer ist als die charakteristische Zeitkonstante für das Erreichen eines Gleichgewichtszustands. Diese Zeitkonstante beträgt zwar selbst für Luft in der oberen Stratosphäre weniger als  $10^{-2}$  s, man kommt aber dieser Grenze schnell recht nahe. Bei einer Fluggeschwindigkeit von  $1000 \text{ m s}^{-1}$  und einer Brennkammerlänge von 10 m hat das durchströmende Gas zum Beispiel nur eine Verweilzeit von

$$\frac{10 \text{ m}}{1000 \text{ m s}^{-1}} = 10^{-2} \text{ s} = 10 \text{ ms} \quad (8.4)$$

Je höher die Strömungsgeschwindigkeit, desto höher ist das Risiko eines Flammenabrisses.

Experimente in einem Stoßrohr haben gezeigt, dass Beimischungen von Monosilan sowohl zu Wasserstoff als auch zu dem Kohlenwasserstoff Methan die Fähigkeit der Gemische zur Selbstentzündung an Luft beträchtlich erhöhen können. Beispielsweise wird die Selbstzündzeit (auto ignition time) eines Methan/Luft-Gemisches durch Zugabe von 10 oder 20 % Monosilan um mehr als eine Größenordnung verringert [58]. Bei 1250 K wurde die Selbstzündzeit eines Gemisches aus Methan und 20 % Monosilan gegenüber reinem Methan um den Faktor 33 verringert, bei einer Beimischung von 10 % Monosilan noch um den Faktor 2,3.

Daraus resultierte die Vermutung, dass solche Beimischungen von Silan zu Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff in Scramjet-Brennkammern sowohl zu effizienterer Verbrennung als auch zu Verringerung des Flammabriss-Risikos führen könnten.

Es wurden daher unter anderem von den Organisationen NASA, AIAA und JANAF verschiedene Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse diese Vermutung bestätigten. Während Methan ohne Zugabe von Silan nicht einmal bei der maximalen Versuchstemperatur von 2166 K zur Zündung mit Luft bereit war, zündete eine 20 % Silan/Methan-Mischung bereits bei 916 K.

Ähnliches gilt für Wasserstoff: während dieser bei 1294 K den Punkt der Selbstentzündung mit Luft erreicht, zündet eine 20 %ige Silan/Wasserstoff-Mischung schon bei 750 K. Das Entspannungsverhältnis der Überschall-Brennkammer betrug in allen Fällen 3,44 bar [58].

Die Zugabe von Monosilan setzt aber nicht nur den Punkt der Selbstentzündung selber herab, sondern verbessert auch die Effizienz der Verbrennung insgesamt. So bewirkt die Zugabe von Silan auch bei einer Durchströmungsgeschwindigkeit von Mach 7, Temperaturen weit über der Selbstentzündungstemperatur von Wasserstoff, geringen Drücken und kurzen Verweilzeiten in der Brennkammer eine Erhöhung der Verbrennungseffizienz [59].

Monosilan ist bei Normaltemperatur gasförmig, müsste also bei einem Einsatz in einem Flugkörper mit Scramjet-Antrieb entweder gasförmig mitgeführt werden oder ebenfalls gekühlt werden, was den Aufwand sehr erhöht. Zudem ist Monosilan an Luft selbstentzündlich und macht das Arbeiten mit ihm unangenehm. Diese nachteiligen Eigenschaften des Monosilans werden in [59] explizit genannt. Es fehlt dort aber jeder Hinweis auf höhere, flüssige oder nicht mehr selbstentzündliche Silane, es besteht also Grund zur Annahme, dass den Amerikanern die Entdeckung der nichtselbstentzündlichen höheren Silane in Köln einige Jahre vorher unbekannt war.

Konsequent wäre daher eine Untersuchung der Auswirkungen der Beimischung von höheren, flüssigen Silanen zu Wasserstoff. Der Vorteil einer solchen Mischung wäre bessere Handhabbarkeit des Silans, es bleibt allerdings fraglich, ob höhere Silane die Verbrennung von Wasserstoff genauso verbessern können wie niedrige. Die positive Bildungsenthalpie und die Fähigkeit zur vollständigen Zersetzung bei hohen Temperaturen ist allerdings in dieser Hinsicht positiv zu werten.

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

In einer ausgedehnten Literaturrecherche wurde verfügbares Datenmaterial über Siliciumwasserstoffe zusammengetragen. Silane zeichnen sich durch hohe spezifische Dichten aus. Ihr flüssiges Temperaturintervall ist gegenüber den Alkanen zu höheren Temperaturen verschoben und tendenziell etwas breiter.

Es wurde ermittelt, dass experimentelle Untersuchungen der Bildungsenthalpie von Silanen nicht einfach durch Verbrennung mit Sauerstoff in herkömmlichen Kalorimeterversuchen durchgeführt werden können, da hierbei das entstehende Siliciumdioxid elementares Silicium zu einem Bruchteil mit einem Schutzfilm umgibt und so vor weiterer Oxidation schützt. Das so eingeschlossene Silicium kann trotz Sauerstoffüberschuss und hohem Druck nicht am Oxidationsprozess teilnehmen und verfälscht die berechneten Werte für die Bildungsenthalpie daher ins Negative. In diesem Zusammenhang wurde ein 1999 am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie gemessener experimenteller Wert für das *cyclo*-Pentasilan verworfen.

Während die Alkane negative Bildungsenthalpien haben, also exotherme Substanzen sind, sind Silane endotherme Stoffe mit positiven Bildungsenthalpien. In ihnen ist also in dieser Art und Weise Energie gespeichert, während bei den Alkanen umgekehrt Energie durch die Bildung freigesetzt wird. Dennoch sind die Silane quasistabile Substanzen. Mono- und Disilan sind bei Raumtemperatur gasförmig, ab dem Trisilan liegen Silane in flüssigem Zustand vor. Bei Normalbedingungen sind die Silane bis zum *n*-Hexasilan an Luft selbstentzündlich, ab einer Kettenlänge von  $n = 7$  (Heptasilan) entzünden sie sich an Luft nicht mehr spontan. Diese wichtige Eigenschaft der Silane wurde bislang in der chemischen Standardliteratur kaum zur Notiz genommen.

Unter Benutzung des Programms THERMO wurden anhand spektroskopischer Daten (Schwingungs-Rotations-Niveaus) mit Hilfe der theoretischen Thermodynamik für die Silane bis zu den Pentasilanen temperaturabhängige diskrete Werte für die thermodynamischen Größen spezifische Wärmekapazität  $c_p^\circ$  und seine beiden Integrale, die Enthalpie  $H^\circ$  und die Entropie  $S^\circ$  berechnet. Die Rechenroutine des Programms beruht auf *ab initio*-Rechnungen, die nur auf eine geringe empirische Korrektur durch die experimentell vorhandenen, gesicherten Werte für die Bildungsenthalpien bis zum *n*-Trisilan angewiesen waren. Die Ergebnisse stehen zudem im Einklang mit früheren *ab initio*-Rechnungen und sind diesen was die Genauigkeit betrifft methodisch überlegen.

Mit Hilfe des NASA-Programms PAC99 wurden aus diesen mit THERMO berechneten thermodynamischen Daten über ein Simultaneous Least Squares Fit-Verfahren Polynome der Temperatur für  $c_p^\circ$ ,  $H^\circ$  und  $S^\circ$  erstellt. Diese wurden in die thermodynamischen Datenbasen zweier Computerprogramme zur Berechnung des chemischen Gleichgewichts implementiert. Die-

se beiden Standard-Programme sind CHEMKIN (Sandia National Laboratories) und CEA2 (NASA), deren Datenbasen ein etwas unterschiedliches Format haben. Beide Gleichgewichtsroutinen basieren auf dem Prinzip der Minimierung der freien Energie. Während das CHEMKIN-Programm in seiner Datenbasis aus früheren theoretischen Rechnungen bereits Daten für Mono-, Di- und Trisilan enthielt, beinhaltet die Datenbasis des CEA2-Programms werkseitig lediglich das Monosilan.

Die neu erstellten Datensätze für die Silane bis zum Trisilan wurden mit den bereits in den Datenbasen vorhandenen Elementen durch Plots verglichen und deren Äquivalenz festgestellt. Daher konnte davon ausgegangen werden, dass auch die zusätzlichen, mit Hilfe von THERMO und PAC99 neu erstellten Datensätze für die übrigen Silane bis zu den Pentasilanen realistisch sind. Es standen nun sowohl für CHEMKIN als auch für CEA2 Einträge in die Datenbasis für 12 verschiedene Silane bis zum  $n$ -Pentasilan zur Verfügung.

Mit diesen wurden nun für den Oxidator Sauerstoff mit beiden Programmen Gleichgewichtsberechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse sich wie erwartet wechselseitig bestätigten. Die Rechnungen wurden meist unter der Annahme eines Brennkammerdrucks von 70 bar durchgeführt.

Die Berechnungen der Gleichgewichtszustände zeigen, dass bei der Verbrennung mit Sauerstoff unter den Bedingungen hohen Drucks und der sich einstellenden hohen Temperaturen eine große Ähnlichkeit zu den Alkanen vorhanden ist.

Bei Brennstoffüberschuss bildet sich bei den angegebenen Drücken sowohl bei den Alkanen als auch bei den Silanen neben  $H_2O$  vor allem Monoxid, also  $SiO$  beziehungsweise  $CO$ . Während bei den Alkanen allerdings im brennstoffarmen Bereich mehr Kohlendioxid als -monoxid gebildet wird, fällt bei den Silanen die Bildung von  $SiO_2$  vergleichsweise gering aus. Zudem tritt hier zu Lasten des gasförmigen  $SiO_2$  auch kondensiertes, flüssiges  $SiO_2$  auf.

Flüssiges  $SiO_2$  und auch flüssiges elementares  $Si$  bildet sich auch bei weit im Fetten wieder fallenden Temperaturen. Das elementare, flüssige Silicium und parallel dazu elementarer Wasserstoff entstehen hier aufgrund der vollständigen  $n$ Zersetzung des endothermen Brennstoffs in seine Elemente. Demgegenüber bleibt bei den Alkanen hier unzersetzter exothermer Brennstoff übrig. Die Möglichkeit der Bildung kondensierter Produkte fehlt bei den Alkanen völlig.

Während bei den Alkanen die Temperaturkurve in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis  $\phi$  zwischen Oxidator und Brennstoff ein ausgeprägtes Maximum besitzt, ist sie bei den Silanen in charakteristischer Weise in die Breite gezogen.

Mit den Ergebnissen für die Gleichgewichtskompositionen und Verbrennungstemperaturen für das System Silan/Sauerstoff wurden nun mit dem NASA-Programm CEA2 Leistungsvergleiche mit verschiedenen anderen Ra-

ketentreibstoffen durchgeführt. Wichtige Kenngrößen sind dabei unter anderem die Verbrennungstemperatur in der Rrennkammer, der spezifische Impuls sowie der volumenspezifische Impuls, bei dem die Dichte des Treibstoffs und damit die Größe und das Gewicht des benötigten Tanks und Fördersystems eingeht.

Es wurden zunächst verschiedene Treibstoffe wie Wasserstoff, die Hydrazine und verschiedene Kohlenwasserstoffe durchgerechnet. Dabei wurden die Rechnungen vornehmlich mit Sauerstoff, aber auch mit dem bekannten Raketentreibstoff-Oxidator Distickstofftetroxid durchgeführt. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit Literaturwerten.

Aus der Theorie ergibt sich, dass das mittlere Molekulargewicht der Feuergase bei der Berechnung des spezifischen Impulses im Nenner eingeht. Da alle verwendeten Treibstoffe mehr oder weniger wasserstoffhaltig sind, befindet sich daher das Maximum des spezifischen Impulses immer mehr oder weniger weit im Brennstoffreichen. Diese Tendenz ist bei den Silanen sehr stark ausgeprägt. Dabei ist die Kurve des spezifischen Impulses ähnlich wie die der Verbrennungstemperatur charakteristisch in die Breite gezogen.

Die Hauptverbrennungsprodukte im Bereich des maximalen spezifischen Impulses sind Wasserstoff, Siliciummonoxid, Wasser und weniger als 4% flüssiges Siliciumdioxid. Es wurde daher im Einklang mit der Literatur angenommen, dass die Phase des kondensierten Siliciumdioxids einen zu vernachlässigenden Einfluss auf die Expansion der Verbrennungsgase hat.

Die berechneten Verbrennungstemperaturen und auch die spezifischen Impulse der Silane liegen etwas unter denen der Alkane mit entsprechender Kettenlänge. Diese beiden Größen sind damit für die Alkane und Silane unerwartet ähnlich, obwohl das Molekulargewicht von Silicium mehr als doppelt so groß ist wie das von Kohlenstoff und deswegen auch das wichtige Verbrennungsprodukt Siliciummonoxid ein deutlich höheres Molekulargewicht als Kohlenmonoxid hat. Daher wäre eigentlich aufgrund der parallelen Gleichgewichtskompositionen ein wesentlich höherer spezifischer Impuls der Alkane zu erwarten gewesen.

Dieser Nachteil des hohen Molekulargewichts der Feuergase wird jedoch offenbar durch die hohen positiven Bildungsenthalpien der Silane im Vergleich zu den negativen Bildungsenthalpien der Alkane nahezu wieder ausgeglichen. In Silanen ist über ihre endotherme Bildungsenthalpie Energie gespeichert und wird bei Zersetzung freigesetzt, während zur Zersetzung der exothermen Alkane erst Energie aufgebracht werden muss. In dieser Hinsicht der positiven Bildungsenthalpie ähneln die Silane den Boranen und auch den Hydrazinen.

