Graduiertenkolleg *Transportphänomene in Hyperschallströmungen*

Sonderforschungsbereich 253 *Grundlagen des Entwurfs von Raumflugzeugen*

Modellierung Hypersonischer Strömungen

Arno Klomfaß

Lehr- und Forschungsgebiet für Mechanik der RWTH Aachen

52056 Aachen, Tel. 0241/804632, Fax 0241/804635

Siegfried Müller

Institut für Geometrie und Praktische Mathematik der RWTH Aachen

52056 Aachen, Tel. 0241/806469, Fax 0241/803952

Josef Ballmann

Lehr- und Forschungsgebiet für Mechanik der RWTH Aachen

52056 Aachen, Tel. 0241/804636, Fax 0241/804635

Mai 1993

Vorwort

Im ersten Teil des Berichtes, der die Kapitel 2 bis 4 umfaßt, werden die zur Modellierung von hypersonischen Strömungen erforderlichen theoretischen Grundlagen zusammenfassend dargestellt und diskutiert. Diesen Kapiteln und dem Anhang 8.1 können die benötigten Bilanzgleichungen und gasphysikalischen Beziehungen entnommen werden.
Der sachkundige Leser mag seine Lektüre im zweiten Teil (ab Kapitel 5) beginnen. In den Kapiteln 5 und 6 werden die Modelle ausgewertet, die Implementierung in Berechnungsverfahren mit Hilfe von Kurvenfits dargestellt, und schließlich die Ergebnisse der Berechnung derselben Strömung mit verschiedenenen Modellen miteinander verglichen.
Eine Übersicht der untersuchten Modelle und der Ergebnisse der Strömungsberechnung findet sich in den Tabellen im Anhang 8.6.
Ein Ziel dieses Berichtes ist es, anderen auf dem Gebiet tätigen Wissenschaftlern detaillierte, zur Validierung von Rechenergebnissen verwendbare Informationen zur Verfügung zu stellen. Es soll angeregt werden, einheitliche physikalische Modelle zu verwenden, um eine bessere Beurteilung der numerischen Ergebnisse zu ermöglichen. Die hier vorgestellten Kurvenfits und komplementäre Software können deshalb von uns bezogen werden (e-mail). Selbstverständlich sind wir im Gegenzug an Ergebnissen, die mit diesen oder anderen Modellen erzeugt werden, interessiert.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Mit dem vorliegenden Bericht werden die aktuellen Forschungsarbeiten zum Thema *Hypersonische Strömungen im Nichtgleichgewicht* zusammengefaßt, welche von den Autoren im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 253, Teilprojekt B5, und des Graduiertenkollegs *Transportvorgänge in Hyperschallströmungen* durchgeführt werden. Im Mittelpunkt dieser Arbeiten steht die numerische Simulation von hypersonischen Strömungen im Bugbereich von Flugkörpern (Staupunktströmungen). Die dabei betrachteten Strömungssituationen treten unter anderem bei der Rückkehr aus orbitaler Flugbahn, bei Luftbremsmanövern von orbitalen Transfergeräten sowie im hypersonischen Reiseflug auf.

Derartige Strömungssituationen sind gekennzeichnet durch die große Fluggeschwindigkeit von mehreren Kilometern pro Sekunde, sowie durch die in den großen Flughöhen (30 - 70 km) vorliegende, starke Verdünnung des Gases.

Die kinetische Energie der Strömung wird über einen starken Verdichtungsstoß (*Bugwelle*) in innere Energie des Gases umgewandelt. Dabei kommt es zu einer drastischen Temperaturerhöhung, welche die Anregung von inneren molekularen Freiheitsgraden und chemischen Reaktionen des Gases zur Folge hat. Aufgrund der starken Gasverdünnung laufen diese molekularen Prozesse nur mit geringen Raten ab, so daß sich die Strömung im chemischen und thermischen Nichtgleichgewicht befindet. Die chemische Zusammensetzung und die Energie der molekularen Freiheitsgrade können dann nicht mehr durch genau zwei thermodynamische Variable angegeben werden, wie dies im Gleichgewicht der Fall ist, sondern müssen durch entsprechende Reaktions- und Energietransfergesetze beschrieben werden. Mit zunehmender Gasverdünnung wird die Strömung in steigendem Maße durch die molekularen Transportphänomene (*Wärmeleitung, Reibung, Diffusion*) geprägt. Dies äußert sich durch eine signifikante Dickenzunahme der Grenzschicht und des Verdichtungsstoßes.

