

# Three-Temperature Description for Shock-Heated Air Flows

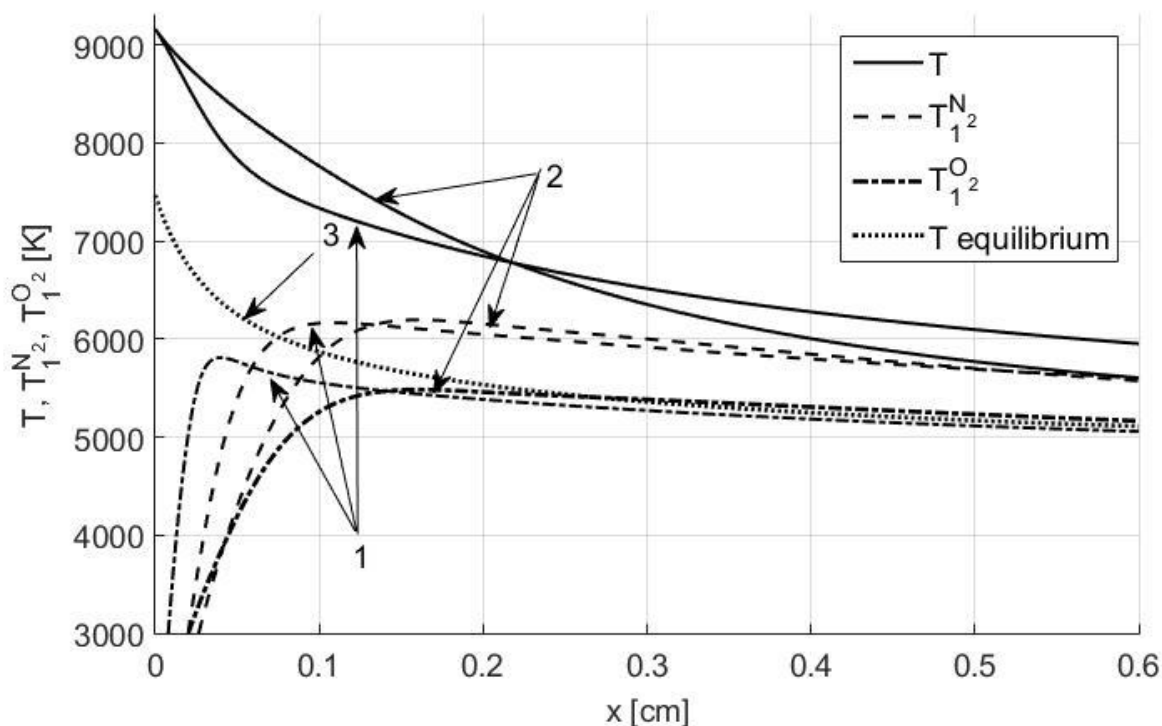
E.A.Nagnibeda, I.Z.Sharafutdinov

Saint Petersburg state university, 198504, St. Petersburg, 28, Universitetsky pr., Russia  
e\_nagnibeda@mail.ru, shiaz@yandex.ru

## Abstract

Three-temperature kinetic theory approximation is applied for numerical modeling of non-equilibrium air flows in the relaxation zone behind shock waves. Vibrational temperatures for nitrogen and oxygen molecules are introduced and equations for three-temperature vibrational-chemical kinetics in five-component air mixture  $N_2/O_2/NO/N/O$  are coupled to the equations for gas dynamic parameters and solved numerically. The comparison of the results obtained in the frame of the three-temperature and one-temperature approaches showed the impact of vibrational distributions on macroscopic flow parameters. The considered problem is solved allowing for anharmonic vibrational spectra of air molecules and using the simplified model of harmonic oscillators and estimations for anharmonicity effects on macroscopic air parameters are given. The results presented in the paper are important for a choice of adequate kinetic models for shock-heated air flows under different non-equilibrium conditions.

Keywords: vibrational and chemical kinetics, shock waves, three temperature approach, exchange reactions.



The gas temperature  $T$  and vibrational temperature  $T_1^{N_2}$ ,  $T_1^{O_2}$  as functions of  $x$ : Treanordistribution – (1), nonequilibrium Boltzmann distribution – (2), equilibrium Boltzmann distribution – (3),  $M = 13$ .

УДК533.6.011

# Трехтемпературное описание течений ударно нагретого воздуха

Е.А. Нагнибеда, И.З. Шарафутдинов

*Санкт – Петербургский государственный университет,  
198504, Санкт-Петербург, Университетский пр., 28  
e\_nagnibeda@mail.ru, shiaz@yandex.ru*

## Аннотация

Трехтемпературное приближение кинетической теории используется для численного моделирования неравновесных течений воздуха в релаксационной зоне за ударными волнами. Вводятся колебательные температуры молекул азота и кислорода, и уравнения трех-температурной колебательной и химической кинетики в пятикомпонентной смеси  $N_2/O_2/NO/N/O$  численно решаются совместно с уравнениями для газодинамических параметров. Сравнение результатов, полученных в трехтемпературном и однотемпературном приближениях, показало влияние неравновесных распределений на макроскопические параметры потока. Решение задачи получено как с учетом ангармоничности колебательных спектров молекул воздуха, так и для упрощенной модели гармонических осцилляторов. Даны оценки влияния эффекта ангармоничности на макропараметры течения. Полученные в работе результаты важны при выборе адекватных моделей течений ударно нагретого воздуха в разных условиях неравновесности.

Ключевые слова: колебательная и химическая кинетика, трехтемпературное приближение, ударная волна, обменные химические реакции, пятикомпонентная воздушная смесь.