Berücksichtigt man die Dichte der Treibstoffe über den volumenspezifischen Impuls, schneidet der Wasserstoff am schlechtesten ab. Die Silane niedriger Kettenlänge sind hier den niederkettigen Alkanen aufgrund ihrer höheren spezifischen Dichte überlegen. Mit zunehmender Kettenlänge verschwindet dieser Vorteil jedoch früher oder später wieder, je nachdem welche

Berechnungsgrundlage man für den volumenspezifischen Impuls wählt.

Die Hydrazine sind in Bezug auf den spezifischen Impuls nach dem Wasserstoff führend, haben aber den großen Nachteil extremer Toxizität und sind karzinogen.

Der größte Vorteil der Silane ist neben ihrer hohen Dichte die extrem hohe Bildungsenthalpie. Sie ist neben ihrer Funktion als Energielieferant für den Verbrennungsprozess auch ein Grund dafür, dass beispielsweise das Monosilan an Luft hypergol ist, und zwar mit einer extrem kurzen Zündverzugszeit. Diese Zeitdauer bis zur Selbstentzündung bei Kontakt mit einem Oxidator soll generell für einen Raketentreibstoff möglichst kurz sein, da sich dann keine größeren Treibstoffmengen mit dem Oxidator vermischen können und es so nicht zu Detonationen kommen kann.

Die geringe Zündverzugszeit ist auch ein Grund für die vielversprechenden Forschungsergebnisse von NASA, AIAA und JANAF, nach denen durch Zugabe von Monosilan die Verbrennung von Wasserstoff oder Methan in Scramjets fundamental verbessert werden konnte.

Insgesamt kommen die Silane nach dieser Untersuchung in vielen Bereichen als alternative Raketentreibstoffe in Betracht. Von grundlegender Bedeutung ist in diesem Zusammenhang auch die Entwicklung neuer Herstellungsmethoden für (höhere) Silane. Dies ist eine Frage der technologischen Beherrschbarkeit.

Nächste wichtige Schritte sind die Verbrennung mit dem Oxidator Luft und anderen Oxidatoren. Bei der Verbrennung mit Luft beispielsweise in Ramjets und Scramjets sind andere Gleichgewichtskompositionen und Verbrennungsprodukte als mit dem Oxidator Sauerstoff zu erwarten, wobei sich die Verbrennung dort auch unter ganz anderen Bedingungen von Druck und Temperatur abspielt. Wie bei dem in dieser Arbeit am Rande betrachteten Silan-Hydrazin-Konzept könnten auch bei der Verbrennung mit Luft Nitride wie das Siliciumnitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$  entstehen.

Auch die Verbrennung bei niedrigen Temperaturen und Drücken bedarf eingehender Untersuchung. Dabei muss auch den stark unterschiedlichen Literaturwerten für die Schmelzpunkte und den Siedepunkt von Siliciumdioxid nachgegangen werden.

Systematische, experimentelle Arbeiten zur Hypergolität von Silanen mit verschiedenen Oxidatoren sind notwendig. Darüber hinaus sollten Silane, insbesondere höhere, flüssige Silane als nichttoxische Additive zu bisherigen Treibstoffen untersucht werden. Hier könnten sie im Sinne der Erkenntnisse von NASA etc. entscheidenden Beitrag zur Verbesserung der Verbrennungseffizienz leisten.

# A Graphen, Polynome und Programmdaten

## A.1 Monosilan

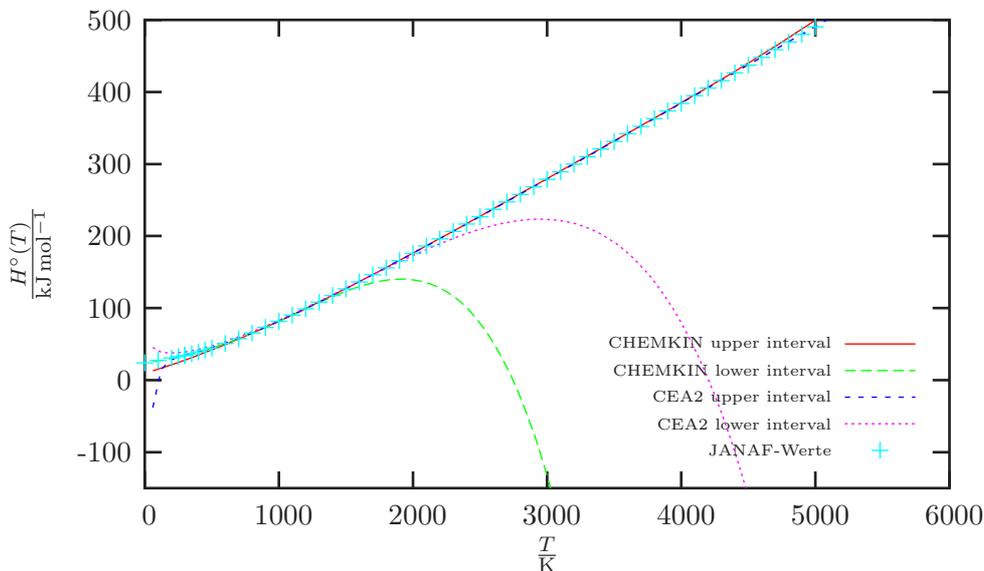


Abbildung 71: Absolute Enthalpie  $H^\circ(T)$  von  $\text{SiH}_4$

### CEA2 original database:

```
SiH4          Silane. Gurvich,1991 pt1 p263 pt 2 p237.
2 tpis91 SI  1.00H  4.00  0.00  0.00  0.00 0  32.1172600  34700.000
 200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 10535.001
7.872993290D+04-5.526087050D+02 2.498944303D+00 1.442118274D-02-8.467107310D-06
2.726164641D-09-5.436754370D-13 6.269669060D+03 4.965461830D+00
1000.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 10535.001
1.290378740D+06-7.813399780D+03 1.828851664D+01-1.975620946D-03 4.156502150D-07
-4.596745610D-11 2.072777131D-15 4.766887950D+04-9.801697460D+01
```

### CHEMKIN original database:

```
SIH4          121386SI 1H 4          G 0300.00 4000.00 1000.00 1
0.06893873E+02 0.04030500E-01-0.04183314E-05-0.02291394E-08 0.04384766E-12 2
0.11070374E+04-0.01749116E+03 0.02475166E+02 0.09003721E-01 0.02185394E-04 3
-0.02681423E-07-0.06621080E-11 0.02925488E+05 0.07751014E+02 4
```

### CEA2 compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```
SiH4          THERMO-Prg http://bthec11.kfunigraz.ac.at/~katzer/
2 09/03 SI  1.00H  4.00  0.00  0.00  0.00 0  32.1172600  34050.000
 200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
7.531579410D+04-5.122236460D+02 2.272210069D+00 1.522312135D-02-9.659676820D-06
3.593516420D-09-7.993959050D-13 0.000000000D+00 5.990843710D+03 6.231077780D+00
1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
1.241693243D+06-7.675086490D+03 1.820678346D+01-1.946513969D-03 4.090682970D-07
-4.510093850D-11 2.023660916D-15 0.000000000D+00 4.667989110D+04-9.727294950D+01
```

### THERMO PAC99 OLD:

```
SIH4          aus THERMO, hier mit 5 koeff. für cp
2 09/03 S  4.00  0.00  0.00  0.00  0.00 0  128.2600000  34050.000
 200.000 1000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
```

3.156233729D+00 1.128557901D-03 2.878498320D-05-3.765017810D-08 1.478534752D-11  
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 2.917168407D+03 5.315780280D+00  
1000.000 6000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000  
5.014179000D+00 7.589207940D-03-2.840797112D-06 4.710779780D-10-2.872355731D-14  
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 1.803325082D+03-7.169778450D+00

CHEMKIN compatible code. Source: THERMO & PAC99.

SIH4_PAC99	0903SI	1H	4	G	0200.00	6000.00	1000.00	1
5.01417900E+00	7.58920794E-03	-2.84079711E-06	4.71077978E-10	-2.87235573E-14				2
1.80332508E+03	-7.16977845E+00	3.15623372E+00	1.12855790E-03	2.87849832E-05				3
-3.76501781E-08	1.47853475E-11	2.91716841E+03	5.31578028E+00					4

## A.2 Disilan

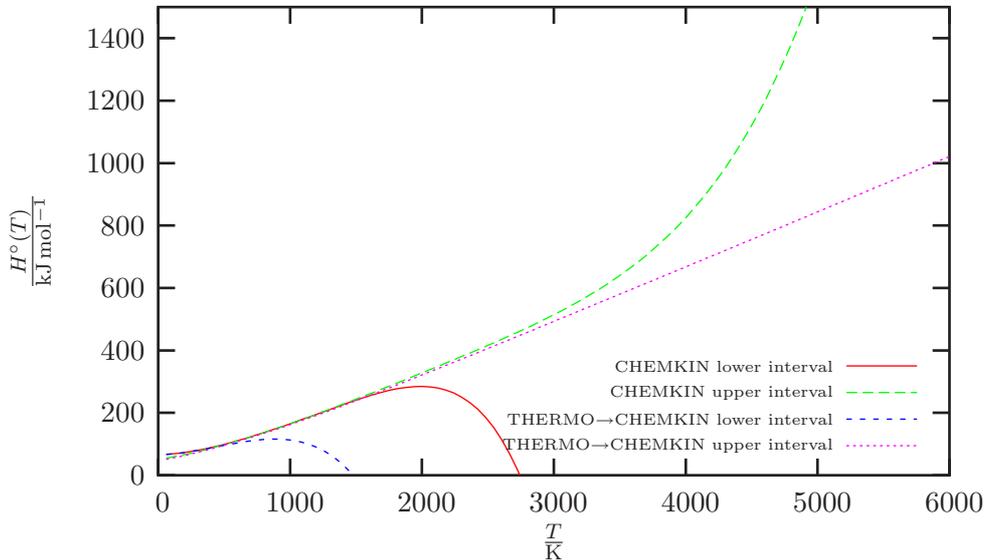


Abbildung 72: Absolute Enthalpie  $H^\circ(T)$  von  $\text{Si}_2\text{H}_6$

CHEMKIN original database:

```

SI2H6          90589SI  2H  6          G  0300.00  2000.00  1000.00    1
0.08882090E+02 0.11513955E-01-0.12162159E-05-0.01905085E-07 0.05542379E-11    2
0.05967241E+05-0.02265611E+03 0.05301921E+01 0.04184055E+00-0.04685249E-03    3
0.03179525E-06-0.09484526E-10 0.07950597E+05 0.01880453E+03                    4
    
```

CEA2 compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```

SI2H6          THERMO-Prg http://bthec11.kfunigraz.ac.at/~katzner/
2 09/03 SI  2.00H  6.00  0.00  0.00  0.00  0.00  0  62.2186400  79760.000
200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
2.172202972D+05-2.891404889D+03 1.638102549D+01-3.388306000D-03 1.913618884D-05
-1.683751029D-08 4.737932400D-12 0.000000000D+00 2.192405516D+04-6.834691290D+01
1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
1.751945979D+06-1.118969961D+04 2.910661480D+01-2.851442481D-03 6.013008020D-07
-6.657611380D-11 3.002475732D-15 0.000000000D+00 7.071989740D+04-1.594590999D+02
    
```

THERMO PAC99 OLD:

```

SI2H6          THERMO-Prg http://bthec11.kfunigraz.ac.at/~katzner/
2 09/03 SI  2.00H  6.00  0.00  0.00  0.00  0.00  0  62.2186400  79760.000
200.000 1000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
1.752591361D+00 3.262335690D-02-2.662678245D-05 1.186025140D-08-2.250776578D-12
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 7.833197810D+03 1.453343448D+01
1000.000 6000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
9.621831260D+00 1.132018735D-02-4.245193900D-06 7.048281040D-10-4.301218840D-14
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 5.502316120D+03-2.654644032D+01
    
```

CHEMKIN compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```

SI2H6_PAC99    0903SI  2H  6          G  0300.00  2000.00  1000.00    1
9.62183126E+00 1.13201874E-02-4.24519390E-06 7.04828104E-10-4.30121884E-14    2
5.50231612E+03-2.65464403E+01 1.75259136E+00 3.26233569E-02-2.66267825E-05    3
1.18602514E-08-2.25077658E-12 7.83319781E+03 1.45334345E+01                    4
    
