

МЕХАНИКА

УДК 533.6.011
MSC 76L05

Моделирование неравновесных процессов за ударной волной в смеси углекислого газа и аргона*

С. А. Баталов, Е. В. Кустова

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Для цитирования: *Баталов С. А., Кустова Е. В.* Моделирование неравновесных процессов за ударной волной в смеси углекислого газа и аргона // Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия. 2023. Т. 10 (68). Вып. 2. С. 277–288. <https://doi.org/10.21638/spbu01.2023.209>

В работе построена замкнутая самосогласованная модель неравновесного течения смеси углекислого газа и аргона за фронтом плоской ударной волны. Использован обобщенный метод Чепмена — Энского в трехтемпературном приближении, учитывающем различные каналы колебательной релаксации в молекуле углекислого газа. Записана расширенная система уравнений Навье — Стокса — Фурье, состоящая из уравнений сохранения массы, импульса и энергии, дополненных уравнениями диффузии компонентов смеси и релаксационными уравнениями для колебательных мод молекулы CO_2 . Получены замыкающие соотношения для тензора напряжений, скорости диффузии, теплового потока и потоков колебательной энергии. Разработан и реализован алгоритм расчета коэффициентов сдвиговой и объемной вязкости, теплопроводности различных степеней свободы, диффузии и термодиффузии. Проведена валидация модели путем сравнения с экспериментальными данными для вязкости и теплопроводности углекислого газа и аргона, а также для коэффициента бинарной диффузии. Получено хорошее согласие с экспериментом. Проведен анализ зависимости коэффициентов переноса от температуры газа, температур колебательных мод и состава смеси. Разработанная модель готова для использования в численном моделировании ударных волн в смеси CO_2 –Ar.

Ключевые слова: коэффициенты переноса, трехтемпературная модель, ударная волна, углекислый газ, аргон.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (ID проекта 93022273).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2023

1. Введение. Численное моделирование сильнонеравновесных процессов в смесях реагирующих газов актуально для расчета входа спускаемых аппаратов в атмосферу планет, полетов на больших скоростях, решения задач экологии. В последние годы большое внимание уделяется исследованию неравновесных течений углекислого газа — основного компонента атмосферы Марса, а также нежелательного продукта техногенной деятельности человека [1].

В зависимости от степени отклонения от равновесия для описания течения могут применяться детальные поуровневые и сокращенные многотемпературные модели [2]. Наибольший практический интерес представляет многотемпературная модель неравновесных течений, так как она является более эффективной с вычислительной точки зрения. В недавних работах [3–5] представлены результаты и методы моделирования неравновесного течения однокомпонентного вязкого углекислого газа. Так, в исследовании [3] строится и реализуется многотемпературная модель процессов релаксации в CO_2 за ударной волной в одномерной постановке с учетом сдвиговой и объемной вязкости, теплопроводности поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы, а также различных каналов релаксации колебательной энергии молекулы углекислого газа, включая внутримодовый и межмодовый обмены. Ограничением данной модели является то, что она построена для чистого газа и не описывает процессы диффузии.

Моделирование течений за ударными волнами — одна из эталонных задач, позволяющих тестировать и определять пределы применимости различных теоретических подходов: классических и расширенных уравнений Навье — Стокса — Фурье, моментных методов, прямого статистического моделирования [3, 6–9]. При этом для валидации моделей обычно используются экспериментальные данные. Для одноатомных газов и компонентов воздуха имеется достаточное число надежных экспериментальных результатов [10–12], однако для CO_2 экспериментальные данные практически отсутствуют. Исключение составляет работа [13], в которой исследовано течение смеси CO_2 –Ar за ударной волной.

В настоящей работе мы обобщаем теоретическую модель, предложенную в [3], путем добавления еще одного компонента — аргона, с целью последующего сравнения с экспериментальными результатами [13] и валидации моделей кинетики и процессов переноса в углекислом газе. Для решения поставленной задачи использована многотемпературная модель для смеси газов с учетом внутренних колебательных степеней свободы молекулы CO_2 и без учета электронного возбуждения. В модели уравнения сохранения массы, импульса и энергии дополняются уравнениями релаксации для колебательной энергии объединенной (симметричной-деформационной) и антисимметричной мод молекулы CO_2 и уравнениями диффузии для компонентов смеси. Важную часть модели составляют алгоритмы вычисления коэффициентов переноса: вязкости, теплопроводности, диффузии, построенные строгими методами кинетической теории газов [2].

2. Трехтемпературная модель. Для описания процессов переноса и релаксации в неравновесных разреженных газах есть два принципиальных подхода: поуровневый и многотемпературный [2]. Мы остановимся на рассмотрении второго, так как он является более простым с точки зрения реализации (в этом подходе неравновесная кинетика описывается с помощью меньшего числа уравнений) и, следовательно, представляет больший практический интерес. Необходимым этапом моделирования является построение замкнутой системы уравнений для макропараметров.