## 1. Введение

Работа посвящена исследованию зоны релаксации за сильными ударными волнами (УВ) в пятикомпонентном воздухе. Изучение течений воздуха за ударным фронтом (УФ) является одной из важных проблем современной физической газодинамики. Быстрое повышение температуры газа внутри тонкого фронта УВ приводит к возбуждению внутренних степеней свободы молекул и химическим реакциям за УФ. Из экспериментов известно [1], [2], что в компонентах ударно нагретого воздуха вращательные степени свободы релаксируют гораздо быстрее колебательных, поэтому в релаксационной зоне за фронтом УВ распределение молекул по вращательным энергиям обычно считается равновесным, а колебательная и химическая релаксация рассматривается в режиме сильной неравновесности. В этом случае уравнения газодинамики и неравновесной кинетики нужно решать совместно и выбор модели кинетических процессов приобретает особую важность при определении основных макропараметров течения. При численном моделировании колебательной и химической релаксации в высокотемпературных потоках воздуха используются разные подходы, основанные как на детальном поуровневом описании неравновесных процессов [4], (см. также ссылки в [3]), так и на упрощенных многотемпературных моделях [5], [6], [7], являющихся более экономичными и поэтому полезными для практического использования, особенно при выполнении серийных расчетов.

В настоящей работе течения ударно нагретого воздуха исследованы в трехтемпературном приближении с учетом неравновесных колебательных распределений ангармонических осцилляторов, справедливых как при слабом, так и при сильном колебательном воз-

буждении [8], [9], [10]. Расчеты также проводились на основе упрощенного описания кинетики: без учета ангармоничности колебаний и в рамках однотемпературной модели термически равновесной смеси с неравновесными химическими реакциями. Показано сравнение макроскопических параметров течений за УФ, полученных на основе разных подходов, при числах Маха перед УФ  $M = 13, 16$ . Важной проблемой, возникающей при моделировании неравновесных течений, является определение коэффициентов скорости рассматриваемых процессов, входящих в уравнения кинетики. В работе показано влияние неравновесных распределении молекул азота и кислорода на двухтемпературные коэффициенты скорости химических реакций в высокотемпературном воздухе.

## 2. Колебательные распределения и макропараметры

В работе воздух рассматривается как пятикомпонентная смесь  $N_2/O_2/NO/N/O$ , в которой при столкновениях частиц происходят  $VT$  обмены колебательной и поступательной энергией,  $VV$  обмены колебательными энергиями сталкивающихся молекул, а также диссоциация, рекомбинация и обменные реакции Зельдовича:



$M = N_2, O_2, NO, N, O$  – партнер по столкновению,



Одновременные  $TRV$  обмены поступательной, вращательной и колебательной энергией происходят со значительно меньшей вероятностью и поэтому в работе не учитываются.

Для описания неравновесной кинетики используется трехтемпературное приближение [3], основанное на экспериментальных данных [1], [11] о быстром  $VV_1^{N_2-N_2}$  и  $VV_1^{O_2-O_2}$  обмене колебательными энергиями при столкновениях молекул одного и того же сорта по сравнению с  $VV_2^{N_2-O_2}$  энергообменами разных молекул и  $VT$  переходами колебательной энергии в поступательную. При этом распределение молекул азота и кислорода по колебательным уровням  $i$  с учетом ангармоничности колебаний может быть представлено распределением Тринора [8]:

$$n_{ci} = \frac{n_c}{Z_c^{vibr}(T, T_1^c)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c}\right), \quad c = N_2, O_2, \quad (6)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $\varepsilon_i^c$  и  $\varepsilon_1^c$  – колебательные энергии молекул сорта  $c$  на уровне  $i$  и при  $i = 1$ , отсчитываемые от энергии нулевого уровня;  $n_c$  – числовые плотности;  $T$  – температура газа;  $T_1^c$  – температуры первых колебательных уровней молекул  $N_2$  и  $O_2$ ;

$Z_c^{vibr}(T, T_1^c) = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c}\right)$  – колебательные статистические суммы.

В настоящей работе, следуя схеме Зельдовича химических реакций в воздухе, мы не учитываем колебательно возбуждение молекул  $NO$ , принимая во внимание их малую долю в рассматриваемой смеси. Это предположение используется во многих работах при расчетах кинетики в воздухе: считается, что прямые реакции (4), (5) происходят в эндотермическом режиме и энергия реагентов тратится лишь на преодоление порога реакции [11, 12].

Распределение (6) переходит в распределение Больцмана с колебательной температурой  $T_v^c = T_1^c$  для гармонических осцилляторов ( $\varepsilon_i^c = i\varepsilon_1^c$ ), а при  $T_1^c = T$  описывает термически равновесную смесь. Триноровское распределение справедливо на всех колебательных уровнях при слабом колебательном возбуждении ( $T_1^c < T$ ), а при  $T_1^c > T$  адекватно описывает заселенности лишь нижних уровней  $i < i^*$ , где  $i^*$  соответствует минимуму распределения (6) [9]. Колебательные распределения, справедливые на всех уровнях в сильно возбужденном газе (при  $T_1^c > T$ ), выведены в работе [9] из уравнений баланса заселенностей в однокомпонентном газе и в работе [10] из кинетических уравнений для функций распределения в реагирующей смеси. Выражения, полученные в [10], имеют вид:

$$n_{ci} = \frac{C_1^c}{Z_c^{vibr}(T, T_1^c)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c}\right), \text{ при } 0 \leq i \leq i_c^*,$$

$$n_{ci} = \frac{\Gamma^c}{i+1}, \text{ при } i_c^* \leq i \leq i_c^{**}, \quad (7)$$

$$n_{ci} = \frac{C_3^c}{Z_c^{vibr}(T)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT}\right), \text{ при } i_c^{**} \leq i \leq L_c, \quad c = N_2, O_2.$$

Формулы, определяющие нормировочные коэффициенты  $C_1^c$ ,  $\Gamma^c$ ,  $C_3^c$  и значения  $i_c^*$ ,  $i_c^{**}$ , даны в [10].