Der vorliegende Bericht widmet sich der Darstellung der zur Beschreibung solcher Strömungen erforderlichen physikalischen Modelle und ihrer Anwendung im Rahmen von numerischen Strömungssimulationen. Die numerischen Methoden selbst werden hier jedoch nicht besprochen. Auch kann der großen Zahl der relevanten physikalischen Phänomene nur teilweise entsprochen werden. Nicht berücksichtigt werden die Effekte der Ionisation, der Gasstrahlung und der heterogenen chemischen Reaktionen (*Wandkatalyse*).

Ausgehend von der kinetischen Theorie verdünnter Gase werden die kontinuumsmechanischen Strömungsgleichungen und die zur Beschreibung der thermodynamischen und der Transporteigenschaften benötigten Modelle dargestellt. Dabei werden sowohl Beschreibungen der Gleichgewichtseigenschaften, wie auch Modellierungen für die Nichtgleichgewichtsphänomene angegeben. Die auftretenden materiellen Gaseigenschaften werden für ein 5–

Komponenten–Luftmodell unter Berücksichtigung chemischen Nichtgleichgewichtes und thermischen Gleichgewichtes ausgewertet und diskutiert. Insbesondere werden verschieden genaue Modellierungen der Transportphänomene einander gegenübergestellt. Diese Modelle wurden im Rahmen einer numerischen Simulation des RAM-C II Experimentes verwendet, deren Ergebnisse hier ebenfalls vorgestellt werden.

2 Kontinuumsmechanische Modellierung

2.1 Grundlagen

In der vorliegenden Arbeit wird zur Beschreibung gasdynamischer Vorgänge der kontinuumsmechanische Standpunkt eingenommen. Dabei erfolgt die Strömungsbeschreibung durch volumenspezifische Bilanzgleichungen für die Erhaltungsgrößen Masse, Impuls und Energie. Die Bilanzgleichungen müssen durch Beschreibungen der materiellen Eigenschaften des Gases vervollständigt werden. Dazu gehören die thermodynamischen Eigenschaften und die Transporteigenschaften. Die Ableitung einer vollständigen kontinuumsmechanischen Beschreibung basiert auf einer detailierten molekularen Betrachtung, welche im folgenden dargestellt werden soll.

Aus molekularer Sicht stellt das Gas ein Vielteilchensystem dar, welches im allgemeinen aus neutralen und ionisierten Atomen und Molekülen sowie freien Elektronen besteht. Jedes Teilchen ist neben der Zugehörigkeit zu einer chemischen Spezies durch Orts- und Geschwindigkeitskoordinaten sowie, je nach Teilchensorte, durch den Zustand der inneren Freiheitsgrade (hier Rotation und Vibration) und die Elektronenkonfiguration gekennzeichnet. Die inneren Freiheitsgrade besitzen eine quantenmechanische Natur, das heißt, sie können nur diskrete Werte der Energie annehmen. Der Zustand der inneren Freiheitsgrade wird dementsprechend durch (Sätze von) Quantenzahlen beschrieben ([1] S.89 ff).

Für die folgenden Darstellungen bietet es sich an, den Begriff der Teilchensorte zu verallgemeinern. Als Sorte seien dabei die Teilchen gleicher chemischer Spezies und gleichen Zustandes der inneren Freiheitsgrade verstanden. Ein Teilchen ist somit durch den Translationszustand und die sortenspezifischen Zustandsgrößen vollständig beschrieben.

Das zeitliche Verhalten des Vielteilchensystems ergibt sich aus der Translationsbewegung der Teilchen unter dem Einfluß der äußeren Kräfte und der Teilcheninteraktionen. Als äußere Kräfte können die Schwerkraft und, für geladene Teilchen, die elektrostatische (Coulomb-Kraft) und die elektrodynamische Kraft (Lorentz-Kraft) auftreten. Letztere sind für stark ionisierte Gase von großer Bedeutung. Sie werden hier jedoch, ebenso wie die Schwerkraft keine Berücksichtigung finden.