2.1. Уравнения для макропараметров. Запишем систему уравнений динамики многокомпонентной смеси в одномерной постановке (рассматриваем квазиодномерную задачу о распространении ударной волны) при отсутствии химических реакций. Она состоит из уравнения неразрывности, уравнений для концентраций химических компонентов, уравнений сохранения импульса и полной энергии и дополнительных релаксационных уравнений:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{CO}_2}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_{\text{CO}_2}(v + V_{\text{CO}_2})) = 0, \quad (2)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial P_{xx}}{\partial x} = 0, \quad (3)$$

$$\rho \left(\frac{\partial E}{\partial t} + v \frac{\partial E}{\partial x} \right) + \frac{\partial q}{\partial x} + P_{xx} \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \quad (4)$$

$$\rho_{\text{CO}_2} \left(\frac{\partial E_{12}}{\partial t} + v \frac{\partial E_{12}}{\partial x} \right) + \frac{\partial q_{12}}{\partial x} = R_{12} + E_{12} \frac{\partial}{\partial x}(\rho_{\text{CO}_2} V_{\text{CO}_2}), \quad (5)$$

$$\rho_{\text{CO}_2} \left(\frac{\partial E_3}{\partial t} + v \frac{\partial E_3}{\partial x} \right) + \frac{\partial q_3}{\partial x} = R_3 + E_3 \frac{\partial}{\partial x}(\rho_{\text{CO}_2} V_{\text{CO}_2}). \quad (6)$$

Здесь ρ_c , n_c — массовая и числовая плотность частиц газа соответствующего химического сорта c ; ρ — плотность смеси; v — скорость потока; p — давление газа; E , E_{12} , E_3 — полная энергия и энергии колебательных мод в единице массы газа; V_c — компоненты скорости диффузии; P_{xx} — единственная компонента тензора напряжений, входящая в уравнения в одномерной постановке; q , q_{12} , q_3 — компоненты векторов теплового потока и потоков колебательной энергии в различных модах; R_{12} и R_3 — скорости колебательной релаксации; k — постоянная Больцмана; T — температура поступательного движения частиц. Плотности и концентрации связаны между собой следующими соотношениями:

$$\rho = \rho_{\text{CO}_2} + \rho_{\text{Ar}}, \quad n = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{Ar}}, \quad \rho_c = m_c n_c. \quad (7)$$

Здесь m_c — масса частицы химического сорта c . Описание энергий, потоковых и релаксационных членов приведено в следующих разделах.

Важно отметить, что при рассмотрении симметричной (1), деформационной (2) и антисимметричной (3) колебательных мод молекулы CO_2 мы вводим общую температуру T_{12} и энергию E_{12} для 1-й и 2-й мод вследствие того, что на практике происходит быстрое их уравнивание. Антисимметричная мода описывается собственной температурой T_3 и колебательной энергией E_3 . Переход к равновесию достигается за счет внутримодовых и межмодовых обменов колебательной энергией [5].

В отличие от работы [3], в данном исследовании учитываются диффузионные силы, поэтому в уравнениях для макропараметров фигурирует скорость диффузии V_c соответствующего сорта. Кроме того, удельные энергии и коэффициенты переноса зависят не только от T , T_{12} , T_3 , но также являются функциями молярных долей компонентов смеси.

2.2. Уравнения состояния. Для замыкания системы газодинамических уравнений необходимо записать термическое и калорическое уравнения состояния. Мы рассматриваем модель термически совершенного газа, $p = nkT$, и калорически несовершенного газа. Выражения для удельной внутренней энергии получены на основании многотемпературного подхода кинетической теории:

$$\rho E = \frac{3}{2}kT(n_{\text{CO}_2} + n_{\text{Ar}}) + \rho_{\text{CO}_2}(E_{\text{rot}} + E_{12} + E_3), \quad (8)$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{kT}{m_{\text{CO}_2}}, \quad (9)$$

$$E_{12} = \frac{1}{m_{\text{CO}_2} Z_{12}(T_{12})} \sum_{i_1, i_2} s_{i_1, i_2} \varepsilon_{i_1, i_2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i_1, i_2}}{kT_{12}}\right), \quad (10)$$

$$E_3 = \frac{1}{m_{\text{CO}_2} Z_3(T_3)} \sum_{i_3} s_{i_3} \varepsilon_{i_3} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i_3}}{kT_3}\right). \quad (11)$$

Здесь E_{rot} — удельная вращательная энергия; $s_{i_1, i_2} = i_2 + 1$; $s_{i_3} = 1$ — статистические веса объединенной и антисимметричной мод; $Z_{12}(T_{12})$ и $Z_3(T_3)$ — соответствующие колебательные статистические суммы. Основываясь на результатах исследования [3], можем записать:

$$Z_{12} = \sum_{i_1, i_2} s_{i_1, i_2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i_1, i_2}}{kT_{12}}\right), \quad Z_3 = \sum_{i_3} s_{i_3} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i_3}}{kT_3}\right), \quad (12)$$

где колебательные энергии в объединенной и антисимметричной модах имеют вид

$$\varepsilon_{i_1, i_2} = (2i_1 + i_2)\varepsilon_{010}, \quad \varepsilon_{i_3} = i_3\varepsilon_{001}, \quad (13)$$

i_1, i_2, i_3 — квантовые числа колебательных мод молекулы CO_2 ; $\varepsilon_{010}, \varepsilon_{001}$ — колебательные энергии соответствующих состояний.