На рис. 1 (а, б) представлены неравновесные распределения (6), (7) молекул азота и кислорода, а также равновесные (с температурой  $T$ ) и неравновесные (с температурами  $T_v^{N_2}$ ,  $T_v^{O_2}$ ) распределения Больцмана в зависимости от  $i$  при разных значениях  $T$  и  $T_1^{N_2}$ ,  $T_1^{O_2}$ .

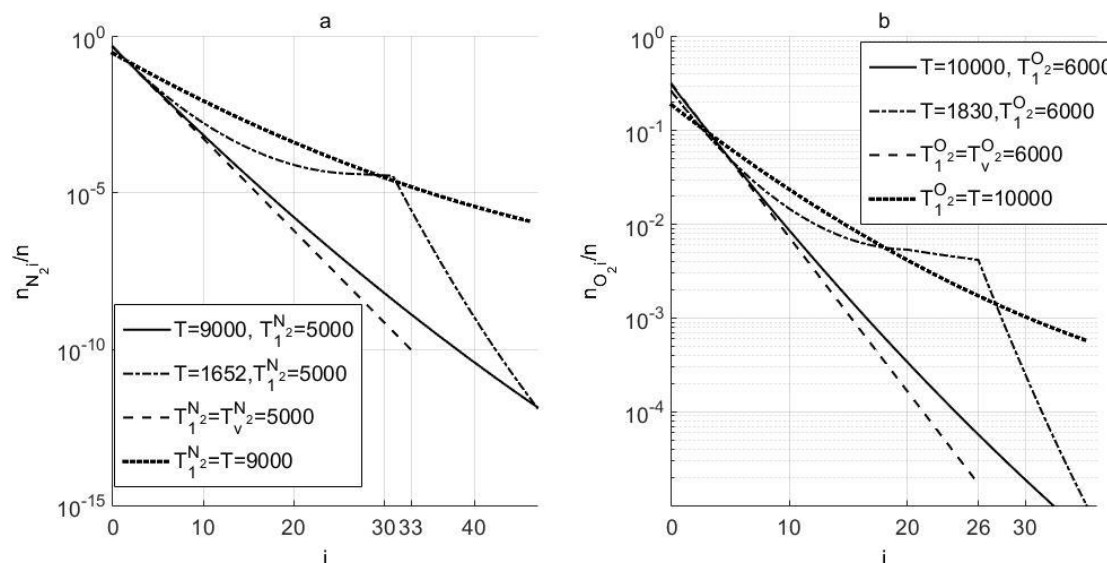


Рис. 1. Заселенности колебательных уровней  $n_{N_2i}$  (а) и  $n_{O_2i}$  (б) в зависимости от уровня  $i$  при фиксированных  $T$  и  $T_1^{N_2}$ ,  $T_1^{O_2}$ .

При одних и тех же значениях колебательных температур показано сравнение заселенностей, описываемых распределением Тринора при слабом колебательном возбуждении (сплошные кривые,  $T > T_1^c$ ), составным распределением (8) при сильном колебательном возбуждении (пунктир с точкой,  $T < T_1^c$ ) и неравновесными больцмановскими распределениями гармонических осцилляторов при двух значениях  $T_1^c$  (пунктир и точки). Также видно, что при условии  $T_1^c > T$  заселенности нижних уровней ( $i < i_c^*$ ) описываются триноровской частью составного распределения, на средних уровнях ( $i_c^* < i < i_c^{**}$ ) распределение

имеет платообразный характер, а при  $i > i_c^{**}$  описывается распределением Больцмана с эффективным нормировочным коэффициентом.

Распределения (6), (7) позволяют получить из кинетических уравнений замкнутую систему уравнений для макропараметров:  $n_{N_2}(\vec{r}, t)$ ,  $n_{O_2}(\vec{r}, t)$ ,  $n_{NO}(\vec{r}, t)$ ,  $n_N(\vec{r}, t)$ ,  $n_O(\vec{r}, t)$ ,  $T(\vec{r}, t)$ ,  $\vec{v}(\vec{r}, t)$  (макроскопическая скорость),  $T_1^{N_2}(\vec{r}, t)$ ,  $T_1^{O_2}(\vec{r}, t)$ , описывающих течение воздуха в трехтемпературном приближении [3], [5]. В термически равновесной смеси ( $T_1^c = T$ ) макропараметрами потока являются функции  $n_{N_2}(\vec{r}, t)$ ,  $n_{O_2}(\vec{r}, t)$ ,  $n_{NO}(\vec{r}, t)$ ,  $n_N(\vec{r}, t)$ ,  $n_O(\vec{r}, t)$ ,  $T(\vec{r}, t)$ ,  $\vec{v}(\vec{r}, t)$ .

В случае одномерного стационарного течения невязкого нетеплопроводного газа за прямой УВ система уравнений для макропараметров в трехтемпературном приближении, полученная в [3], записывается в виде:

$$\frac{d(n_{N_2} v)}{dx} = R_{N_2}^{2\leftrightarrow 2} + R_{N_2}^{2\leftrightarrow 3}, \quad (8)$$

$$\frac{d(n_{O_2} v)}{dx} = R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2} + R_{O_2}^{2\leftrightarrow 3}, \quad (9)$$

$$\frac{d(n_{NO} v)}{dx} = R_{NO}^{2\leftrightarrow 2} + R_{NO}^{2\leftrightarrow 3}, \quad (10)$$

$$\frac{d(n_N v)}{dx} = -R_{N_2}^{2\leftrightarrow 2} + R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2} - 2R_{N_2}^{2\leftrightarrow 3} + R_{NO}^{2\leftrightarrow 3}, \quad (11)$$

$$\frac{d(n_O v)}{dx} = R_{N_2}^{2\leftrightarrow 2} - R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2} - 2R_{O_2}^{2\leftrightarrow 3} + R_{NO}^{2\leftrightarrow 3}, \quad (12)$$

$$\frac{d(\rho_{N_2} W_{N_2} v)}{dx} = R_{N_2}^W, \quad (13)$$

$$\frac{d(\rho_{O_2} W_{O_2} v)}{dx} = R_{O_2}^W, \quad (14)$$

$$\rho v = \rho_0 v_0, \quad (15)$$

$$\rho v^2 + p = \rho_0 v_0^2 + p_0, \quad (16)$$

$$h + \frac{v^2}{2} = h_0 + \frac{v_0^2}{2}, \quad (17)$$

где  $W_c$  – среднее число колебательных квантов молекул  $N_2$  и  $O_2$  в расчете на единицу массы:

$$\rho_c W_c = \sum_i i n_{ci}, \quad c = N_2, O_2,$$

$p$  – давление,  $x$  – расстояние от УФ, индекс "0" обозначает параметры перед УФ,  $h$  – энтальпия единицы массы смеси [3].