```

### A.3 Trisilan

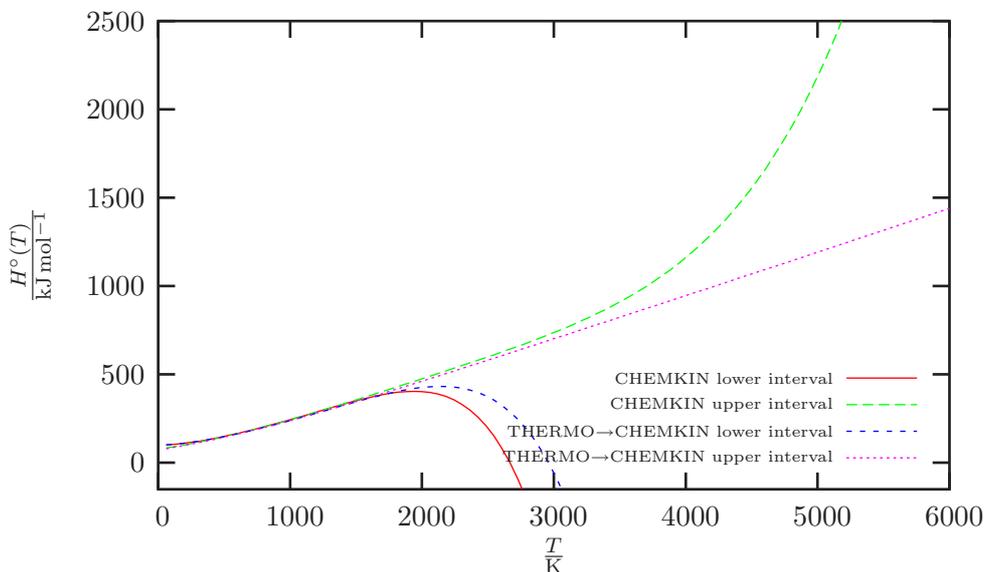


Abbildung 73: Absolute Enthalpie  $H^\circ(T)$  von  $\text{Si}_3\text{H}_8$

CHEMKIN original database:

```

SI3H8      90589SI  3H  8      G  0300.00  2000.00  1000.00    1
0.13422770E+02 0.15636323E-01-0.01936565E-04-0.02388329E-07 0.07120030E-11    2
0.09165887E+05-0.04163000E+03 0.06319791E+01 0.06412995E+00-0.07772444E-03    3
0.05486969E-06-0.16460971E-10 0.12092580E+05 0.02133318E+03    4
    
```

CEA2 compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```

SI3H8      acyclic configuration      THERMO
2 09/03 SI  3.00H  8.00  0.00  0.00  0.00  0  92.3200200  120950.000
200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
3.397402480D+05-4.719618140D+03 2.723494148D+01-1.388453718D-02 3.750100470D-05
-3.051749803D-08 8.536656720D-12 0.000000000D+00 3.479881940D+04-1.242741478D+02
1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
2.339693697D+06-1.491227226D+04 4.015259240D+01-3.806960930D-03 8.023970350D-07
-8.875857260D-11 3.998407940D-15 0.000000000D+00 9.558291020D+04-2.224368175D+02
    
```

THERMO PAC99 OLD:

```

SI3H8      acyclic configuration      THERMO
2 09/03 SI  3.00H  8.00  0.00  0.00  0.00  0  92.3200200  120950.000
200.000 1000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
1.958078582D+00 5.313840660D-02-5.593582330D-05 3.497369890D-08-9.642578610D-12
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 1.203084898D+04 1.728935732D+01
1000.000 6000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
1.418735427D+01 1.507920695D-02-5.656846230D-06 9.394018660D-10-5.733467930D-14
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 8.663039570D+03-4.531932060D+01
    
```

CHEMKIN compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```

SI3H8_PAC99 0903SI  3H  8      G  0200.00  6000.00  1000.00    1
1.41873543E+01 1.50792070E-02-5.65684623E-06 9.39401866E-10-5.73346793E-14    2
8.66303957E+03-4.53193206E+01 1.95807858E+00 5.31384066E-02-5.59358233E-05    3
9.39401866E-10-5.73346793E-14 8.66303957E+03-4.53193206E+01    4
    
```

## A.4 *cyclo*-Trisilan

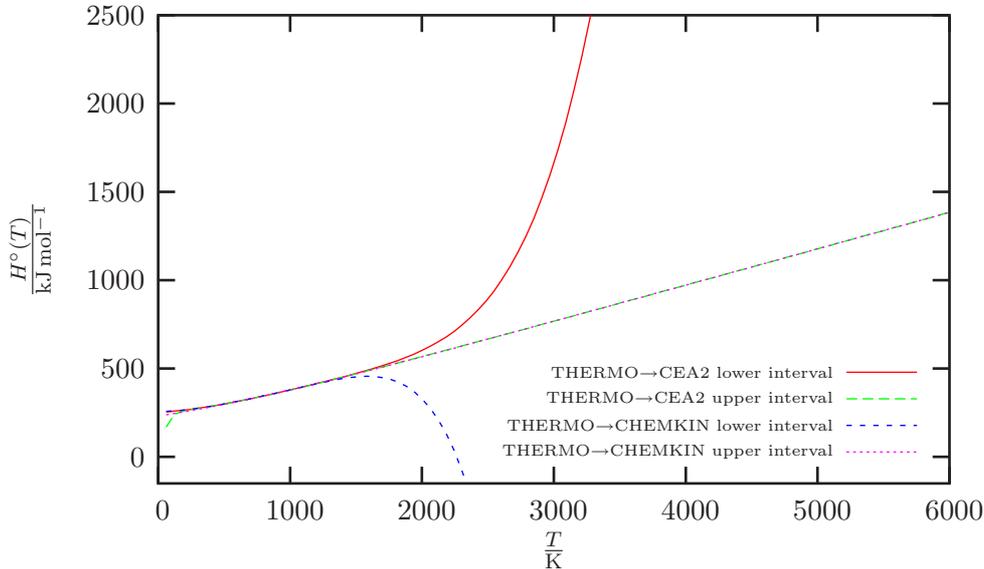


Abbildung 74: Absolute Enthalpie  $H^\circ(T)$  von *cyclo*-Si<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

CEA2 compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```
cyclo-Si3H6      cyclic configuration      THERMO
2 09/03 SI 3.00H 6.00 0.00 0.00 0.00 0 90.3041400 274850.000
200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
3.691353120D+05-6.158096160D+03 3.790083300D+01-4.663088680D-02 7.360804110D-05
-5.202915620D-08 1.393247538D-11 0.000000000D+00 5.959948610D+04-1.869221164D+02
1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
1.704454958D+06-1.078489837D+04 3.226880200D+01-2.702304098D-03 5.657989390D-07
-6.230785260D-11 2.800248262D-15 0.000000000D+00 9.070499970D+04-1.732238924D+02
```

THERMO PAC99 OLD output:

```
cyclo-Si3H6      cyclic configuration      THERMO
2 09/03 SI 3.00H 6.00 0.00 0.00 0.00 0 90.3041400 274850.000
200.000 1000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
-2.076827087D+00 8.203747260D-02-1.420230426D-04 1.266876162D-07-4.365451470D-11
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 3.105458189D+04 2.918905076D+01
1000.000 6000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
1.344407976D+01 1.101268218D-02-4.129903730D-06 6.856898170D-10-4.184360900D-14
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 2.785963801D+04-4.484988010D+01
```

CHEMKIN compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```
cyclo-SI3H6      0903SI 3H 6      G 0200.00 6000.00 1000.00 1
1.34440798E+01 1.10126822E-02-4.12990373E-06 6.85689817E-10-4.18436090E-14 2
2.78596380E+04-4.48498801E+01-2.07682709E+00 8.20374726E-02-1.42023043E-04 3
1.26687616E-07-4.36545147E-11 3.10545819E+04 2.91890508E+01 4
```

## A.5 *n*-Tetrasilan

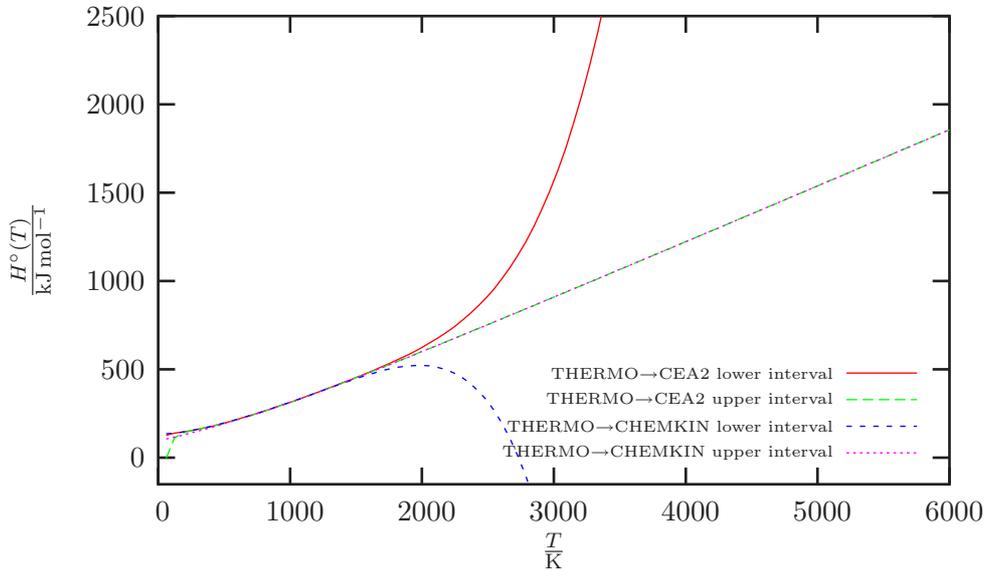


Abbildung 75: Absolute Enthalpie  $H^\circ(T)$  von  $n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$

CEA2 compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```
n-Si4H10      straight-chain      THERMO
2 09/03 SI 4.00H 10.00 0.00 0.00 0.00 0 122.4214000 160640.000
200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
4.381071590D+05-6.227572910D+03 3.660794660D+01-2.028710815D-02 4.945826000D-05
-3.903684040D-08 1.068688200D-11 0.000000000D+00 4.589423640D+04-1.715978522D+02
1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
2.816195143D+06-1.835281752D+04 5.096324110D+01-4.666028240D-03 9.829651830D-07
-1.087889969D-10 4.907518330D-15 0.000000000D+00 1.184275261D+05-2.833858703D+02
```

THERMO PAC99 OLD:

```
n-Si4H10      straight-chain      THERMO
2 09/03 SI 4.00H 10.00 0.00 0.00 0.00 0 122.4214000 160640.000
200.000 1000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
2.294135781D+00 7.381020880D-02-8.670144820D-05 6.018642870D-08-1.795137684D-11
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 1.601134924D+04 1.950827961D+01
1000.000 6000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
1.878349657D+01 1.881405426D-02-7.060888060D-06 1.172883349D-09-7.159787950D-14
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 1.165064288D+04-6.401907790D+01
```

CHEMKIN compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```
n-SI4H10      0903SI 4H 10      G 0200.00 6000.00 1000.00 1
1.87834966E+01 1.88140543E-02-7.06088806E-06 1.17288335E-09-7.15978795E-14 2
1.16506429E+04-6.40190779E+01 2.29413578E+00 7.38102088E-02-8.67014482E-05 3
6.01864287E-08-1.79513768E-11 1.60113492E+04 1.95082796E+01 4
```

## A.6 *iso*-Tetrasilan

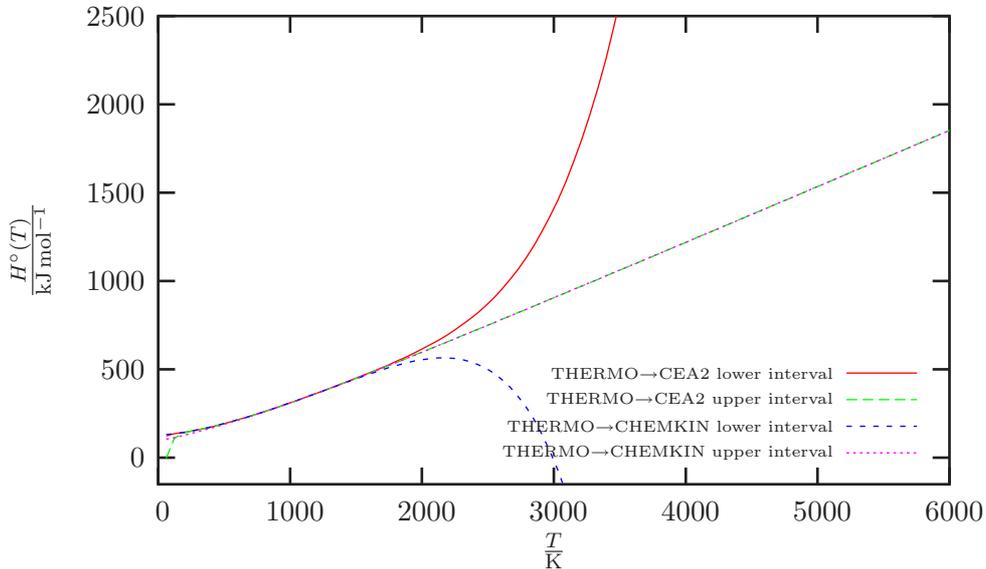


Abbildung 76: Absolute Enthalpie  $H^\circ(T)$  von  $iso\text{-Si}_4\text{H}_{10}$

CEA2 compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```
iso-Si4H10      acyclic branched      THERMO
2 09/03 SI 4.00H 10.00 0.00 0.00 0.00 0 122.4214000 157640.000
200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
4.108588610D+05-5.665878450D+03 3.321660040D+01-1.152566093D-02 3.762820240D-05
-3.095616795D-08 8.489469860D-12 0.000000000D+00 4.295301890D+04-1.542676719D+02
1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
2.789606618D+06-1.833657566D+04 5.089771640D+01-4.620177700D-03 9.687793850D-07
-1.067164566D-10 4.791376390D-15 0.000000000D+00 1.179283651D+05-2.846235704D+02
```

THERMO PAC99 OLD:

```
iso-Si4H10      acyclic branched
2 09/03 SI 4.00H 10.00 0.00 0.00 0.00 0 122.4214000 157640.000
200.000 1000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
3.155137641D+00 6.726621290D-02-7.074783640D-05 4.388954680D-08-1.196339139D-11
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 1.557311617D+04 1.440724561D+01
1000.000 6000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
1.868143199D+01 1.890607417D-02-7.094216470D-06 1.178304867D-09-7.192500150D-14
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 1.130853508D+04-6.504705330D+01
```