2.3. Потоквые и релаксационные члены. Для полного замыкания системы необходимо записать потоквые и релаксационный члены в уравнениях (1)–(6). В первом приближении обобщенного метода Чепмена — Энского [2] поток тепла q задается выражением

$$q = q_{\text{tr,rot}} + q_{12} + q_3 + q_{\text{diff}}. \quad (14)$$

Здесь потоки поступательно-вращательной энергии, энергии объединенной и антисимметричной колебательных мод, а также поток тепла вследствие диффузии получены в виде

$$q_{\text{tr,rot}} = -\lambda'(T, n_{\text{CO}_2}, n_{\text{Ar}}) \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (15)$$

$$q_{12} = -\lambda_{12}(T_{12}, T) \frac{\partial T_{12}}{\partial x}, \quad (16)$$

$$q_3 = -\lambda_3(T_3, T) \frac{\partial T_3}{\partial x}, \quad (17)$$

$$q_{\text{diff}} = \sum_c (\rho_c h_c V_c - p D_{T_c} d_c), \quad (18)$$

где λ_{12} , λ_3 , λ' — коэффициенты теплопроводности (для колебательных и поступательно-вращательных мод); D_{T_c} — коэффициенты термодиффузии для каждого химического сорта. Удельная энтальпия компонентов задается выражениями:

$$h_{\text{CO}_2} = \frac{5}{2} \frac{kT}{m_{\text{CO}_2}} + E_{\text{rot}} + E_{12} + E_3, \quad h_{\text{Ar}} = \frac{5}{2} \frac{kT}{m_{\text{Ar}}}. \quad (19)$$

Выражения для скорости диффузии и диффузионной термодинамической силы:

$$V_c = - \sum_d D_{cd} d_d - D_{T_c} \frac{\partial}{\partial x} \ln T, \quad (20)$$

$$d_c = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{n_c}{n} \right) + \left(\frac{n_c}{n} - \frac{\rho_c}{\rho} \right) \frac{\partial}{\partial x} \ln p, \quad (21)$$

где D_{cd} — коэффициенты диффузии.

Единственную компоненту тензора напряжений [3] можно записать в виде

$$P_{xx} = p - \left(\frac{4}{3} \eta(T, n_{\text{CO}_2}, n_{\text{Ar}}) + \zeta(T, n_{\text{CO}_2}, n_{\text{Ar}}) \right) \frac{\partial v}{\partial x}. \quad (22)$$

Здесь η и ζ — коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости соответственно. Отметим, что введение объемной вязкости в уравнения Навье — Стокса — Фурье заметно влияет на профили макропараметров во фронте ударной волны [3, 6]; профили плотности для двухатомных газов оказываются заметно ближе к экспериментально измеренным. Также стоит отметить, что объемная вязкость ранее не учитывалась в уравнениях для течения смеси за фронтом ударной волны; в данном исследовании это делается впервые.

Релаксация в объединенной и антисимметричной модах [2] включает вклад внутримодового обмена поступательной и колебательной энергией $V T_2$, а также межмодовых обменов энергией $V V_{2-3}$, $V V_{1-2-3}$ между антисимметричной и другими колебательными модами:

$$R_{12} = R_{12}^{V T_2} + R_{12}^{V V_{2-3}} + R_{12}^{V V_{1-2-3}}, \quad (23)$$

$$R_3 = R_3^{V V_{2-3}} + R_3^{V V_{1-2-3}}. \quad (24)$$

Скорость колебательной релаксации в каждой моде R_{12} , R_3 можно вычислять с помощью модифицированного уравнения Ландау — Теллера или более современных многотемпературных моделей, предложенных в работе [14].

2.4. Коэффициенты переноса. Применение обобщенного метода Чепмена — Энскога позволяет выразить коэффициенты переноса через коэффициенты разложения функции распределения первого порядка в ряды по системам ортогональных полиномов Сонина и Вальдмана — Трубенбахера [2]. Для коэффициентов сдвиговой и объемной вязкости, многокомпонентной диффузии и термодиффузии имеем

$$\eta = \frac{kT}{2} \sum_c x_c b_{c,0}, \quad \zeta = -kT (x_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2,10} + x_{\text{Ar}} f_{\text{Ar},1}), \quad (25)$$

$$D_{cd} = \frac{1}{2n} d_{c,0}^d, \quad D_{T_{CO_2}} = -\frac{1}{2n} a_{CO_2,00}, \quad D_{T_{Ar}} = -\frac{1}{2n} a_{Ar,0}. \quad (26)$$

Здесь $x_c = n_c/n$; коэффициенты разложения $b_{c,0}$, $d_{c,0}^d$, $a_{c,rp}$, $f_{c,rp}$ определяются из решения соответствующих систем линейных уравнений [5]. Выпишем систему только для коэффициента сдвиговой вязкости η , она является наиболее простой:

$$\begin{pmatrix} H_{00}^{CO_2-CO_2} & H_{00}^{CO_2-Ar} \\ H_{00}^{Ar-CO_2} & H_{00}^{Ar-Ar} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} b_{CO_2,0} \\ b_{Ar,0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2}{kT} x_{CO_2} \\ \frac{2}{kT} x_{Ar} \end{pmatrix}. \quad (27)$$