Релаксационные члены в уравнениях (8) – (12) имеют вид:

$$R_{N_2}^{2\leftrightarrow 2} = n_{NO} n_N k_{NO, N_2}^{N, O} - n_{N_2} n_O k_{N_2, NO}^{O, N}, \quad R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2} = n_{NO} n_O k_{NO, O_2}^{O, N} - n_{O_2} n_N k_{O_2, NO}^{N, O}, \quad (18)$$

$$R_{N_2}^{2\leftrightarrow 3} = \sum_M n_M (n_N^2 k_{rec N}^M - n_{N_2} k_{N_2 diss}^M), \quad (19)$$

$$R_{O_2}^{2\leftrightarrow 3} = \sum_M n_M (n_{O_2}^2 k_{rec\ O}^M - n_{O_2} k_{O_2\ diss}^M), \quad (20)$$

$$R_{NO}^{2\leftrightarrow 3} = \sum_M n_M (n_N n_{O_2} k_{rec\ N,O}^M - n_{NO} k_{NO\ diss}^M), \quad (21)$$

где  $k_{N_2,NO}^{O,N}$ ,  $k_{O_2,NO}^{N,O}$ ,  $k_{NO,N_2}^{N,O}$ ,  $k_{NO,O_2}^{O,N}$ ,  $k_{N_2\ diss}$ ,  $k_{O_2\ diss}$ ,  $k_{NO\ diss}$ ,  $k_{rec\ N}$ ,  $k_{rec\ O}$ ,  $k_{rec\ N,O}$  – коэффициенты скорости прямых и обратных реакций Зельдовича (4) и (5), диссоциации и рекомбинации (1) – (3).

Правые части уравнений (13), (14) характеризуют изменение числа колебательных квантов молекул азота и кислорода в результате  $VT$  и  $VV_2^{N_2-O_2}$  обменов колебательной энергией и химических реакций:

$$R_c^W = R_c^{WVT} + R_c^{WV_2} + R_c^{W2\leftrightarrow 2} + R_c^{W2\leftrightarrow 3}, \quad c = N_2, O_2, \quad (22)$$

$$R_{N_2}^{W2\leftrightarrow 2} = \sum_i i (n_{NO} n_N k_{NO,N_2i}^{N,O} - n_{N_2} n_O k_{N_2i,NO}^{O,N}), \quad (23)$$

$$R_{O_2}^{W2\leftrightarrow 2} = \sum_i i (n_{NO} n_O k_{NO,O_2i}^{O,N} - n_{O_2} n_N k_{O_2i,NO}^{N,O}), \quad (24)$$

$$R_{N_2}^{W2\leftrightarrow 3} = \sum_M n_M \sum_i i (n_N^2 k_{rec,N_2i}^M - n_{N_2i} k_{N_2i,diss}^M), \quad (25)$$

$$R_{O_2}^{W2\leftrightarrow 3} = \sum_M n_M \sum_i i (n_{O_2}^2 k_{rec,O_2i}^M - n_{O_2i} k_{O_2i,diss}^M), \quad (26)$$

$$R_c^{WVT} = \sum_M n_M \sum_{ii'} i (n_{ci} k_{ci'i}^M - n_{ci'} k_{ci'i'}^M), \quad c = N_2, O_2, \quad (27)$$

$$R_c^{WV_2} = \sum_{ii'} i \sum_{kk'} (n_{ci} n_{dk'} k_{ci'i}^{dk'k} - n_{ci'} n_{dk} k_{ci'i'}^{dkk'}), \quad c = N_2, d = O_2; \quad c = O_2, d = N_2, \quad (28)$$

где  $k_{N_2i,NO}^{O,N}$ ,  $k_{O_2i,NO}^{N,O}$ ,  $k_{NO,N_2i}^{N,O}$ ,  $k_{NO,O_2i}^{O,N}$ ,  $k_{N_2i\ diss}$ ,  $k_{O_2i\ diss}$ ,  $k_{rec,N_2i}$ ,  $k_{rec,O_2i}$  – зависящие от колебательных уровней коэффициенты скорости реакций обмена, диссоциации и рекомбинации,  $k_{ci'i}^M$  и  $k_{ci'i}^{dk'k}$  – коэффициенты скорости  $VT$  и  $VV_2^{N_2-O_2}$  переходов энергии.

### 3. Двухтемпературные коэффициенты скорости реакций в воздухе

Двухтемпературные коэффициенты скорости диссоциации компонентов воздуха изучены во многих работах (см. ссылки в [3], [11], [13]). На основе распределений (6), (7) эти коэффициенты подробно исследованы в [14]. В настоящей работе рассматриваются двухтемпературные коэффициенты скорости прямых реакций обмена (4), (5), определяемые следующими формулами:

$$k_{N_2,NO}^{O,N}(T, T_1^{N_2}) = \frac{1}{n_c} \sum_i n_{N_2i}(T, T_1^{N_2}) k_{N_2i,NO}^{O,N}(T), \quad (29)$$

$$k_{O_2,NO}^{N,O}(T, T_1^{O_2}) = \frac{1}{n_c} \sum_i n_{O_2i}(T, T_1^{O_2}) k_{O_2i,NO}^{N,O}(T), \quad (30)$$

Для вычисления поуровневых коэффициентов  $k_{N_2 i, NO}^{O, N}$ ,  $k_{O_2 i, NO}^{N, O}$  использовалась модель, предложенная в работе [15] на основе теории химически активных столкновений (см. также [11]).