CHEMKIN compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```
iso-SI4H10      0903SI 4H 10      G 0200.00 6000.00 1000.00 1
1.86814320E+01 1.89060742E-02-7.09421647E-06 1.17830487E-09-7.19250015E-14 2
1.13085351E+04-6.50470533E+01 3.15513764E+00 6.72662129E-02-7.07478364E-05 3
4.38895468E-08-1.19633914E-11 1.55731162E+04 1.44072456E+01 4
```

## A.7 *cyclo*-Tetrasilan

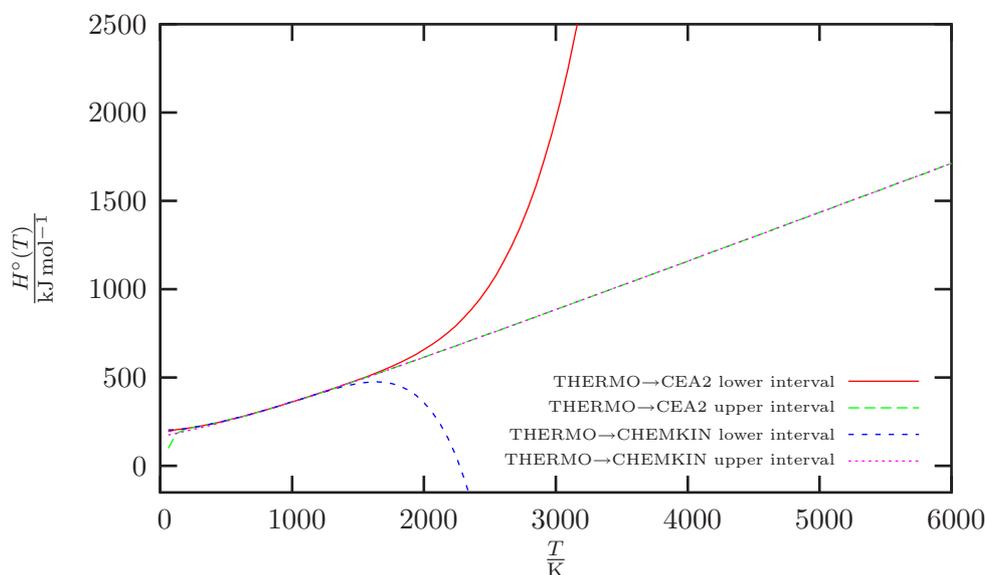


Abbildung 77: Absolute Enthalpie  $H^\circ(T)$  von *cyclo*-Si<sub>4</sub>H<sub>8</sub>

CEA2 compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```
cyclo-Si4H8      cyclic four-ring      THERMO
2 09/03 SI 4.00H 8.00 0.00 0.00 0.00 0 120.4055200 223960.000
200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
5.345174370D+05-8.445203720D+03 4.860985730D+01-5.424418230D-02 8.707261520D-05
-6.210148720D-08 1.671029036D-11 0.000000000D+00 6.410969800D+04-2.473274021D+02
1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
2.113825032D+06-1.439445903D+04 4.340322120D+01-3.677366380D-03 7.727302030D-07
-8.539102700D-11 3.847216720D-15 0.000000000D+00 1.033121264D+05-2.404331302D+02
```

THERMO PAC99 OLD:

```
cyclo-Si4H8      cyclic four-ring      THERMO
2 09/03 SI 4.00H 8.00 0.00 0.00 0.00 0 120.4055200 223960.000
200.000 1000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
-3.546535240D+00 1.064888986D-01-1.728955356D-04 1.474145500D-07-4.934585060D-11
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 2.451984392D+04 3.706921470D+01
1000.000 6000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
1.776802640D+01 1.516311097D-02-5.707142290D-06 9.495605240D-10-5.802845420D-14
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 1.989739459D+04-6.593526240D+01
```

CHEMKIN compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```
cyclo-SI4H8      0903SI 4H 8      G 0200.00 6000.00 1000.00 1
1.77680264E+01 1.51631110E-02-5.70714229E-06 9.49560524E-10-5.80284542E-14 2
1.98973946E+04-6.59352624E+01-3.54653524E+00 1.06488899E-01-1.72895536E-04 3
1.47414550E-07-4.93458506E-11 2.45198439E+04 3.70692147E+01 4
```

## A.8 *n*-Pentasilan

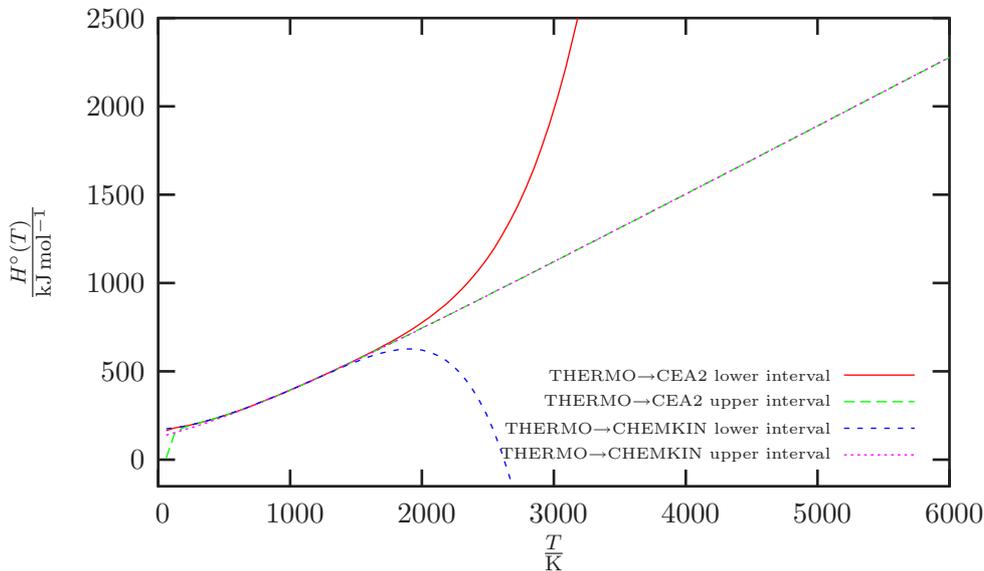


Abbildung 78: Absolute Enthalpie  $H^\circ(T)$  von  $n\text{-Si}_5\text{H}_{12}$

CEA2 compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```
n-Si5H12          straight-chain          THERMO
2 09/03 SI 5.00H 12.00 0.00 0.00 0.00 0 152.5227800 206000.000
 200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
5.774611000D+05-8.312371440D+03 4.794408240D+01-3.084924784D-02 6.662595770D-05
-5.118612130D-08 1.391179826D-11 0.000000000D+00 6.065589240D+04-2.313977650D+02
 1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
3.381739650D+06-2.210586528D+04 6.197577250D+01-5.590018710D-03 1.173487657D-06
-1.293691531D-10 5.811980500D-15 0.000000000D+00 1.439154455D+05-3.467920160D+02
```

THERMO PAC99 OLD:

```
n-Si5H12          straight-chain          THERMO
2 09/03 SI 5.00H 12.00 0.00 0.00 0.00 0 152.5227800 206000.000
 200.000 1000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
1.453263300D+00 9.881258140D-02-1.243552395D-04 9.044897570D-08-2.765260000D-11
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 2.088374565D+04 2.678059467D+01
 1000.000 6000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
2.317010408D+01 2.274077875D-02-8.535223460D-06 1.417879877D-09-8.655835130D-14
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 1.534069980D+04-8.228671070D+01
```

CHEMKIN compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```
n-SI5H12          0903SI 5H 12          G 0200.00 6000.00 1000.00 1
2.31701041E+01 2.27407786E-02-8.53522346E-06 1.41787989E-09-8.65583513E-14 2
1.53406998E+04-8.22867107E+01 1.45326330E+00 9.88125814E-02-1.24355240E-04 3
9.04489757E-08-2.76526000E-11 2.08837457E+04 2.67805947E+01 4
```

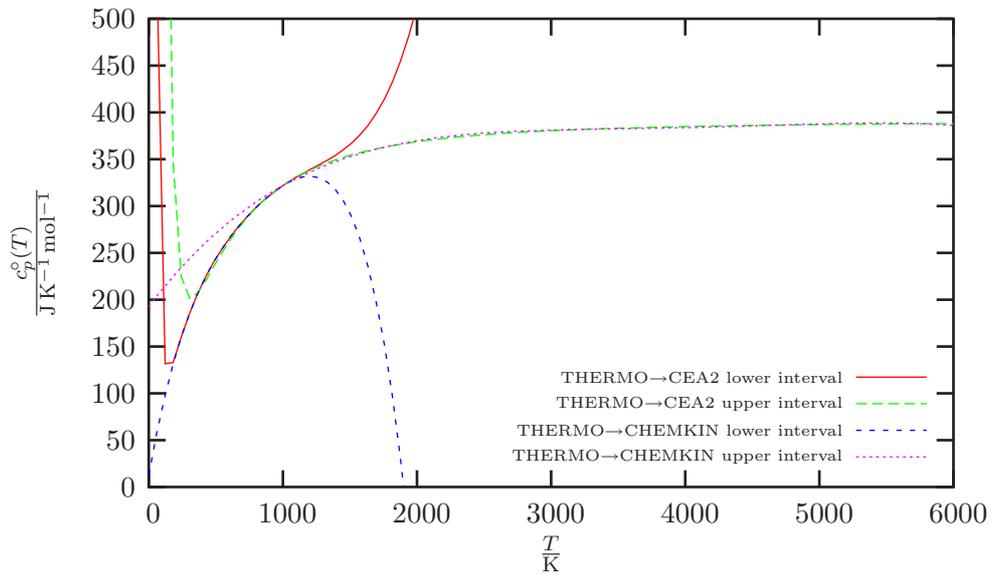


Abbildung 79: Spezifische Wärmekapazität  $c_p^o(T)$  von  $n\text{-Si}_5\text{H}_{12}$

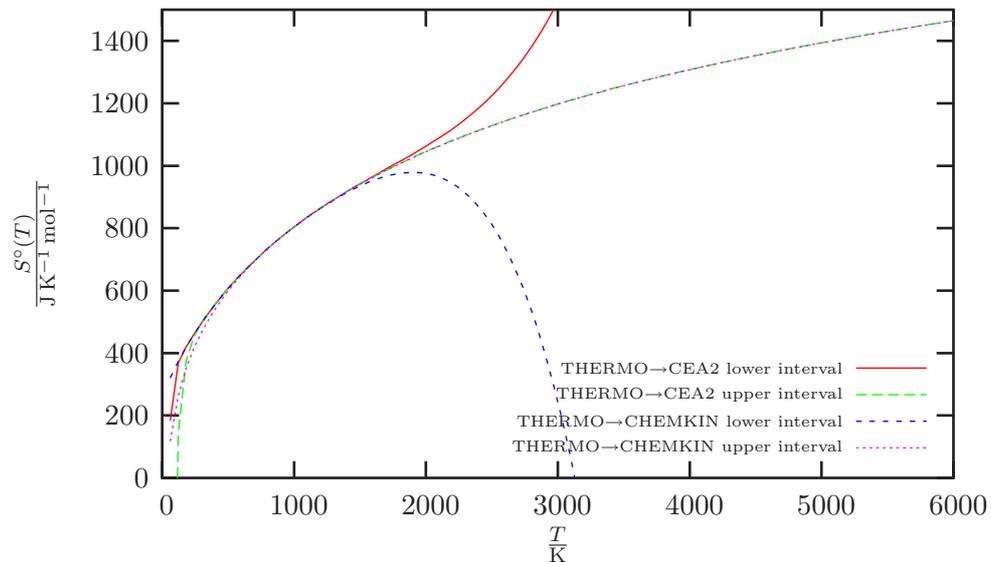


Abbildung 80: Entropie  $S^o(T)$  von  $n\text{-Si}_5\text{H}_{12}$

## A.9 *iso*-Pentasilan

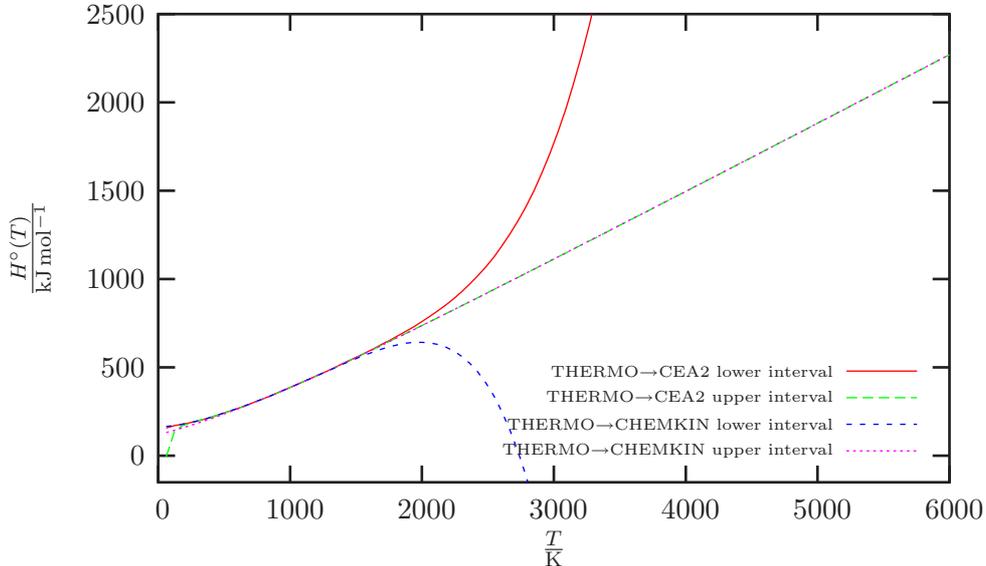


Abbildung 81: Absolute Enthalpie  $H^\circ(T)$  von *iso*-Si<sub>5</sub>H<sub>12</sub>

CEA2 compatible code. Source: THERMO and PAC99.