Системы для оставшихся коэффициентов имеют схожий вид [5]. Теперь определим коэффициенты матрицы системы (интегральные скобки):

$$H_{00}^{cd} = \frac{16}{5} \frac{x_c x_d}{kT} \frac{m_c m_d}{(m_c + m_d)^2} \left(-\frac{10}{3} \Omega_{cd}^{(1,1)} + \Omega_{cd}^{(2,2)} \right), \quad d \neq c, \quad (28)$$

$$H_{00}^{cc} = \frac{16}{5} \sum_{c \neq b} \frac{x_c x_b}{kT} \frac{m_b}{(m_c + m_b)^2} \left(\frac{10}{3} \Omega_{cb}^{(1,1)} m_c + \Omega_{cb}^{(2,2)} m_b \right) + \frac{8}{5} \frac{x_c^2}{kT} \Omega_c^{(2,2)}. \quad (29)$$

Здесь $\Omega_{cd}^{(1,1)}$ и $\Omega_{cd}^{(2,2)}$ — стандартные Ω -интегралы [2]. Аналогичным образом определяются интегральные скобки и для других систем.

Далее запишем выражения для коэффициентов теплопроводности:

$$\lambda' = \lambda_{tr} + \lambda_{rot}, \quad \lambda_{tr} = \frac{5}{4} k (x_{CO_2} a_{CO_2,10} + x_{Ar} a_{Ar,1}), \quad \lambda_{rot} = \frac{m_{CO_2} n_{CO_2} c_{rot}}{\sum_c \frac{x_c}{\mathcal{D}_{CO_2c}}}, \quad (30)$$

$$\lambda_{12} = \frac{m_{CO_2} n_{CO_2} c_{12}}{\sum_c \frac{x_c}{\mathcal{D}_{CO_2c}}}, \quad \lambda_3 = \frac{m_{CO_2} n_{CO_2} c_3}{\sum_c \frac{x_c}{\mathcal{D}_{CO_2c}}}. \quad (31)$$

Здесь $c_{rot} = k/m_{CO_2}$ — удельная теплоемкость вращательных степеней свободы, $c_{12} = \partial E_{12}/\partial T_{12}$, $c_3 = \partial E_3/\partial T_3$ — удельные теплоемкости колебательных степеней свободы. Выражение для коэффициента бинарной диффузии имеет вид

$$\mathcal{D}_{cd} = \frac{3kT}{16nm_{cd}} \frac{1}{\Omega_{cd}^{(1,1)}}, \quad (32)$$

где $m_{cd} = m_c m_d / (m_c + m_d)$ — приведенная масса частиц сортов c и d .

Таким образом, на данном этапе построена замкнутая теоретическая многотемпературная модель, описывающая одномерное неравновесное течение смеси CO_2 – Ar . Модель впервые одновременно учитывает различные каналы колебательной релаксации, процессы диффузии и термодиффузии, объемную вязкость смеси. В дальнейших исследованиях предполагается численное решение уравнений (1)–(6).

3. Расчет коэффициентов переноса. В работе был реализован алгоритм расчета всех коэффициентов переноса смеси: сдвиговой и объемной вязкости, диффузии, термодиффузии, теплопроводности. При вычислении коэффициентов переноса для нахождения Ω -интегралов использовался потенциал взаимодействия Леннарда–Джонса.

Таблица 1. Равновесные коэффициенты сдвиговой вязкости ($\eta \cdot 10^6$ Па · с) и теплопроводности ($\lambda \cdot 10^3$ Вт/(м · К)) для чистого CO₂ и Ar

T, K	CO ₂					Ar				
	η			λ		η			λ	
	[15]	[17]	calc.	[15]	calc.	[15]	[17]	calc.	[15]	calc.
300	15.3	15.0	15.2	16.6	18.2	22.7	22.7	22.4	17.7	17.5
400	19.8	19.5	19.7	24.3	26.1	28.9	28.5	28.3	22.2	22.1
500	23.7	23.6	23.8	32.5	33.8	34.2	33.6	33.5	26.6	26.1
600	27.3	33.9	27.7	40.7	41.5	38.9	38.3	38.3	30.7	29.9
700	30.7	–	31.2	48.1	48.9	43.3	–	42.8	34.1	33.4
800	33.8	39.5	34.6	55.4	56.1	47.4	46.4	47.1	37.4	36.7
900	36.8	–	37.8	62.0	63.0	51.4	–	51.1	40.6	39.9
1000	39.5	–	40.8	68.3	69.7	55.1	53.5	54.9	43.6	42.9

Для валидации модели был проведен расчет коэффициентов теплопроводности и сдвиговой вязкости отдельно для чистого углекислого газа и аргона, коэффициента бинарной диффузии для смеси. В табл. 1 коэффициенты теплопроводности и сдвиговой вязкости, измеренные экспериментально [15, 16] и полученные численно, представлены в случае равновесия ($T = T_{12} = T_3$) при давлении $p = 1$ бар = 10^5 Па. Также в этой таблице приведены данные для коэффициентов вязкости из справочника [17]. В данном случае полный коэффициент теплопроводности CO₂ получается суммированием коэффициентов $\lambda(T) = \lambda'(T) + \lambda_{12}(T) + \lambda_3(T)$. Сравнение показывает, что для аргона отклонение коэффициента сдвиговой вязкости от экспериментальных данных составляет 1 %, 2 %, где первое значение — это среднее отклонение, а второе — максимальное. Для коэффициента теплопроводности среднее и максимальное отклонения составляют 2 %, 3 %. Таким образом, расчеты коэффициентов для аргона хорошо согласуются с экспериментом. Для углекислого газа в рассматриваемом диапазоне условий отклонения для коэффициента сдвиговой вязкости составляют 2 %, 3 %, а для коэффициента теплопроводности — 4 %, 10 %; с ростом температуры отклонение уменьшается.