Bei den hier betrachteten Teilchendichten in der Größenordnung von $n = 10^{21} - 10^{26}/m^3$ sind die Teilcheninteraktionen ausschlaggebend für die Gaseigenschaften. Die Teilcheninteraktionen können unterteilt werden in elastische Kollisionen, welche nur in einem Austausch von Impuls bestehen, in diverse inelastisch-inerte Kollisionen, welche mit einer Änderung des Zustandes der inneren Freiheitsgrade verbunden sind, und reaktive Kollisionen, die zu chemischer Reaktion der kollidierenden Teilchen führen. Treten nur elastische Kollisionen auf, so bleibt die Anzahl der Teilchen jeder Sorte konstant.

Erfahrungsgemäß ist oftmals nur ein geringer Anteil der stattfindenden Interaktionen mit einem Energietransfer der inneren Freiheitsgrade, und ein noch geringerer Anteil mit chemischer Reaktion verbunden. Die auf den verschiedenen Interaktionen beruhenden molekularen Prozesse offenbaren dann unterschiedliche charakteristische Zeiten. Dies ist für die Modellierung der Gaseigenschaften, wie unten dargestellt wird, von essentieller Bedeutung.
Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich verdünnte Gase betrachtet. Ein solches liegt vor, wenn die effektive Erstreckung des Teilchenpotentials (typischerweise $O(10^{-10}m)$) gegenüber dem mittleren Teilchenabstand ($n^{1/3}$) gering ist. Dies trifft für die hier behandelten Problemstellungen der Luft- und Raumfahrt annähernd immer zu. Es existieren dann folgende wichtige Eigenschaften: i) Die mittlere Dauer einer Teilcheninteraktion ist gering gegenüber der mittleren Dauer der kollisionsfreien Bewegung der Teilchen. ii) Einhergehend mit i) ist die zeitlich gemittelte potentielle Energie der Teilchen vernachlässigbar gering. Dies hat zur Folge, daß die relative Position der Teilchen zueinander nicht von Bedeutung ist. Die mathematische Beschreibung des Gases kann deshalb durch die Einteilchen-Verteilungsfunktion ([2] S.442 ff) erfolgen (vgl. Kapitel 2.2). Wie noch gezeigt wird, folgt damit die thermische Perfektion des Gases. iii) Die überwiegende Mehrzahl der Teilcheninteraktionen ist auf zwei Teilchen beschränkt. Dieser Punkt ist bei der Berechnung der Transporteigenschaften von Bedeutung.
Außer durch Teilchenkollisionen kann der Zustand der inneren Freiheitsgrade eines Teilchens durch Absorbtion oder Emission von Photonen geändert werden. Dieses, der Gastrahlung zugrunde liegende Phänomen wird hier jedoch nicht berücksichtigt.

2.2 Elemente der kinetischen Theorie

Zur mathematischen Beschreibung eines Vielteilchensystems hat sich das Konzept der Verteilungsfunktion im Phasenraum ([2] S.441 ff) bewährt. Der Phasenraum besitzt sechs Dimensionen, welche von drei Orts- und drei Geschwindigkeitskoordinaten $x_k, C_k, k = 1,3$ gebildet werden. Der translatorische Zustand eines Teilchens ist durch einen Punkt im Phasenraum festgelegt, der exakte Zustand des Gases wird dementsprechend durch "Punktwolken" für die jeweiligen Teilchensorten [1] erfaßt. Für verdünnte Gase, bei denen die relative Position der Teilchen zueinander keine Rolle spielt, können diese "Punktwolken" durch kontinuierliche Einteilchen-Verteilungsfunktionen f_i approximiert werden. Diese, im folgenden kurz Verteilungsfunktionen genannt, geben die mittlere Zahl der Teilchen dN_i der jeweiligen Sorte i in einem infinitesimalen Volumenelement $d\mathbf{x}d\mathbf{C}_i$ des Phasenraums als Funktion der Phasenraumkoordinaten an:

[1] Es soll hier von dem in Kapitel 2.1 definierten Sortenbegriff Gebrauch gemacht werden.