```
iso-Si5H12      singly-branched chain      THERMO
2 09/03 SI 5.00H 12.00 0.00 0.00 0.00 0 152.5227800 197620.000
200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
4.952099580D+05-7.048201160D+03 4.228848550D+01-1.780185610D-02 5.014115210D-05
-4.032094360D-08 1.099608980D-11 0.000000000D+00 5.340125930D+04-2.002069880D+02
1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
3.457855510D+06-2.223995136D+04 6.213961100D+01-5.678899500D-03 1.198063974D-06
-1.327357163D-10 5.992393720D-15 0.000000000D+00 1.438575240D+05-3.493440900D+02
```

THERMO PAC99 OLD output:

```
iso-Si5H12      singly-branched chain      THERMO
2 09/03 SI 5.00H 12.00 0.00 0.00 0.00 0 152.5227800 197620.000
200.000 1000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
3.393768060D+00 8.904408240D-02-1.047545244D-04 7.276723320D-08-2.170277160D-11
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 1.959044913D+04 1.634779865D+01
1000.000 6000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
2.329612397D+01 2.261386148D-02-8.485524630D-06 1.409351504D-09-8.602467950D-14
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 1.432965812D+04-8.445531060D+01
```

CHEMKIN compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```
iso-SI5H12      0903SI 5H 12      G 0200.00 6000.00 1000.00 1
2.32961240E+01 2.26138615E-02-8.48552463E-06 1.40935150E-09-8.60246795E-14 2
1.43296581E+04-8.44553106E+01 3.39376806E+00 8.90440824E-02-1.04754524E-04 3
7.27672332E-08-2.17027716E-11 1.95904491E+04 1.63477987E+01 4
```

## A.10 neo-Pentasilan

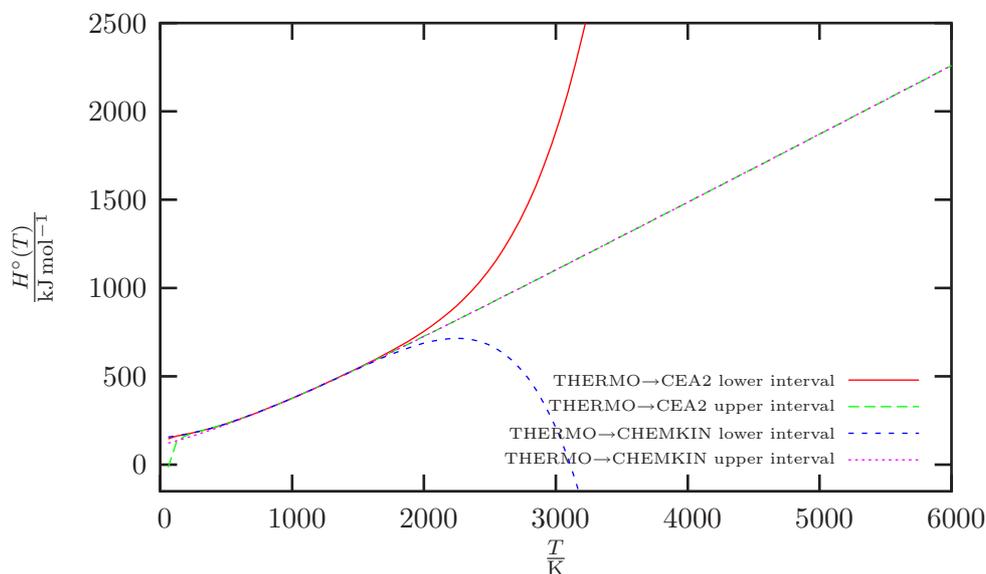


Abbildung 82: Absolute Enthalpie  $H^\circ(T)$  von  $neo\text{-Si}_5\text{H}_{12}$

CEA2 compatible code. Source: THERMO and PAC99.

```
neo-Si5H12      double branched chain      THERMO
2 09/03 SI 5.00H 12.00 0.00 0.00 0.00 0 152.5227800 188830.000
200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
5.447308140D+05-7.455518120D+03 4.320965210D+01-2.043377793D-02 5.486244250D-05
-4.443240660D-08 1.234903730D-11 0.000000000D+00 5.463900170D+04-2.079526776D+02
1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
3.477441150D+06-2.249929366D+04 6.234407690D+01-5.768626230D-03 1.219895046D-06
-1.354608998D-10 6.127845030D-15 0.000000000D+00 1.442986259D+05-3.532298210D+02
```

THERMO PAC99 OLD output:

```
neo-Si5H12      double branched chain      THERMO
2 09/03 SI 5.00H 12.00 0.00 0.00 0.00 0 152.5227800 188830.000
200.000 1000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
4.039463520D+00 8.096823720D-02-8.256775080D-05 4.890141350D-08-1.269297439D-11
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 1.854658397D+04 1.226545602D+01
1000.000 6000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
2.300101379D+01 2.290228829D-02-8.595608150D-06 1.427859833D-09-8.716474570D-14
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 1.330785376D+04-8.496334990D+01
```

CHEMKIN compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```
neo-Si5H12      0903SI 5H 12      G 0200.00 6000.00 1000.00 1
2.30010138E+01 2.29022883E-02-8.59560815E-06 1.42785983E-09-8.71647457E-14 2
1.33078538E+04-8.49633499E+01 4.03946352E+00 8.09682372E-02-8.25677508E-05 3
4.89014135E-08-1.26929744E-11 1.85465840E+04 1.22654560E+01 4
```

## A.11 *cyclo*-Pentasilan (boat)

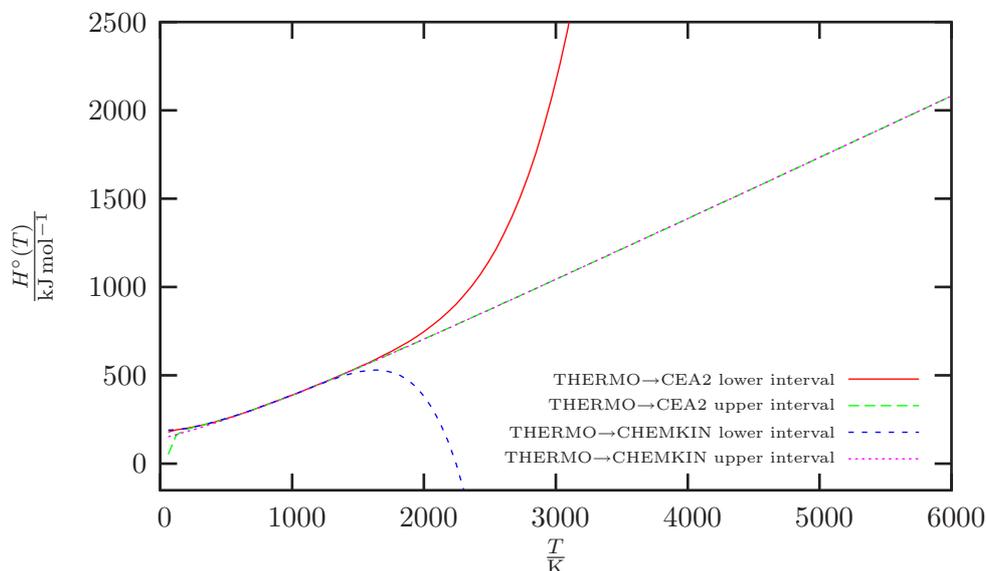


Abbildung 83: Absolute Enthalpie  $H^\circ(T)$  von *cyclo*-Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub>(boat)

CEA2 compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```
cyclo-Si5H10_boat THERMO
2 09/03 SI 5.00H 10.00 0.00 0.00 0.00 0 150.5069000 215120.000
200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
6.264331290D+05-9.968133080D+03 5.735814830D+01-5.822608730D-02 9.511052360D-05
-6.763317490D-08 1.799096832D-11 0.000000000D+00 6.953981350D+04-2.924949264D+02
1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
2.729345006D+06-1.828699639D+04 5.463607900D+01-4.710051250D-03 9.961518950D-07
-1.108854758D-10 5.035181290D-15 0.000000000D+00 1.231595202D+05-3.054287420D+02
```

THERMO PAC99 OLD output:

```
cyclo-Si5H10_boat THERMO
2 09/03 SI 5.00H 10.00 0.00 0.00 0.00 0 150.5069000 215120.000
200.000 1000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
-4.625805240D+00 1.339790571D-01-2.173924110D-04 1.852923568D-07-6.202055660D-11
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 2.288083263D+04 4.508176990D+01
1000.000 6000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
2.221877947D+01 1.906630170D-02-7.172516580D-06 1.192960768D-09-7.288430530D-14
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 1.705464202D+04-8.467169640D+01
```

CHEMKIN compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```
cyclo-Si5H10_boat 0903SI 5H 10 G 0200.00 6000.00 1000.00 1
2.22187795E+01 1.90663017E-02-7.17251658E-06 1.19296077E-09-7.28843053E-14 2
1.70546420E+04-8.46716964E+01-4.62580524E+00 1.33979057E-01-2.17392411E-04 3
1.85292357E-07-6.20205566E-11 2.28808326E+04 4.50817699E+01 4
```

## A.12 *cyclo*-Pentasilan (twist)

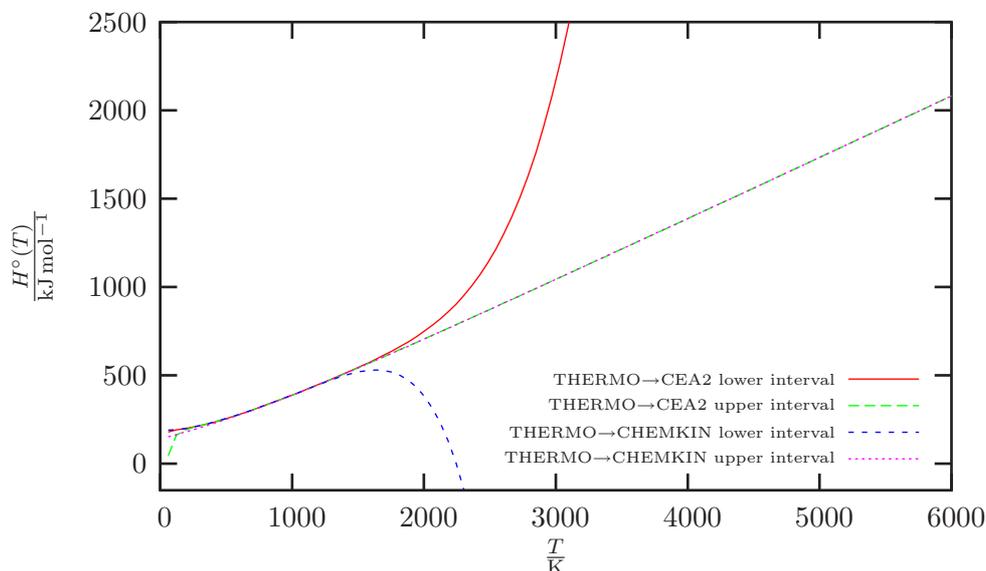


Abbildung 84: Absolute Enthalpie  $H^\circ(T)$  von *cyclo*-Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub>(twist)

CEA2 compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```
cyclo-Si5H10_twist THERMO
2 09/03 SI 5.00H 10.00 0.00 0.00 0.00 0 150.5069000 215120.000
200.000 1000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
6.285598370D+05-9.990278250D+03 5.744516740D+01-5.840189630D-02 9.530790710D-05
-6.775686000D-08 1.802621524D-11 0.000000000D+00 6.965347410D+04-2.929999529D+02
1000.000 6000.000 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000
2.808750804D+06-1.848307581D+04 5.481762710D+01-4.791385440D-03 1.014711286D-06
-1.129335230D-10 5.120316330D-15 0.000000000D+00 1.244464198D+05-3.067588645D+02
```

THERMO PAC99 OLD output:

```
cyclo-Si5H10_twist THERMO
2 09/03 SI 5.00H 10.00 0.00 0.00 0.00 0 150.5069000 215120.000
200.000 1000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
-4.607135360D+00 1.338216866D-01-2.169603388D-04 1.848060987D-07-6.182736220D-11
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 2.287931323D+04 4.501544550D+01
1000.000 6000.000 5 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.000
2.222228865D+01 1.906138662D-02-7.170499310D-06 1.192640342D-09-7.286737820D-14
0.000000000D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00 1.705255833D+04-8.468440720D+01
```

CHEMKIN compatible code. Source: THERMO & PAC99.

```
cyclo-SI5H10_twist 0903SI 5H 10 G 0200.00 6000.00 1000.00 1
2.22222887E+01 1.90613866E-02-7.17049931E-06 1.19264034E-09-7.28673782E-14 2
1.70525583E+04-8.46844072E+01-4.60713536E+00 1.33821687E-01-2.16960339E-04 3
1.84806099E-07-6.18273622E-11 2.28793132E+04 4.50154455E+01 4
```