Таблица 2. Коэффициент бинарной диффузии ($D_{\text{CO}_2-\text{Ar}}$, см²/с) для смеси CO₂–Ar

T, K	300	400	500	600	700	800	900	1000
calc.	0.14	0.24	0.37	0.51	0.66	0.84	1.02	1.23
[17], 3–10 %	0.15	0.27	0.4	0.56	0.73	0.93	1.14	1.37
Δ , %	6.2	7.8	8.7	9.3	9.8	10.1	10.4	10.6

В табл. 2 приведены значения коэффициента бинарной диффузии для различных температур газа, полученные численно и на основании эмпирической формулы [17], давление смеси равно атмосферному $p = 101300$ Па. Стоит отметить, что с ростом температуры отклонение расчетного значения коэффициента бинарной диффузии от экспериментального несколько увеличивается и достигает ≈ 10 % при $T = 1000$ К. В данной работе используется потенциал Леннарда — Джонса; для температуры выше 1000 К для повышения точности в дальнейшем планируется применить потенциал Борна — Майера. Тем не менее отличие от результатов [17] не пре-

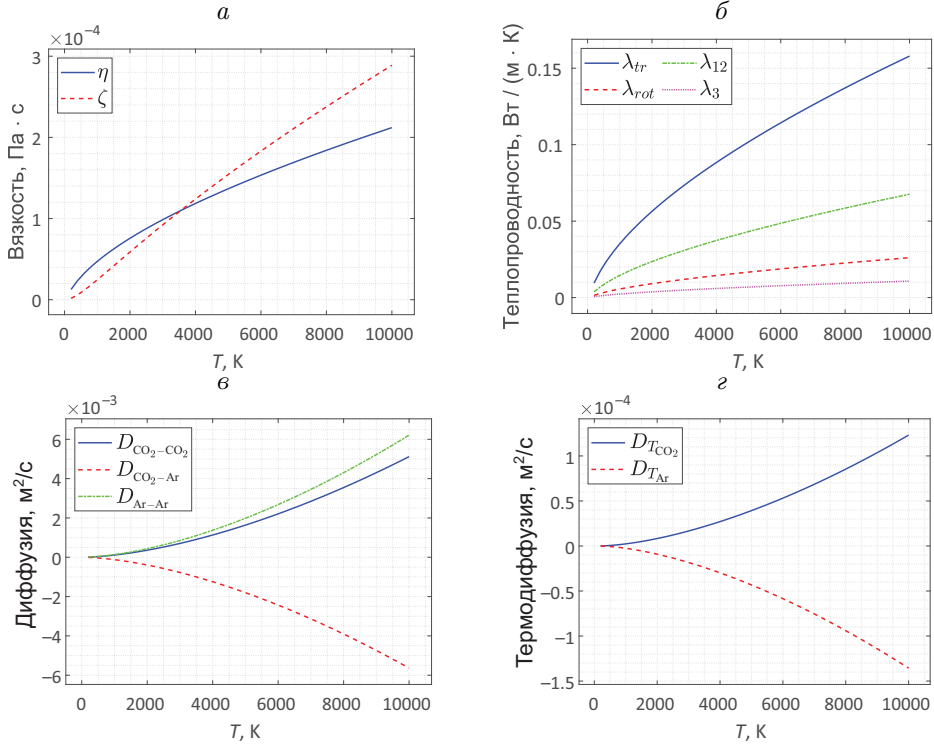


Рис. 1. Коэффициенты переноса как функции температуры: а – $\eta(T)$, $\zeta(T)$; б – $\lambda_{tr}(T)$, $\lambda_{rot}(T)$, $\lambda_3(T)$; в – $D_{cd}(T)$; г – $D_{Tc}(T)$.

вышает ошибки аппроксимации, поэтому полученные результаты можно считать удовлетворительными и рекомендовать к использованию для дальнейших вычислений.

На рис. 1 и 2 приведены коэффициенты вязкости, теплопроводности, диффузии и термодиффузии при $x_{CO_2} = x_{Ar} = 0.5$ и $p = 101300$ Па. Коэффициенты колебательной теплопроводности рассчитаны при $T_{12} = T_3 = 1000$ К.

Важно заметить, что коэффициент объемной вязкости ζ во всем диапазоне температур не сильно отличается по величине от коэффициента сдвиговой вязкости η ,

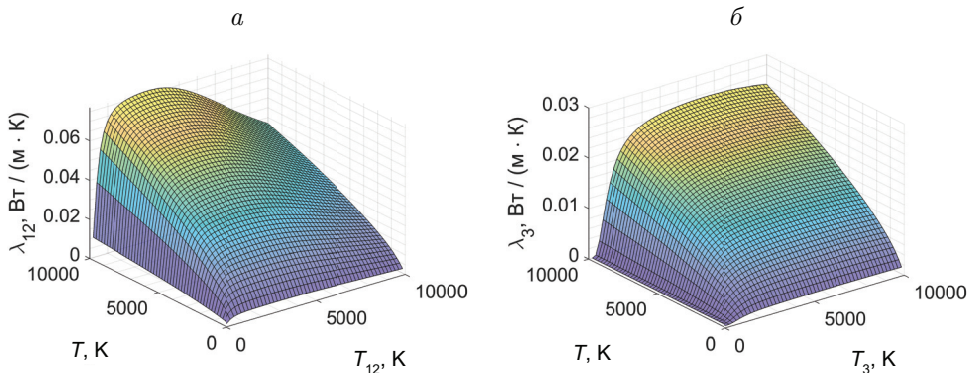


Рис. 2. Коэффициенты теплопроводности: а – $\lambda_{12}(T, T_{12})$; б – $\lambda_3(T, T_3)$.