Ниже на рис. 2 (а, б) приводятся результаты расчетов коэффициентов  $k_{N_2, NO}^{O, N}$  и  $k_{O_2, NO}^{N, O}$  при разных температурах  $T$ ,  $T_1^{N_2}$ ,  $T_1^{O_2}$  на основе четырех распределений: составного (7), триноровского (6), неравновесного больцмановского и равновесного больцмановского распределений.

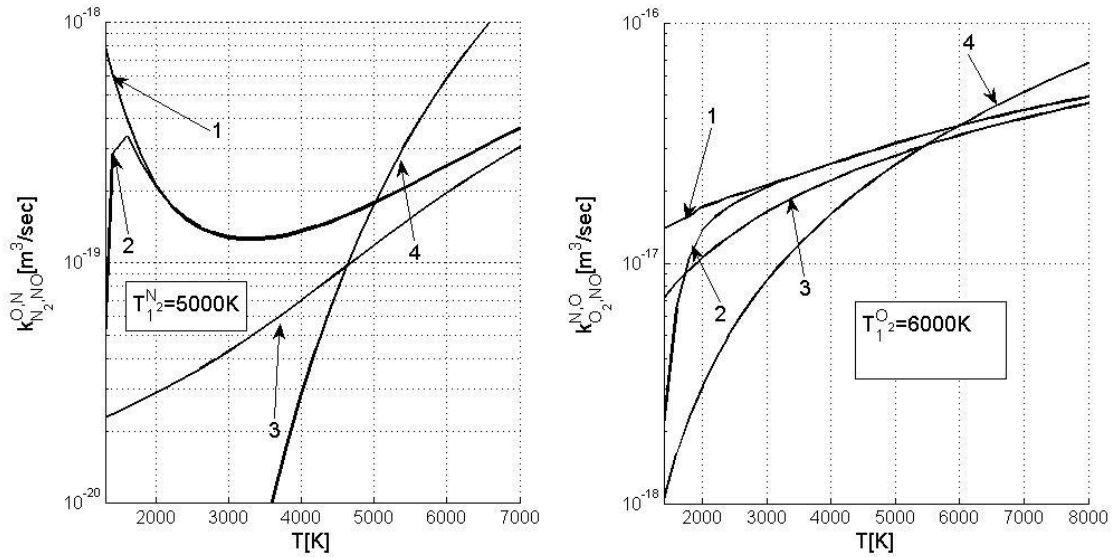


Рис. 2. Коэффициенты  $k_{N_2, NO}^{O, N}$  (а) и  $k_{O_2, NO}^{N, O}$  (б) в зависимости от  $T$  на основе составного распределения – (1), распределения Тринора – (2), неравновесного распределения Больцмана – (3) – гармонические осцилляторы, равновесного распределения Больцмана – (4).

Показано влияние колебательных распределений молекул  $N_2$  и  $O_2$  на коэффициенты скорости обменных реакций. В области  $T < T_1^c$  двухтемпературные коэффициенты превышают равновесные. С ростом  $T_1^c / T$  увеличивается влияние составного распределения на коэффициенты скорости. Можно заметить немонотонное изменение коэффициентов  $k_{N_2, NO}^{N, O}(T, T_1^{N_2})$  с увеличением  $T$ . Это объясняется тем, что увеличение температуры газа при фиксированной колебательной температуре приводит к сближению температур  $T$  и  $T_1^{N_2}$ , при этом уменьшаются заселенности средних уровней и их вклад в осредненные коэффициенты. После того, как температура газа достигает колебательной температуры и становится больше, чем  $T_1^{N_2}$ , заселенности колебательных уровней молекул азота и осредненные коэффициенты скорости реакций (4), (5) возрастают с ростом  $T$ . Коэффициенты  $k_{O_2, NO}^{N, O}$  возрастают монотонно при рассмотренных значениях температур. Отметим, что коэффициенты скорости обменных реакций, осредненные по неравновесному больцмановскому распределению (гармонический осциллятор), не превышают коэффициентов, осредненных по распределению Тринора (ангармонический осциллятор).

При численном интегрировании системы уравнений (8) – (17) коэффициенты скорости обменных реакций вычислялись на основе поуровневой модели [15], [11], для коэффициентов скорости диссоциации использовалась модель Тринора – Маррона [16] с равновесными коэффициентами, найденными по формуле Аррениуса с параметрами, приведенными в [17]. Коэффициенты скорости  $VV_2^{N_2-O_2}$  и  $VT$  переходов колебательной энергии находились по

обобщенным формулам теории Шварца, Славского, Герцфельда [11]. Для определения коэффициентов скорости обратных процессов использовался принцип детального баланса [3].

#### 4. Численные результаты

Решение задачи о течении воздуха за УВ получено в трехтемпературном и одготемпературном приближениях на основе четырех видов колебательных распределений: составного (7) и триноровского (6) распределений ангармонических осцилляторов, неравновесного больцмановского распределения гармонических осцилляторов и равновесного одготемпературного распределения ангармонических осцилляторов. Системы уравнений для макропараметров интегрировались при следующих условиях перед УФ:  $T(0) = 271\text{ К}$ ,  $p = 100\text{ Па}$ , химический состав смеси  $n_{N_2}(0) / n(0) = 0.79$ ,  $n_{O_2}(0) / n(0) = 0.21$  ( $n(0)$  – числовая плотность смеси), число Маха  $M = 13$ ,  $M = 16$ . Заселенности колебательных уровней молекул набегающего потока описывались равновесными больцмановскими распределениями при  $T_1^{N_2}(0) = T_1^{O_2}(0) = T(0)$ .