### A.13 Vergleich der verschiedenen Pentasilane

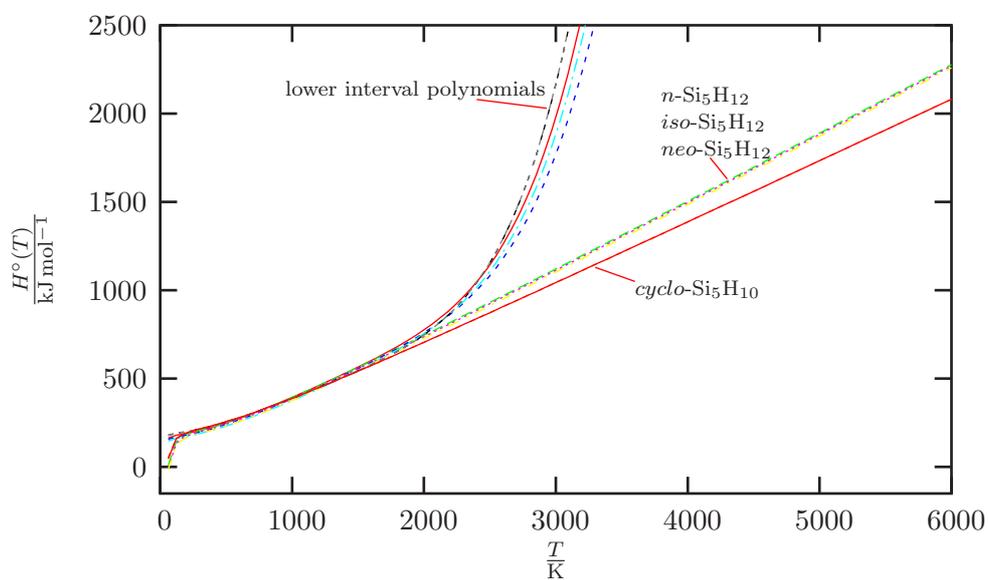


Abbildung 85: Absolute Enthalpie  $H^\circ(T)$  der verschiedenen Pentasilane

## B CEA2-Daten für Treibstoffe, Oxidatoren und einige Reaktionsprodukte

### H2(L) (CEA2 code)

H2(L) Hydrogen. McBride,1996 pp84,92.  
 0 g 6/96 H 2.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 1 2.0158800 -9012.000  
 20.270 0.0000 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.000

### O2(L) (CEA2 code)

O2(L) Oxygen. McBride,1996 pp85,93.  
 0 g 6/96 O 2.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 1 31.9988000 -12979.000  
 90.170 0.0000 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.000

### H2O (CEA2 code)

H2O Hf:Cox,1989. Woolley,1987. TRC(10/88) tuv25.  
 2 g 8/89 H 2.000 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0 18.0152800 -241826.000  
 200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 9904.092  
 -3.947960830D+04 5.755731020D+02 9.317826530D-01 7.222712860D-03-7.342557370D-06  
 4.955043490D-09-1.336933246D-12 -3.303974310D+04 1.724205775D+01  
 1000.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 9904.092  
 1.034972096D+06-2.412698562D+03 4.646110780D+00 2.291998307D-03-6.836830480D-07  
 9.426468930D-11-4.822380530D-15 -1.384286509D+04-7.978148510D+00

### H2O(L) (CEA2 code)

H2O(L) Liquid. Cox,1989. Haar,1984. Keenan,1984. Stimson,1969.  
 2 g 8/01 H 2.000 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 2 18.0152800 -285830.000  
 273.150 373.1507 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 13278.000  
 1.326371304D+09-2.448295388D+07 1.879428776D+05-7.678995050D+02 1.761556813D+00  
 -2.151167128D-03 1.092570813D-06 1.101760476D+08-9.779700970D+05  
 373.150 600.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 13278.000  
 1.263631001D+09-1.680380249D+07 9.278234790D+04-2.722373950D+02 4.479243760D-01  
 -3.919397430D-04 1.425743266D-07 8.113176880D+07-5.134418080D+05

### N2O4(L) (CEA2 code)

N2O4(L) Dinitrogen tetroxide. McBride,1996 pp85,93.  
 0 g 6/96 N 2.000 4.00 0.00 0.00 0.00 0.00 1 92.0110000 -17549.000  
 298.150 0.0000 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.000

### N2H4(L) (CEA2 code)

N2H4(L) Hydrazine.Hf:Gurvich,1989 pt1 p360. Chase,1998(12/65). React.  
 1 g11/99 N 2.00H 4.00 0.00 0.00 0.00 0.00 1 32.0451600 50380.000  
 100.000 800.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 0.000  
 2.080965738D+04-7.418167630D+02 1.916569184D+01-4.539330120D-02 1.342024252D-04  
 -1.470873931D-07 6.056288260D-11 5.735408180D+03-8.820213940D+01

### MMH (CEA2 code)

CH6N2(L) Monomethyl Hydrazine. TRC(12/93) p9220.  
 0 n12/93 C 1.00H 6.00N 2.00 0.00 0.00 0.00 1 46.0717400 54200.000  
 298.150 0.0000 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.000

### UDMH (CEA2 code)

C2H8N2(L),UDMH Unsymmetrical Dimethyl Hydrazine. McBride,1996 pp85,93.  
 0 g 6/96 C 2.00H 8.00N 2.00 0.00 0.00 0.00 1 60.0983200 48900.000  
 298.150 0.0000 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.000

### RP-1 (CEA2 code)

RP-1 Mehta et.al. AIAA 95-2962 1995. Hcomb(high) = 19923.BTU/#  
 0 g11/00 C 1.00H 1.95 0.00 0.00 0.00 0.00 1 13.9761830 -24717.700  
 298.150 0.0000 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.000

n-Pentan (CEA2 code)

C5H12,n-pentane TRC(10/85) tuv1350.

2	n10/85	C	5.00H	12.00	0.00	0.00	0.00	0	72.1487800	-146760.000			
	200.000		1000.0007	-2.0	-1.0	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	0.0	24184.000	
-2.768894625D+05	5.834283470D+03	-3.617541480D+01	1.533339707D-01	-1.528395882D-04									
8.191092000D-08	-1.792327902D-11												
	1000.000		6000.0007	-2.0	-1.0	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	0.0	24184.000	
-2.530779286D+06	-8.972593260D+03	4.536223260D+01	-2.626989916D-03	3.135136419D-06									
-5.318728940D-10	2.886896868D-14												
												1.484616529D+04	-2.516550384D+02

Si3N4(cr) (CEA2 code)

Si3N4(cr) Hexagonal. Gurvich,1991 pt1 p297 pt2 p262.

2	tpis91	SI	3.00N	4.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1	140.2833000	-787800.000			
	100.000		298.1507	-2.0	-1.0	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	0.0	12113.490		
-1.136434515D+04	0.000000000D+00	-4.993435710D-01	3.962318940D-02	0.000000000D+00										
0.000000000D+00	0.000000000D+00													
	298.150		4000.0007	-2.0	-1.0	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	0.0	12113.490		
-2.910454134D+05	0.000000000D+00	1.189210188D+01	9.349799327D-03	-2.551082385D-06										
2.857654871D-10	0.000000000D+00													
													-9.966541740D+04	-6.412447976D+01

## C Gleichgewichtsprogramm-Daten der Reaktionsprodukte

### C.1 CEA2

Es folgen die Einträge für SiO und SiO<sub>2</sub> aus der CEA2-Datenbasis. Die kondensierten Modifikationen sind von **11** bis **14** durchnummeriert.

#### SiO<sub>2</sub>(a-qz) (CEA2 code)

```
SiO2(a-qz)      Alpha-quartz,hexagonal. Gurvich,1991 pt1 p250 pt2 p228.
 1 tpis91 SI 1.000 2.00 0.00 0.00 0.00 0.00 11 60.0843000 -910700.000
 200.000 848.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6916.000
-5.776895500D+05 7.214661110D+03-3.145730294D+01 7.412177150D-02-8.670077820D-06
-1.080461312D-07 8.316324910D-11 -1.462398375D+05 1.842424399D+02
```

#### SiO<sub>2</sub>(b-qz) (CEA2 code)

```
SiO2(b-qz)      Beta-quartz,hexagonal. Gurvich,1991 pt1 p250 pt2 p228.
 1 tpis91 SI 1.000 2.00 0.00 0.00 0.00 0.00 12 60.0843000 -910700.000
 848.000 1200.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6916.000
 2.317635074D+04 0.000000000D+00 7.026511484D+00 1.241925261D-03 0.000000000D+00
 0.000000000D+00 0.000000000D+00 -1.117012474D+05-3.580751356D+01
```

#### SiO<sub>2</sub>(b-crt) (CEA2 code)

```
SiO2(b-crt)     Beta-cristobalite,cubic. Gurvich,1991 pt1 p250 pt2 p228.
 1 tpis91 SI 1.000 2.00 0.00 0.00 0.00 0.00 13 60.0843000 -910700.000
 1200.000 1996.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6916.000
-5.356419079D+05 0.000000000D+00 9.331036946D+00-7.306503931D-04 3.339944266D-07
 0.000000000D+00 0.000000000D+00 -1.134326721D+05-4.998768383D+01
```

#### SiO<sub>2</sub>(L) (CEA2 code)

```
SiO2(L)         Liquid. Gurvich,1991 pt1 p250 pt2 p228.
 1 tpis91 SI 1.000 2.00 0.00 0.00 0.00 0.00 14 60.0843000 -910700.000
 1996.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6916.000
 0.000000000D+00 0.000000000D+00 1.004268442D+01 0.000000000D+00 0.000000000D+00
 0.000000000D+00 0.000000000D+00 -1.140002976D+05-5.554279592D+01
```

#### SiO<sub>2</sub> (CEA2 code)

```
SiO2            Gurvich,1991 pt1 p256 pt2 p233.
 2 tpis91 SI 1.000 2.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0 60.0843000 -322073.477
 200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 10542.523
-3.362948780D+04 4.734078920D+02 2.309770671D-01 1.850230806D-02-2.242786671D-05
 1.364981554D-08-3.351935030D-12 -4.226487490D+04 2.295803206D+01
 1000.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 10542.523
-1.464031193D+05-6.261441060D+02 7.964563710D+00-1.854119096D-04 4.095214670D-08
-4.697206760D-12 2.178054280D-16 -3.791834770D+04-2.045285414D+01
```

#### SiO (CEA2 code)

```
SiO             Gurvich,1991 pt1 p247 pt2 p227
 2 tpis91 SI 1.000 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0 44.0849000 -98842.418
 200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8715.105
-4.722771050D+04 8.063137640D+02-1.636976133D+00 1.454275546D-02-1.723202046D-05
 1.042397340D-08-2.559365273D-12 -1.666585903D+04 3.355795700D+01
 1000.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8715.105
-1.765134162D+05-3.199177090D+01 4.477441930D+00 4.591764710D-06 3.558143150D-08
-1.327012559D-11 1.613253297D-15 -1.350842360D+04-8.386957330D-01
```

Auch das Silicium selbst kann in festem, flüssigem oder gasförmigem Aggregatzustand vorliegen. Das kristalline Silicium Si(cr) geht bei **1690.000** K in die Flüssigkeit über. Alle 3 möglichen Si-Phasen werden von CEA2 berücksichtigt, wie der Auszug aus der Datenbasis zeigt:

#### Si(cr) (CEA2 code)

```
Si(cr)          Cubic. Ref-Elm. Gurvich,1991 pt1 p236 pt2 p220.
```

```

2 tps91 SI 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 1 28.0855000 0.000
 200.000 298.1507 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 3217.471
-2.323538208D+04 0.000000000D+00 2.102021680D+00 1.809220552D-03 0.000000000D+00
0.000000000D+00 0.000000000D+00 -7.850635210D+02-1.038427318D+01
 298.150 1690.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 3217.471
-5.232559740D+04 0.000000000D+00 2.850169415D+00 3.975166970D-04 0.000000000D+00
0.000000000D+00 0.000000000D+00 -1.042947234D+03-1.438964187D+01
Si(L) (CEA2 code)
Si(L) Liquid. Ref-Elm. Gurvich,1991 pt1 p236 pt2 p220.
1 tps91 SI 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 2 28.0855000 0.000
 1690.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 3217.471
0.000000000D+00 0.000000000D+00 3.271389414D+00 0.000000000D+00 0.000000000D+00
0.000000000D+00 0.000000000D+00 4.882667110D+03-1.326611073D+01
Si (CEA2 code)
Si Hf:Cox,1989. NIST data version1.1 [Online]1997. Gordon,1999.
3 g 8/97 SI 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0 28.0855000 450000.000
 200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 7550.258
9.836140810D+01 1.546544523D+02 1.876436670D+00 1.320637995D-03-1.529720059D-06
8.950562770D-10-1.952873490D-13 5.263510310D+04 9.698288880D+00
 1000.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 7550.258
-6.169298850D+05 2.240683927D+03-4.448619320D-01 1.710056321D-03-4.107714160D-07
4.558884780D-11-1.889515353D-15 3.953558760D+04 2.679668061D+01
 6000.000 20000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 7550.258
-9.286548940D+08 5.443989890D+05-1.206739736D+02 1.359662698D-02-7.606498660D-07
2.149746065D-11-2.474116774D-16 -4.293792120D+06 1.086382839D+03