$$dN_i = f_i(\underset{\sim}{x}, \underset{\sim}{C}_i, t)\, d\mathbf{x}\, d\mathbf{C}_i \qquad (1)$$

Hierin bezeichnet $\underset{\sim}{C}_i$ den Geschwindigkeitsvektor eines Teilchens der Sorte i. Die zeitliche Entwicklung des Vielteilchensystems wird durch Evolutionsgesetze für die Verteilungsfunktionen beschrieben. Diese besitzen die verallgemeinerte Form einer Boltzmanngleichung ([4] S.3 ff):

$$\frac{Df_i(\underset{\sim}{x}, \underset{\sim}{C}_i, t)}{Dt} = \frac{\partial f_i(\underset{\sim}{x}, \underset{\sim}{C}_i, t)}{\partial t} + \underset{\sim}{C}_i\; grad\, f_i(\underset{\sim}{x}, \underset{\sim}{C}_i, t) = \sum_{j \neq i} J_i(f_i, f_j) =: J_i \qquad (2)$$

Dabei bezeichnen $grad$ den Gradientenoperator mit Bezug auf den Ortsvektor und somit Df_i/Dt die Ableitung der Verteilungsfunktion entlang von Teilchentrajektorien im Ortsraum. Letztere ändern sich nur durch die Auswirkungen der Teilcheninteraktionen [2]. Diese werden durch den Kollisionsterm J_i repräsentiert, welcher die Rate angibt, mit der Teilchen der Sorte i, der Geschwindigkeit $\underset{\sim}{C}_i$ am Ort $\underset{\sim}{x}$ aufgrund von Teilcheninteraktionen entstehen.
Aufgrund der Struktur des Kollisionsterms ([4] S.18 ff) bilden die Evolutionsgleichungen ein System gekoppelter Integro-Differentialgleichungen. Eine allgemeine Lösung dieses Gleichungssystems ist nicht erhältlich, da zur Aufstellung des Kollisionsterms benötigte, quantitative Beschreibungen allgemeiner Teilcheninteraktionsmechanismen nur unzureichend bekannt sind. Die im folgenden auftretenden Integrale des Kollisionsterms können deshalb hier zunächst nur formal angegeben werden.
Als einzige exakte Lösungen sind die Gleichgewichtsverteilungen bekannt (Boltzmann-Verteilungen), da diese mit Hilfe der Ansätze der statistischen Mechanik ohne Kenntnis der Interaktionsmechanismen bestimmt werden können (vgl. Kapitel 3).
Die Verteilungsfunktionen und die Evolutionsgleichungen sind die Elemente der molekularen Gasbeschreibung. Aus den Evolutionsgleichungen können die volumenspezifischen, kontinuumsmechanischen Bilanzgleichungen abgeleitet werden. Volumenspezifische, kontinuumsmechanische Variablen werden als Momente der Verteilungsfunktion erhalten, indem mit einer Teilcheneigenschaft Ψ_i multipliziert und über den Geschwindigkeitsraum integriert wird.

$$\overline{\Psi_i} = \int \Psi_i f_i \, d\mathbf{C}_i \qquad (3)$$

Im folgenden werden einige wichtige Momente der Verteilungsfunktion und damit gebildete Größen angegeben. Größen, welche sich auf eine chemische Komponente α beziehen, ergeben sich aus der Summation über alle Sorten

[2] Äußere Kräfte werden hier nicht berücksichtigt.

der jeweiligen chemischen Spezies. Diese Summation wird durch $\sum_{i(\alpha)}$ bezeichnet.

- Teilchendichte der Sorte i

$$n_i = \int f_i \, d\mathbf{C}_i \tag{4}$$

- Teilchendichte der chemischen Komponente α

$$n_\alpha = \sum_{i(\alpha)} n_i \tag{5}$$

- Dichte einer chemischen Komponente (Teilchenmasse m_α)

$$\rho_\alpha = m_\alpha n_\alpha \tag{6}$$

- Gesamtdichte

$$\rho = \sum_\alpha \rho_\alpha \tag{7}$$

- Schwerpunktgeschwindigkeit einer Sorte

$$\underset{\sim}{V}_i = \frac{1}{n_i} \int \underset{\sim}{C}_i f_i \, d\mathbf{C}_i \tag{8}$$