Параметры непосредственно за УВ в трехтемпературном приближении определялись из условий сохранения массы, импульса, энергии и общего числа колебательных квантов молекул азота и молекул кислорода с учетом постоянного состава смеси. При этом учитывалось, что внутри фронта происходит релаксация поступательных, вращательных степеней свободы молекул азота и кислорода, а также  $VV_1^{N_2-N_2}$ ,  $VV_1^{O_2-O_2}$  обмены колебательными квантами. Остальные переходы энергии и химические реакции внутри фронта считались замороженными.

Сразу отметим, что в рассматриваемом случае равновесного набегающего потока различия значений макропараметров, найденных на основе составного (7) и триноровского (6) распределений, не превышает 0.1%. Поэтому далее мы приводим результаты, полученные на основе триноровского и больцмановских распределений (неравновесного с температурами  $T_v^{N_2}$ ,  $T_v^{O_2}$ ) и равновесного (одготемпературного).

В работе [4] в рамках поуровневого описания колебательной и химической кинетики показано, что колебательное возбуждение молекул набегающего потока может приводить к существенному изменению структуры релаксационной зоны. Аналогичных эффектов можно ожидать и при использовании трехтемпературного описания релаксационной зоны за УВ, возникающих в неравновесных потоках.

На рисунке 3а показано изменение температуры газа  $T$ , колебательных температур  $T_1^{N_2}$  и  $T_1^{O_2}$  ангармонических осцилляторов,  $T_v^{N_2}$  и  $T_v^{O_2}$  гармонических осцилляторов в зависимости от  $x$  при  $M = 13, 16$ . Видно, что использование одготемпературного приближения приводит к недооценке температуры газа в релаксационной зоне за ударным фронтом, так как в этом приближении переход поступательной энергии в колебательную происходит уже внутри УФ. Различие между значениями температуры газа, найденными в трехтемпературном и одготемпературном приближениях, в начале релаксационной зоны достигает 18% при  $M = 13$  и увеличивается с ростом  $M$ . Это различие уменьшается с ростом  $x$  по мере приближения к термическому и химическому равновесию и не превосходит 1% при  $x > 5$  см в рассмотренных условиях.

Пренебрежение ангармоничностью колебаний (рис. 3б) приводит к завышенным значениям температуры газа и заниженным значениям колебательных температур вблизи фронта, так как колебательное возбуждение гармонических осцилляторов в начале релаксационной зоны происходит медленнее, чем ангармонических. С ростом  $x$  использование модели гармонических осцилляторов приводит к недооценке температуры газа. Максимальное влияние эффектов ангармоничности на температуру газа в рассмотренных условиях достигает 8.5%



Процесс колебательного возбуждения молекул кислорода за УФ происходит значительно активнее, чем возбуждение молекул азота. С увеличением  $x$  колебательная температура  $T_1^{O_2}$  уменьшается быстрее, чем  $T_1^{N_2}$  вследствие более активной диссоциации молекул кислорода и реакции (5).

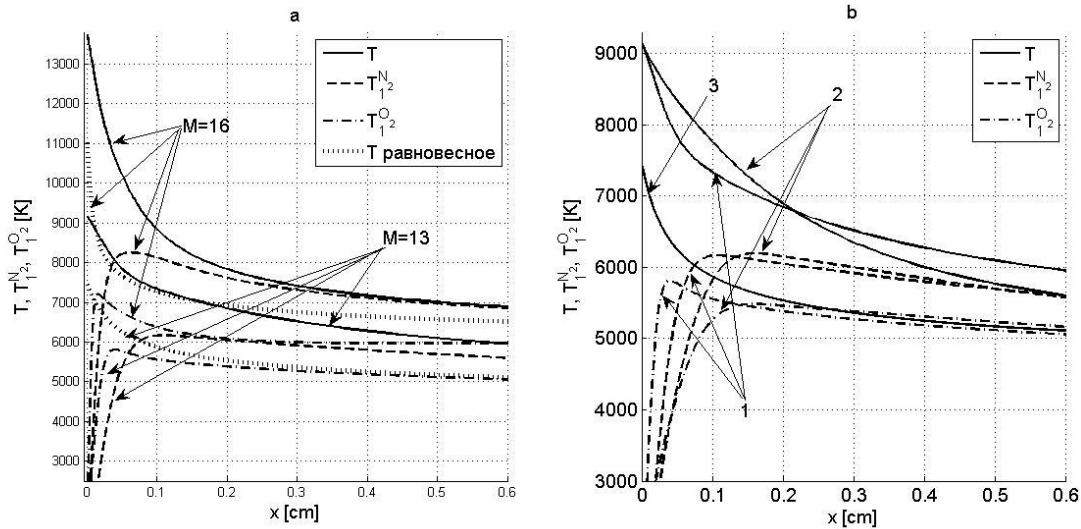


Рис. 3. Температуры  $T$ ,  $T_1^{N_2}$ ,  $T_1^{O_2}$  в зависимости от  $x$ . (а): трехтемпературное и однетемпературное приближение,  $M=13,16$ ; (б):  $T$ ,  $T_1^{N_2}$ ,  $T_1^{O_2}$  на основе распределения Тринора – (1), неравновесного распределения Больцмана – (2), равновесного распределения Больцмана – (3),  $M = 13$ .

Результаты показали, что в случае равновесного набегающего потока во всей релаксационной зоне значения  $T_1^{O_2}$  и  $T_1^{N_2}$  не превышают температуру газа. В этом случае распределение Тринора, учитывающее реальные спектры молекул, адекватно описывает заселенности всех колебательных уровней молекул кислорода и азота и может быть использовано с удовлетворительной точностью при численном моделировании течений ударно нагретого воздуха.