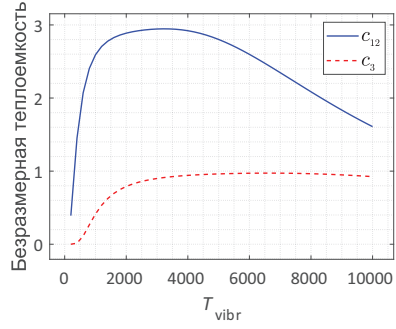


Рис. 3. Безразмерные колебательные теплоемкости $c_{12}(T_{12})$, $c_3(T_3)$.

т. е. его вклад является существенным. Коэффициент вращательной теплопроводности λ_{rot} вносит малый вклад в перенос энергии, в отличие от коэффициента поступательной теплопроводности λ_{tr} , и по характеру изменения и величине близок к коэффициенту теплопроводности антисимметричной моды λ_3 . Стоит отметить, что существенный вклад в теплопроводность вносит коэффициент λ_{12} , и он ведет себя немонотонно с ростом колебательной температуры T_{12} , в отличие от коэффициента λ_3 . Данная немонотонность вызвана характером поведения колебательной теплоемкости $c_{T_{12}}$ при больших температурах, что подтверждается рис. 3, где изображена зависимость колебательных теплоемкостей от соответствующих колебательных температур.

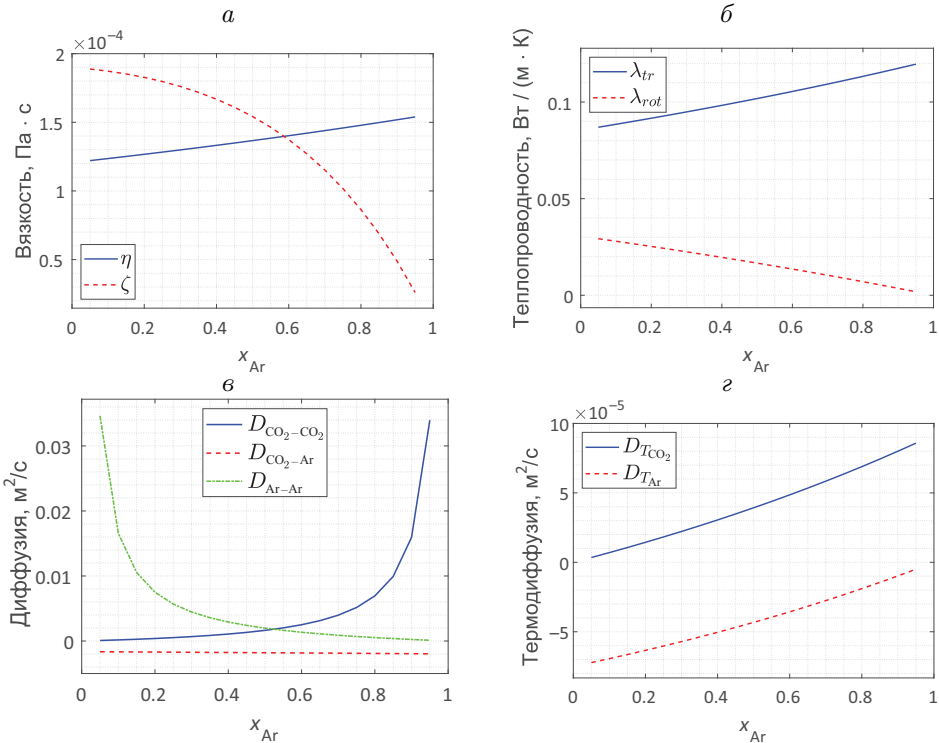


Рис. 4. Зависимость коэффициентов переноса от молярной доли аргона: а — $\eta(x_{Ar})$, $\zeta(x_{Ar})$; б — $\lambda_{tr}(x_{Ar})$, $\lambda_{rot}(x_{Ar})$; в — $D_{cd}(x_{Ar})$; г — $D_{T_c}(x_{Ar})$.

На рис. 4 приведены коэффициенты переноса при разном содержании аргона в смеси при $T = T_{12} = T_3 = 5000$ К и $p = 101300$ Па. Заметим, что при увеличении молярной доли аргона уменьшается коэффициент объемной вязкости ζ , это закономерно, так как уменьшается запас энергии во внутренних степенях свободы; увеличивается вклад поступательной теплопроводности и уменьшается вклад остальных. Коэффициенты самодиффузии существенно зависят от концентраций компонентов, уменьшаясь с ростом молярной доли соответствующего компонента. Коэффициенты термодиффузии возрастают с увеличением молярной доли аргона.