```

## C.2 CHEMKIN

Aus CEA2 nach CHEMKIN konvertierte Daten für die kondensierten SiO<sub>2</sub>-Phasen sowie gasförmiges SiO und SiO<sub>2</sub>:

```

SiO2(a-qz) (CEA2 nach CHEMKIN konvertierter code)
SI02(a-qz) 1991SI 10 2 S 0200.00 0848.00 0200.00 1
 2.520791730618-1.59019830E-03 7.19010103E-05-1.41764900E-07 8.41689271E-11 2
-110607 -11.01148815242 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 4
SiO2(b-qz) (CEA2 nach CHEMKIN konvertierter code)
SI02(b-qz) 1991SI 10 2 S 0848.00 1200.00 0848.00 1
 7.369040793620 3.39841808E-04 9.98889769E-07-5.22614789E-10 1.06454944E-13 2
-111839.5119041-37.63498064125 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 4
SiO2(b-crt) (CEA2 nach CHEMKIN konvertierter code)
SI02(b-crt) 1991SI 10 2 S 1200.00 1996.00 1200.00 1
 5.958351325905 5.03332583E-03-3.79195795E-06 1.39022617E-09-1.81709302E-13 2
-111342.8584745-30.54175478866 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 4
SiO2(L) (CEA2 nach CHEMKIN konvertierter code)
SI02(L) 1991SI 10 2 L 1200.00 6000.00 1200.00 1
 1.00426844E+01 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
-114000.2976 -55.54279592 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 4
SiO2 (CEA2 nach CHEMKIN konvertierter code)
SI02 408940 2SI 1 0 OG 300.000 3000.000 1000.00 0 1
 0.60785141E+01 0.11925334E-02-0.16749782E-06-0.10486521E-09 0.26423589E-13 2
-0.35987914E+05-0.76393895E+01 0.40234361E+01 0.51962277E-02-0.52181781E-06 3
-0.31870031E-08 0.15142638E-11-0.35343609E+05 0.33854733E+01 4
SiO2 (CEA2 nach CHEMKIN konvertierter code)
SI0 408940 1SI 1 0 OG 300.000 3000.000 1000.00 0 1
 0.38214359E+01 0.56710228E-03-0.86313925E-07-0.44392698E-10 0.11485928E-13 2
-0.14706163E+05 0.32408173E+01 0.30587652E+01 0.18372292E-02-0.10850683E-06 3
-0.75970957E-09 0.24153859E-12-0.14438341E+05 0.74310565E+01 4

```

Die CHEMKIN-kompatiblen Burcat-Datensätze für kondensierte SiO<sub>2</sub>-Phasen:

SiO<sub>2</sub>(Lqz) (Burcat code)

7631-86-9

SiO<sub>2</sub> Quarz REF=JANAF HF298(S)=-910.857 +/- 1.7 kJ

SiO <sub>2</sub> (Lqz)	J	6/67SI	1.0	2.	0.	0.S	200.000	847.000	B	60.08430	1	
							0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2	
							0.00000000E+00	0.00000000E+00	-7.58511380E-01	3.05773989E-02	-4.00861855E-05	3
							2.16194849E-08	-6.17249042E-13	-1.10371483E+05	1.78384529E+00	-1.09550292E+05	4

SiO<sub>2</sub>(hqz) (Burcat code)

SiO <sub>2</sub> (hqz)	J	6/67SI	1.0	2.	0.	0.S	847.000	1696.000	B	60.08430	1	
							7.23537106E+00	7.61842227E-04	4.89502294E-07	-2.35754591E-10	4.20839131E-14	2
							-1.11823834E+05	-3.69642796E+01	7.11787621E+00	1.13819527E-03	3.69734234E-08	3
							0.00000000E+00	0.00000000E+00	-1.11794194E+05	-3.63708064E+01	-1.09550292E+05	4

SiO<sub>2</sub>(L) (Burcat code)

SiO <sub>2</sub> (L)	J	6/67SI	1.0	2.	0.	0.L	1696.000	6000.000	B	60.08430	1	
							1.03160657E+01	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2
							-1.14600563E+05	-5.76266603E+01	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3
							0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	-1.09550292E+05	4

Ebenfalls in der Burcat-Datenbasis enthalten sind Werte für das feste und flüssige Silicium:

Si(cr) (Burcat code)

7440-21-3

Si Silicon REFERENCE ELEMENT HF298=0. kJ REF=Gurvich 1991

Si(cr)	RUS	91SI	1.	0.	0.	0.S	200.000	1690.000	B	28.08550	1	
							1.75547382E+00	3.17285497E-03	-2.78236402E-06	1.26458065E-09	-2.17128464E-13	2
							-6.28657363E+02	-8.55341177E+00	-1.29176912E-01	1.47203139E-02	-2.76510160E-05	3
							2.41878251E-08	-7.93452912E-12	-4.15516417E+02	-3.59570008E-01	0.00000000E+00	4

Si(L) (Burcat code)

Si(L)	RUS	91SI	1.	0.	0.	0.L	1690.000	6000.000	B	28.08550	1	
							3.27138941E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2
							4.88286795E+03	-1.32665477E+01	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3
							0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	4

Die Abbildungen 86 – 91 weisen für SiO<sub>2</sub> Übereinstimmung der CEA2-Daten und den von CEA2 nach CHEMKIN konvertierten Daten nach. Abweichungen bestehen aber zu den BURCAT-Daten für kondensiertes SiO<sub>2</sub>.

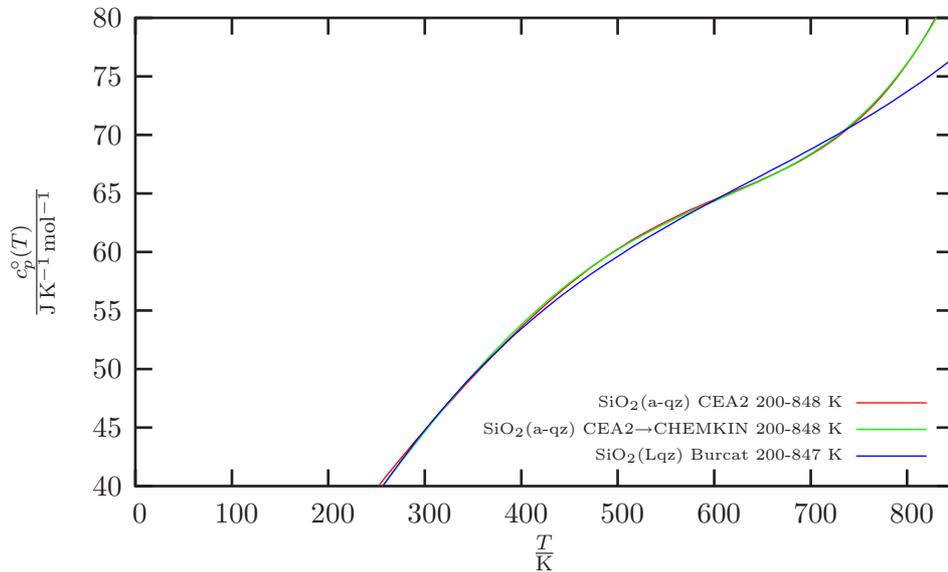


Abbildung 86: Wärmekapazität von **SiO2(a-qz)** (CEA2 und von CEA2 nach CHEMKIN konvertiert) und **SiO2(Lqz)** (Burcat)

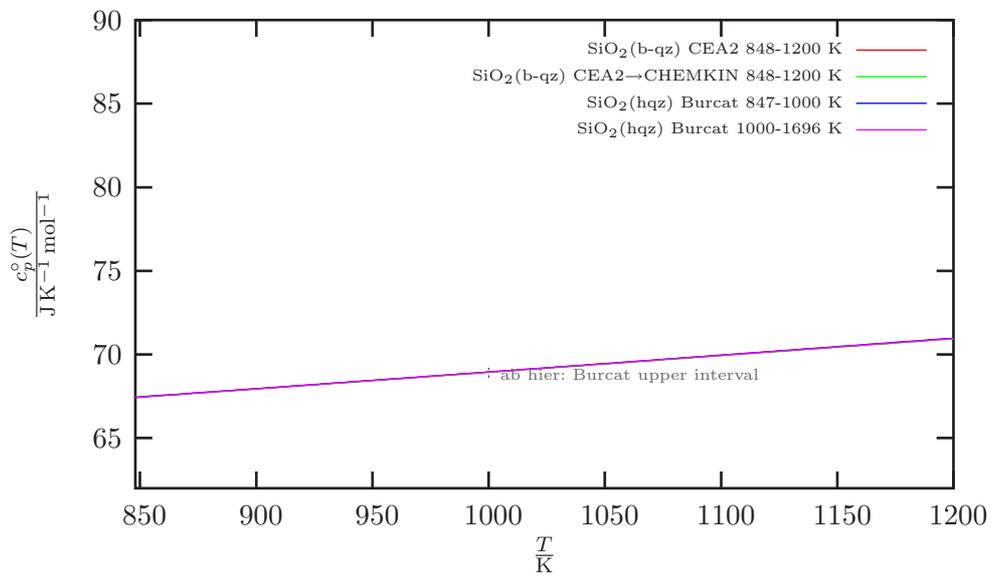


Abbildung 87: Wärmekapazität von **SiO2(b-qz)** (CEA2 und von CEA2 nach CHEMKIN konvertiert) und **SiO2(hqz)** (Burcat)

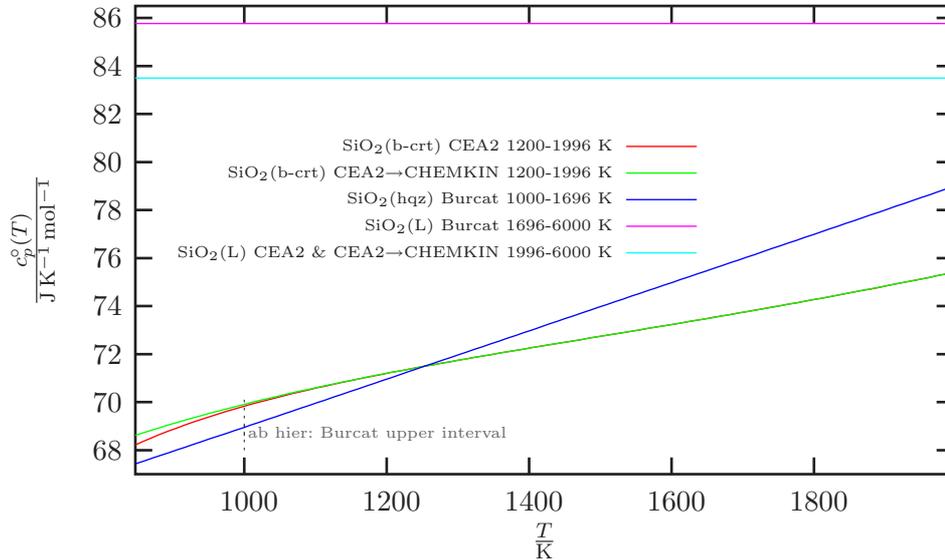


Abbildung 88: Wärmekapazität von  $\text{SiO}_2(\text{b-crt})$  (CEA2 und von CEA2 nach CHEMKIN konvertiert) und  $\text{SiO}_2(\text{hqz})$  (Burcat) sowie die flüssigen Phasen  $\text{SiO}_2(\text{L})$  aus beiden Datenquellen

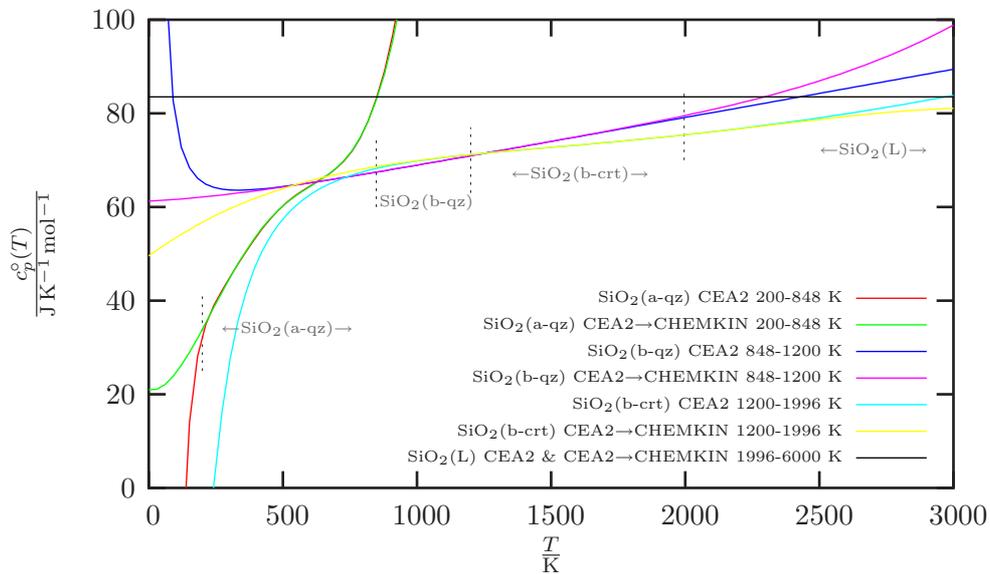


Abbildung 89: Plots der Wärmekapazität der verschiedenen kondensierten  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen für die CEA2-Datenbasis und die nach CHEMKIN konvertierten, neuen Datensätze