Рис. 4 и 5а показывают изменение вдоль релаксационной зоны числовых плотностей молекул азота, кислорода и окиси азота, найденных на основе распределения Тринора, неравновесного распределения Больцмана гармонических осцилляторов и в однетемпературном приближении. В однетемпературном воздухе занижены плотности молекул  $N_2$ ,  $O_2$  (рис. 4 а,б), а в начале релаксационной зоны завышены плотности молекул  $NO$  (рис. 5а).

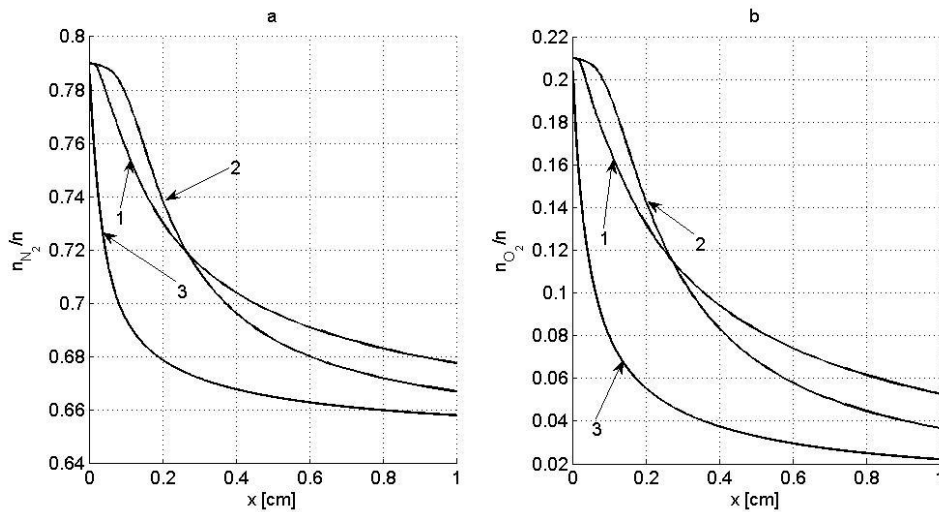


Рис. 4. Безразмерные числовые плотности  $n_{N_2} / n$  (а),  $n_{O_2} / n$  (б) в зависимости от  $x$  на основе распределения Тринора – (1), неравновесного распределения Больцмана – (2), однетемпературное

приближение – (3),  $M = 13$ .

В этом приближении термическое равновесие молекул азота и кислорода устанавливается уже внутри фронта, поэтому химические реакции начинаются сразу за УФ без задержки реакций диссоциации и обмена, обнаруженной в экспериментах [18, 19] и при численном моделировании поуровневой кинетики в потоках воздуха за УВ [4]. Различия между значениями  $n_{N_2}$ ,  $n_{O_2}$ , полученными в трехтемпературном и однотемпературном приближениях, достигают 8% и 50% для молекул азота и кислорода, соответственно.

На рисунке 5а видна задержка образования молекул  $NO$  в начале релаксационной зоны, связанная с необходимостью накопления свободных атомов в результате диссоциации. Немонотонный характер изменения числовой плотности молекул окиси азота объясняется возрастающей ролью обратных реакций обмена с ростом  $x$ . Пренебрежение ангармоничностью колебаний приводит к задержке химической релаксации вблизи фронта и завышенным значениям числовых плотностей молекул кислорода и азота на 15% и 3% соответственно, а затем к заниженным значениям на 33% и 2%.

Рис. 5б показывает изменение температуры газа, найденной в трех рассмотренных приближениях, вдоль всей релаксационной зоны до достижения предельного значения, соответствующего установлению колебательного и химического равновесия. Можно заметить, что упрощенные подходы, основанные на использовании равновесного ( $T_1^c = T$ ) и неравновесного распределений Больцмана ( $T_1^c = T_v^c \neq T$ ), приводят к более быстрому выходу на равновесное предельное значение температуры, чем более строгий подход, основанный на распределении Тринора.

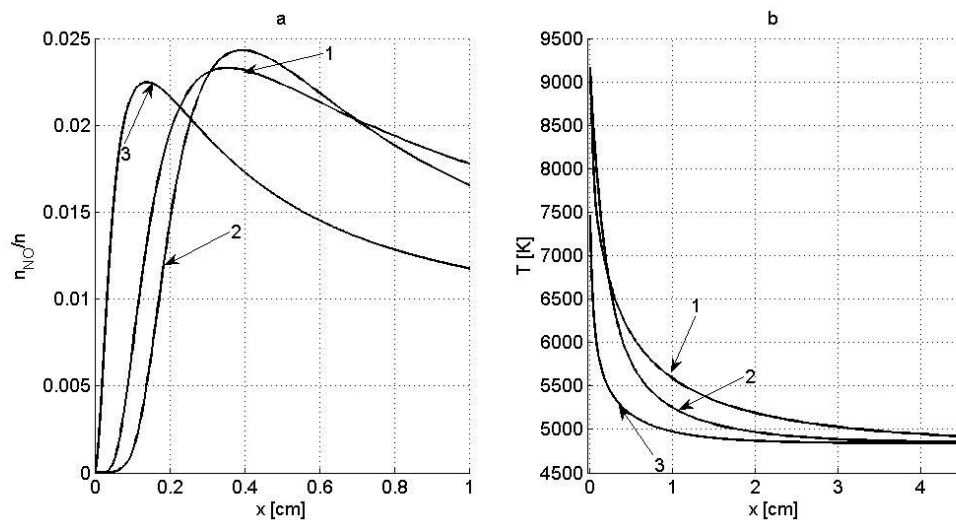


Рис. 5. Безразмерные числовые плотности  $n_{NO} / n$  (а) и температуры газа  $T$  (б) в зависимости от  $x$  на основе распределения Тринора – (1), неравновесного распределения Больцмана – (2), равновесного распределения Больцмана – (3),  $M = 13$ .