4. Заключение. В данной работе мы построили теоретическую трехтемпературную модель неравновесного течения смеси $\text{CO}_2\text{-Ar}$, реализовали алгоритм расчета коэффициентов переноса, а именно: коэффициентов теплопроводности, сдвиговой и объемной вязкости, диффузии и термодиффузии. Была проведена валидация модели на примере коэффициентов сдвиговой вязкости и теплопроводности отдельно для чистого аргона и углекислого газа, а также коэффициента бинарной диффузии. Для аргона погрешность составила в среднем 2 % для обоих коэффициентов, для углекислого газа модель дает хорошее согласование для коэффициента сдвиговой вязкости (в среднем отклонение порядка 3 %), однако для коэффициента теплопроводности в среднем наблюдается несколько более сильное расхождение, порядка 4–5 %. В целом согласие с экспериментом удовлетворительное, модель может быть рекомендована для использования. Разработанный алгоритм будет применен в дальнейших исследованиях для численного моделирования течения смеси $\text{CO}_2\text{-Ar}$ в ударной волне и сравнения результатов с экспериментом.

Литература

1. Pietanza L. D., Guaitella O., Aquilanti V., Armenise I. et al. Advances in non-equilibrium CO_2 plasma kinetics: a theoretical and experimental review. *The European Physical Journal D* **75** (9) 237 (2021). <https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-021-00226-0>
2. Нагнибеда Е. А., Кустова Е. В. *Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов*. Санкт-Петербург, Изд-во С.-Петерб. ун-та (2003).
3. Alekseev I., Kustova E. Extended continuum models for shock waves in CO_2 . *Physics of Fluids* **33**, 096101 (2021).
4. Алексеев И. В., Кустова Е. В. Численное моделирование ударной волны в вязком углекислом газе методом конечных объемов. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **7** (65), вып. 3, 500–510 (2020). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2020.312>
5. Kustova E. V., Naghibeda E. A. On a correct description of a multi-temperature dissociating CO_2 flow. *Chem. Phys.* **321**, 293–310 (2006).
6. Elizarova T., Khokhlov A., Montero S. Numerical simulation of shock wave structure in nitrogen. *Physics of Fluids* **19**, 068102 (2007).
7. Timokhin M. Y., Struchtrup H., Kokhanchik A. A., Bondar Y. A. Different variants of R13 moment equations applied to the shock-wave structure. *Physics of Fluids* **29** (3), 037105 (2017).
8. Shoen G. V., Timokhin M. Y., Bondar Y. A. On the total enthalpy behavior inside a shock wave. *Physics of Fluids* **32** (4), 041703 (2020).
9. Wysong I., Gimelshein S., Bondar Y., Ivanov M. Comparison of direct simulation Monte-Carlo chemistry and vibrational models applied to oxygen shock measurements. *Physics of Fluids* **26** (4), 043101 (2014).
10. Alsmeyer H. Density profiles in argon and nitrogen shock waves measured by the absorption of an electron beam. *J. Fluid. Mech.* **74**, 497–513 (1976).
11. Ibragimova L. B., Sergievskaya A. L., Levashov V. Yu., Shatalov O. P., Tunik Yu. V., Zabelinskii I. E. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000–10800 K. *J. Chem. Phys.* **139**, 034317 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4813070>

12. Streicher J. W., Krish A., Hanson R. K. Coupled vibration-dissociation time-histories and rate measurements in shock-heated, nondilute O₂ and O₂-Ar mixtures from 6000 to 14000 K. *Physics of Fluids* **33**, 056107 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0048059>
13. Farooq A., Jeffries J. B., Hanson R. K. Sensitive detection of temperature behind reflected shock waves using wavelength modulation spectroscopy of CO₂ near 2.7 μm. *Appl. Phys. B* **96**, 161–173 (2009).
14. Kustova E., Mekhonoshina M. Multi-temperature vibrational energy relaxation rates in CO₂. *Physics of Fluids* **32**, 096101 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0021654>
15. Варгафтик Н. Б. *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей*. Москва, Наука (1972).
16. Trengove R. D., Wakeham W. A. The Viscosity of Carbon Dioxide, Methane, and Sulfur Hexafluoride in the Limit of Zero Density. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 175 (1987). <https://doi.org/10.1063/1.555777>.
17. Григорьев И. С., Мейлихов Е. З. (ред.) *Физические величины*. Справочник. Москва, Энергоатомиздат (1991).

Статья поступила в редакцию 15 октября 2022 г.;
доработана 16 ноября 2022 г.;
рекомендована к печати 17 ноября 2022 г.