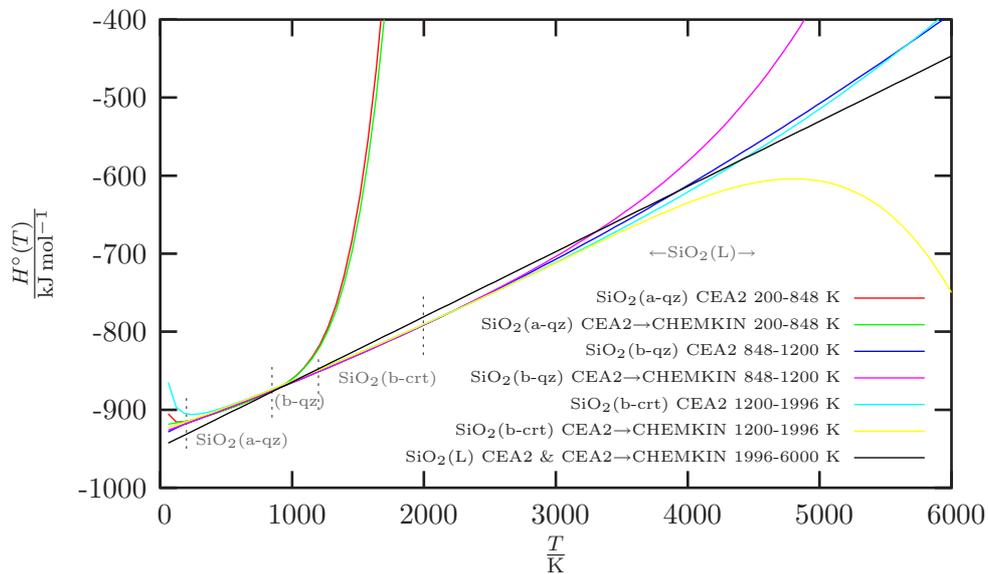


Abbildung 90: Plots der Enthalpie der verschiedenen kondensierten  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen für die CEA2-Datenbasis und die nach CHEMKIN konvertierten, neuen Datensätze

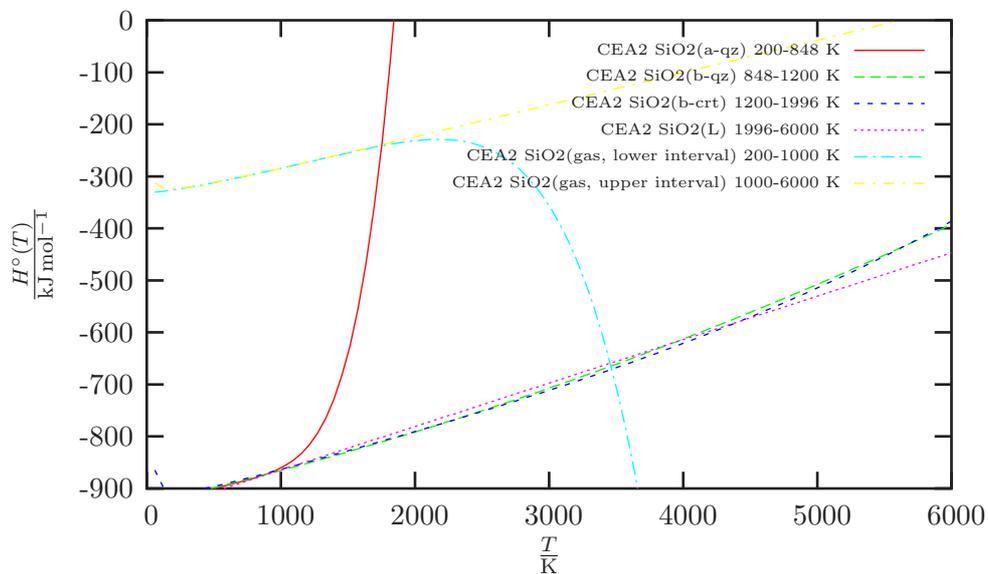


Abbildung 91: Plots der Enthalpie der verschiedenen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen (sowohl kondensiert als auch gasförmig) für die CEA2-Datenbasis

## Literatur

- [1] Alfred Stock, Hydrides of Boron and Silicon, Cornell University Press, New York, 1933
- [2] Dieter Schinkitz, Halbtechnische Verfahren zur Darstellung von Magnesiumsilizid und Rohsilan, Dissertation Köln 1969
- [3] Hans Dieter Skrodzki, Pyrolyse reiner Silane und des Rohsilans und molekülspektroskopische Untersuchungen an höheren Silanen, Dissertation Köln 1974
- [4] Forschungsbericht des Landes NRW Nr. 2545/Fachgruppe Chemie, Prof. Dr.-Ing. Franz Fehér, Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Westdeutscher Verlag 1976
- [5] Roland Boese, Hans-Christoph Weiß, Dieter Bläser, Die Schmelzpunktalternanz der kurzkettigen *n*-Alkane: Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von Propan bei 30 K und von *n*-Butan bis *n*-Nonan bei 90 K
- [6] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Refractories to Silk, 3rd Edition
- [7] A. F. Hollemann, Egon Wiberg, Nils Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 99.–100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin 1985
- [8] Gmelin Kompendium Si, Suppl. Vol. B1 Compounds with Hydrogen, 8th Edition, 1982
- [9] F. Fehér, H. Keller, G. Kuhlbörsch, H. Luhleich, Angewandte Chemie 70, 402 (1958)
- [10] Beiträge zur Chemie des Cyclopentasilans, Wolfgang Günther, Dissertation Köln 1976
- [11] Über Isomerie der Silanreihe aufgrund analytischer und physikalisch-chemischer Untersuchungen, Hanspeter Frings, Köln 1972
- [12] VDI-Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1984
- [13] Verfahren zur Herstellung von höheren Silanen und Germanen, Deutsches Patent 21 39 155, Anmeldetag 05.08.1971, Ausgabetag 11.08.1977
- [14] P. Plichta, Präparative und spektroskopische Untersuchungen zur Darstellung von Disilanyl- und Digermanverbindungen und Germaniumwasserstoffen, Dissertation Köln 1969

- [15] Die präparativ-gaschromatographische und destillative Auftrennung einer größeren Menge Rohsilan. Physikalisch-chemische und molekülspektroskopische Untersuchungen an den isolierten isomer-reinen Tetra-, Penta-, Hexa- und Heptasilanen, Peter Hädicke, Dissertation Köln 1973
- [16] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemie der Elemente, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1990
- [17] E. O. Brimm, H. M. Humphreys, The Heat of Formation of Silane, J. Phys. Chem 61, 829 (1957)
- [18] Beiträge zur präparativen Photochemie höherer Siliciumwasserstoffe, Ingo Fischer, Dissertation Köln 1976
- [19] F. Fehér, D. Schinkitz, J. Schaaf, Ein Verfahren zur Darstellung höherer Silane, Z. Anorg. Allg. Chem. 383, 303 (1970)
- [20] J. J. Ogier, Ann. Chim. Phys.(5) 20, 5 (1880)
- [21] H. von Wartenberg, Z. Anorg. Allgem. Chem. 79, 71 (1913)
- [22] F. R. Bichowsky, F. D. Rossini, The Thermochemistry of Chemical Substances, Reinhold Publ. Corp., New York, 1936, p. 253
- [23] U.S. National Bureau of Standards Circ. No. 500, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Washington, 1952
- [24] T. R. Hogness, T. L. Wilson, W. C. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 58, 108 (1936)
- [25] J. C. Brantley, T. Smist, unpublished data
- [26] Stuart R. Gunn, Leroy G. Green, The Heats of Formation of Some Unstable Gaseous Hydrides, J. Phys. Chem. 65, 779 (1961)
- [27] Stuart R. Gunn, Leroy G. Green, The Heats of Formation of Trisilane and Trigermane, J. Phys. Chem. 68, 946 (1964)
- [28] F. Fehér, G. Jansen, H. Rohmer, Verbrennungswärmen und Bildungsenthalpien von  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$  und  $n - \text{Si}_4\text{H}_{10}$ , Angewandte Chemie 75, 859 (1963)
- [29] Beiträge zur Thermochemie der Silane – Die Bestimmung der Bildungsenthalpien, Günter Jansen, Dissertation Köln 1960
- [30] Stuart R. Gunn, Leroy G. Green, The Heats of Decomposition of Arsine and Stibine, J. Phys. Chem. 64, 1334 (1960)

- [31] Beiträge zur Thermochemie der Silane – Neue Methoden zur Bestimmung der Bildungsenthalpien, Hartmut Rohmer, Dissertation Köln 1967
- [32] Bestimmung der Verbrennungswärme von Cyclo-Pentasilan, Stefan Kelzenberg, Thomas Fischer, Rolf Ludwig, Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, Pfinztal (Berghausen), FhG Projekt Nr. 007-101001-1880/99, firmenvertraulich, Industrieauftrag der Firma Kunkel + Partner KG, Düsseldorf, 1999
- [33] Gernot Katzer, Jenseits der harmonischen Näherung: Theoretische Thermochemie unter Berücksichtigung anharmonischer Molekülschwingungen, Dissertation Graz 2002
- [34] Gernot Katzer, Computerprogramm zur Berechnung thermodynamischer Stoffgrößen von Silanen, <http://bthec11.kfunigraz.ac.at/katzer/>
- [35] John E. Kilpatrick, Kenneth S. Pitzer, Ralph Spitzer, The Thermodynamics and Molecular Structure of Cyclopentane, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 2483–2488
- [36] K.S. Pitzer, W.D. Gwinn, *J. Chem. Phys.*, 1942, 10, 428–440
- [37] Dans’Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Herausgegeben von C. Synowietz, 4. Aufl., Band 2 Organische Verbindungen
- [38] Landolt-Börnstein, Bd. II/4, 1961
- [39] Simultaneous Least-Squares Approximation of a Function and its First Integrals with Application to Thermodynamic Data, Frank J. Zeleznik, Sanford Gordon, NASA technical note D-767, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio 1961
- [40] F. J. Zeleznik, S. Gordon, An Analytical Investigation of Three General Methods of Calculating Chemical-Equilibrium Compositions, NASA TN D-473, 1960
- [41] Sanford Gordon and Bonnie J. McBride, Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, NASA Reference Publication 1311, Oktober 1994
- [42] Frank J. Zeleznik, Sanford Gordon, Calculation of Complex Chemical Equilibrium, Applied Thermodynamics Symposium, Vol. 60, No. 6, Juni 1968
- [43] Donald A. McQuarrie, John D. Simon, Molecular Thermodynamics, University Science Books, Sausalito, California 1999

- [44] Rose Becerra, Robin Walsh, Mechanism of Formation of Tri- and Tetrasilane in the Reaction of Atomic Hydrogen with Monosilane and the Thermochemistry of the Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Isomers, *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 5765–5770
- [45] *Journal of Physical and Chemical Reference Data: Janaf Thermochemical Tables*, 3rd Edition, 1985
- [46] L.V. Gurvich and I.V. Veyts, USSR Academy of Sciences, *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, Volume 2, Elements C, Si, Ge, Sn, Pb, and Their Compounds, Hemisphere Publishing Corporation, New York 1991
- [47] Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion, <ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics/>
- [48] Dieter Straub, *Thermofluidynamics of Optimized Rocket Propulsions: Extended Lewis Code Fundamentals*, Birkhäuser Verlag, Basel 1989
- [49] S. Dirmeier, *Thermofluidynamik des idealen Vergleichsprozesses für Staustrahlantriebe mit und ohne Kühlung*. Dissertation: VDI Fortschrittsberichte Reihe 7: Strömungstechnik, Nr. 222, 1993
- [50] Dieter Straub, *Alternative Mathematical Theory of Non-equilibrium Phenomena*, Academic Press, San Diego 1997
- [51] Rudi Waibel, Reply to F. J. Zeleznik's Evaluation of the Munich Method for Modeling Rocket Engine Performance. *J. Propulsion & Power* 9 (1993) 191–196
- [52] Sanford Gordon, Bonnie J. McBride, *Finite Area Combustor Theoretical Rocket Performance*, NASA technical memorandum 100785, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio 1988
- [53] George P. Sutton, *Rocket Propulsion Elements. An Introduction to the Engineering of Rockets*, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992
- [54] Boris Kit, Douglas S. Evered, *Rocket Propellant Handbook*, The Macmillan Company, New York 1960
- [55] A. Dadiou, R. Damm, E.W. Schmidt, *Raketentreibstoffe*, Springer Verlag, Wien 1968
- [56] Hans-Georg Münzberg, *Flugantriebe*, Springer-Verlag, Berlin, 1972

- [57] Peter Kramer, Analyse des Antriebs- und Einsatzpotentials luftatmender Kombinationstriebwerke für ballistische Raumfahrt-Trägerraketen, Dissertation Stuttgart 1987
- [58] G. Burton Northam, Allen G. McLain, Gerlad L. Pellet, Glenn Diskin, Effect of Silane Concentration on the Supersonic Combustion of a Silane/methane Mixture, AIAA-86-1396, AIAA/ASME/SAE/ASEE 22nd Joint Propulsion Conference 1986, Huntsville, Alabama
- [59] H.L. Beach, Jr., E.A. Mackley, R.W. Guy, Mach 7 Tests of the Langley Airframe-Integrated Scramjet, NASA TM-84595, 1983
- [60] Jürgen Warnatz, Ulrich Maas, Technische Verbrennung, Springer-Verlag, Berlin, 1993
- [61] G.R. Walsh, Methods of Optimization, John Wiley & Sons Ltd., New York 1975
- [62] William H. Heiser, David T. Pratt: Hypersonic Airbreathing Propulsion, AIAA Education Series, J.S. Przemieniecki Series Editor-in-Chief, Air Force Institute of Technology, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, 1994