## 5. Заключение

Численное моделирование потоков воздуха за ударными волнами проведено на основе сильно-неравновесных, слабо-неравновесных и равновесных колебательных распределений с учетом ангармонических и гармонических колебаний молекул  $N_2$  и  $O_2$  при числах Маха  $M=13, 16$ .

Результаты показали, что при равновесных условиях в набегающем потоке значения параметров воздуха за УВ, найденные на основе сильнонеравновесных колебательных распределений молекул азота и кислорода и двухтемпературного распределения Тринора,

практически не различаются. При этом значения колебательных температур  $T_1^{N_2}$  и  $T_1^{O_2}$  во всей зоне релаксации не превышают значения температуры газа и распределение Тринорасправедливо для всех колебательных уровней. Поэтому распределение Тринора может быть рекомендовано для описания течения за УФ в рамках уравнений для макропараметров.

Однотемпературное приближение не дает адекватного описания течений колебательно-неравновесного воздуха и приводит к значительным отличиям температуры и состава от найденных в трехтемпературном приближении. Пренебрежение ангармоничностью колебаний и переход от распределения Тринора к неравновесному распределению Больцмана ( $T_1^c = T_v^c \neq T$ ) приводит к изменениям температуры и состава смеси. Наибольшее влияние эффекты ангармоничности оказывают на колебательные температуры и достигают 44% в начале зоны релаксации при вычислении  $T_1^{O_2}$ .

В работе также показано влияние неравновесных колебательных распределений на коэффициенты скорости химических реакций в воздухе.

В конце зоны релаксации все рассмотренные модели распределений приводят к значениям параметров, которые достигаются при термическом и химическом равновесии. При этом использование приближенных подходов приводит к более короткой длине релаксационной зоны.

## Благодарности и ссылки на гранты

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №15-01-02373, и СПбГУ, НИР 6.37.163.2014.

## Литература

1. Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965. 484с.
2. R. Brun (Ed.) High Temperature Phenomena in Shock Waves, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2012. 337 p.
3. Nagnibeda E., Kustova E. Nonequilibrium Reacting Gas Flows. Kinetic Theory of Transport and Relaxation Processes, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009.
4. Kunova O.V., Nagnibeda E.A. State-to-state description of reacting air flows behind shock waves // Chemical Physics, 2014. Vol. 441, pp. 66-76.
5. Chikhaoui A., Dudon J.P., Geneys S., Kustova E.V., Nagnibeda E.A. Multitemperature kinetic model for heat transfer in reacting gas mixture // Phys. Fluids. 2000. Vol. 12. № 1. P. 220–230.
6. Colonna G., Armenise I., Bruno D., Capitelli M. Reduction of state-to-state kinetics to macroscopic models in hypersonic flows, Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Vol. 20, N 3, 2006, pp. 477-486.
7. Colonna G., Pietanza L.D., Capitelli M. Reduced two-level approach for air kinetics in recombination regime, AIP Conference Proceedings, Vol. 1333, N 1, 2011, pp. 1365-1370.
8. Treanor C.E., Rich J.W., Rehm R.G. Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange dominated collisions. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. P. 1798–1807.
9. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
10. Kustova E.V., Nagnibeda E.A. New kinetic model of transport processes in the strong nonequilibrium gas // Rarefied Gas Dynamics 19 / Ed. by J. Harvey and G. Lord. Vol. 1. Oxford, New York, Tokyo. 1995. Oxford Univ. Press. P. 7884.
11. Физико-химические процессы в газовой динамике /под редакцией Черного Г.Г. и Лосева С.А. / М.: Науч. мир. 2007. Т.1, 2002. Т.2. 368 с.
12. Capitelli M., Ferreira C.M., Gordiets B.F., Osipov A.I. Plasma kinetics in atmospheric gases. Berlin: Springer-Verlag, 2000
13. Погосбекян М.Ю., Сергиевская А.Л. Моделирование динамики молекулярных реакций и сравнительный анализ с теоретическими моделями применительно к термически неравно-

- весным условиям // Физико- химическая кинетика в газовой динамике. 2014. Том 15, вып. 3. 7с. <http://chemphys.edu.ru/issues/2014-15-3/articles/227/>
14. Базылевич С.С., Нагнибеда Е.А., Сеницын К.А. Коэффициенты скорости диссоциации в колебательно – неравновесном газе // Вестник СПбГУ. Серия 1: математика, механика, астрономия. вып. 3. 2006. с. 93 – 101.
  15. Warnatz J., Riedel U., Schmidt R. Different levels of air dissociation chemistry and its coupling with flow models. In: *Advanced in Hypersonic Flows, Vol.2: Modeling Hypersonic Flows*. Birkhauser, Boston, 1992. P. 67–103.
  16. Marrone P.V., Treanor C.E. Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels // *Phys. Fluids*. 1963. Vol. 6. N 9. P. 1215-1221.
  17. Scanlon T.J., White C., Borg M.K., Palharini R.C., Farbar E., Boyd I.D., Reese J.M., Brown R.E. Open-source direct simulation monte carlo chemistry modeling for hypersonic flows, *AIAA Journal* 53 (6) (2015) 1670–1680.
  18. Ibragimova L.B., Sergievskaya A.L., Levashov V.Y., Shatalov O.P., Tunik Y.V., Zabelinskii I.E. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000 – 10800 K, *J. Chem. Phys.* 139 (2013) 034317.
  19. Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Ибрагимова Л.Б., Сергиевская А.Л., Туник Ю. В., Шаталов О.П. Исследование колебательной релаксации и термически неравновесной диссоциации молекул O<sub>2</sub> за фронтом ударной волны // Физико- химическая кинетика в газовой динамике. 2013. Том 14, вып. 2. 8с. <http://chemphys.edu.ru/issues/2013-14-2/articles/383/>

Статья поступила в редакцию 23 ноября 2015 г.