Контактная информация:

Баталов Семен Алексеевич — студент; st076569@student.spbu.ru

Кустова Елена Владимировна — д-р физ.-мат. наук, проф.; e.kustova@spbu.ru

Modeling of nonequilibrium processes behind a shock wave in a mixture of carbon dioxide and argon*

S. A. Batalov, E. V. Kustova

St. Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

For citation: Batalov S. A., Kustova E. V. Modeling of nonequilibrium processes behind a shock wave in a mixture of carbon dioxide and argon. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, 2023, vol. 10 (68), issue 2, pp. 277–288. <https://doi.org/10.21638/spbu01.2023.209> (In Russian)

A closed self-consistent model of a nonequilibrium flow of a mixture of carbon dioxide and argon behind the front of a plane shock wave is developed. The generalized Chapman–Enskog method is used in the three-temperature approach, taking into account various channels of vibrational relaxation in carbon dioxide. An extended system of Navier–Stokes–Fourier equations is written, consisting of the equations of conservation of mass, momentum and energy, supplemented by the diffusion equations of the mixture components and relaxation equations for the vibrational modes of the CO₂ molecule. The constitutive relations for the stress tensor, diffusion velocity, heat flux and vibrational energy fluxes are obtained. An algorithm for calculating the coefficients of shear and bulk viscosity, thermal conductivity of various degrees of freedom, diffusion and thermal diffusion has been developed and implemented. The model was validated by comparison with experimental data for the viscosity and thermal conductivity of carbon dioxide and argon, as well as for the binary diffusion coefficient. Satisfactory agreement with the experiment was obtained. The dependence of the transport coefficients on the gas temperature, temperatures of vibrational modes and mixture composition is analyzed. The developed model is ready for use in numerical simulation of shock waves in a mixture of CO₂-Ar.

Keywords: transport coefficients, three-temperature model, shock wave, carbon dioxide, argon.

*The work is supported by Saint Petersburg State University (project ID 93022273).

References

1. Pietanza L. D., Guitella O., Aquilanti V. Aquilanti V. et al. Advances in non-equilibrium CO₂ plasma kinetics: a theoretical and experimental review. *The European Physical Journal D* **75** (9) 237 (2021). <https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-021-00226-0>
2. Nagnibeda E. A., Kustova E. V. *Kineticheskaia teoriia protsessov perenosa i relaksatsii v potokakh neravnovesnykh reagiruiushchikh gazov*. St Petersburg, St Petersburg University Press (2003). (In Russian) [Eng. transl.: Nagnibeda E., Kustova E. *Nonequilibrium Reacting Gas Flows: Kinetic Theory of Transport and Relaxation Processes*. Berlin; Heidelberg, Springer Verlag (2009)].
3. Alekseev I., Kustova E. Extended continuum models for shock waves in CO₂. *Physics of Fluids* **33**, 096101 (2021).
4. Alekseev I., Kustova E. Numerical simulations of shock waves in viscous carbon dioxide flows using finite volume method. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* (In Russian) **7** (65), iss. 3, 500–510 (2020). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2020.312> (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St Petersburg University. Mathematics* **53** (3), 344–350 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1063454120030024>].
5. Kustova E. V., Nagnibeda E. A. On a correct description of a multi-temperature dissociating CO₂ flow. *Chem. Phys.* **321**, 293–310 (2006).
6. Elizarova T., Khokhlov A., Montero S. Numerical simulation of shock wave structure in nitrogen. *Physics of Fluids* **19**, 068102 (2007).
7. Timokhin M. Y., Struchtrup H., Kokhanchik A. A., Bondar Y. A. Different variants of R13 moment equations applied to the shock-wave structure. *Physics of Fluids* **29** (3), 037105 (2017).
8. Shoen G. V., Timokhin M. Y., Bondar Y. A. On the total enthalpy behavior inside a shock wave. *Physics of Fluids* **32** (4), 041703 (2020).
9. Wysong I., Gimelshein S., Bondar Y., Ivanov M. Comparison of direct simulation Monte-Carlo chemistry and vibrational models applied to oxygen shock measurements. *Physics of Fluids* **26** (4), 043101 (2014).
10. Alsmeyer H.. Density profiles in argon and nitrogen shock waves measured by the absorption of an electron beam. *J. Fluid. Mech.* **74**, 497–513 (1976).
11. Ibragimova L. B., Sergievskaya A. L., Levashov V. Yu., Shatalov O. P., Tunik Yu. V., Zabelinskii I. E. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000–10800 K. *J. Chem. Phys.* **139**, 034317 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4813070>
12. Streicher J. W., Krish A., Hanson R. K. Coupled vibration-dissociation time-histories and rate measurements in shock-heated, nondilute O₂ and O₂–Ar mixtures from 6000 to 14000 K. *Physics of Fluids* **33**, 056107 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0048059>
13. Farooq A., Jeffries J. B., Hanson R. K. Sensitive detection of temperature behind reflected shock waves using wavelength modulation spectroscopy of CO₂ near 2.7 μm. *Appl. Phys. B* **96**, 161–173 (2009).
14. Kustova E., Mekhonoshina M. Multi-temperature vibrational energy relaxation rates in CO₂. *Physics of Fluids* **32**, 096101 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0021654>
15. Vargaftik N. B. *Tables on the thermophysical properties of gases and liquids*. Moscow, Nauka Publ. (1972). (In Russian)
16. Trengove R. D., Wakeham W. A. The Viscosity of Carbon Dioxide, Methane, and Sulfur Hexafluoride in the Limit of Zero Density. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 175 (1987). <https://doi.org/10.1063/1.555777>
17. Grigoriev I. S., Meilikhov E. Z. (eds). *Physical quantities*. Handbook. Moscow, Energoatomizdat Publ. (1991). (In Russian)

Received: October 15, 2022
Revised: November 16, 2022
Accepted: November 17, 2022

Authors' information:

Semyon A. Batalov — st076569@student.spbu.ru
Elena V. Kustova — e.kustova@spbu.ru