- Schwerpunktgeschwindigkeit einer Komponente

$$\underset{\sim}{V}_\alpha = \frac{1}{n_\alpha} \sum_{i(\alpha)} n_i \underset{\sim}{V}_i \tag{9}$$

- Schwerpunktgeschwindigkeit des Gemisches

$$\underset{\sim}{V} = \frac{\sum_\alpha \rho_\alpha \underset{\sim}{V}_\alpha}{\rho} \tag{10}$$

- Diffusionsgeschwindigkeit einer Sorte

$$\underset{\sim}{c}_i = \underset{\sim}{V}_i - \underset{\sim}{V} \tag{11}$$

- Diffusionsgeschwindigkeit einer Komponente

$$\underset{\sim}{c}_\alpha = \frac{1}{n_\alpha} \sum_{i(\alpha)} n_i \underset{\sim}{c}_i \tag{12}$$

- Relativgeschwindigkeit eines Teilchens (thermische Geschwindigkeit)

$$\underset{\sim}{C}'_i = \underset{\sim}{C}_i - \underset{\sim}{V} \tag{13}$$

- Spezifische Energie eines inneren Freiheitsgrades m einer Komponente (Teilchenenergie ϵ_i^m)

$$e_\alpha^m = \sum_{i(\alpha)} \frac{n_i}{n_\alpha} \frac{\epsilon_i^m}{m_\alpha} \tag{14}$$

- Innere Translationsenergie einer Komponente

$$e_\alpha^{tr} = \sum_{i(\alpha)} \frac{1}{n_\alpha} \int \frac{1}{2} \underset{\sim}{C}_i'^2 f_i \, d\mathbf{C}_i = \sum_{i(\alpha)} \frac{n_i}{n_\alpha} \frac{1}{2} \overline{\underset{\sim}{C}_i'^2} \tag{15}$$

Es werden nun Momente der Evolutionsgleichungen gebildet, indem mit einer Teilcheneigenschaft Ψ_i multipliziert und über den Geschwindigkeitsraum integriert wird.

$$\int \Psi_i \left\{ \frac{\partial f_i}{\partial t} + \underset{\sim}{C}_i \, grad \, f_i \right\} d\mathbf{C}_i = \int \Psi_i J_i \, d\mathbf{C}_i \tag{16}$$

Wird angenommen, daß die betrachteten Teilcheneigenschaften Ψ_i unabhängig von Ort und Zeit sind, so erhält man unter Verwendung von Gleichung 3:

$$\frac{\partial (n_i \overline{\Psi_i})}{\partial t} + div(n_i \overline{\Psi_i \underset{\sim}{C}_i}) = \int \Psi_i J_i \, d\mathbf{C}_i. \tag{17}$$

In dieser allgemeinen Transportgleichung stellt $\overline{\Psi}_i$ den kontinuumsmechanisch beobachtbaren Mittelwert der Teilcheneigenschaft Ψ_i dar. Der Ausdruck $n_i \overline{\Psi_i \underset{\sim}{C}_i}$ gibt den Mittelwert des Flusses der Teilcheneigenschaft an. Mit den oben definierten Geschwindigkeiten kann der Fluß in einen sichtbaren Anteil und einen molekularen Anteil aufgespalten werden.

$$n_i \overline{\underset{\sim}{C}_i \Psi_i} = n_i \underset{\sim}{V} \overline{\Psi}_i + n_i \overline{\underset{\sim}{C}'_i \Psi_i} \tag{18}$$

Es sollen nun einige spezielle Momente der Evolutionsgleichung angegeben werden. Eine Gleichung für die Teilchenzahl der Sorte i erhält man mit $\Psi_i = 1$:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + div \left(n_i (\underset{\sim}{V} + \underset{\sim}{c}_i) \right) = \int J_i \, d\mathbf{C}_i =: \dot{n}_i. \tag{19}$$

Das Integral des Kollisionsterms, $\dot{n}_i$, gibt an, mit welcher Rate Teilchen der Sorte i aufgrund von inelastischen und reaktiven Kollisionen in einem Volumenelement des Ortsraumes entstehen oder verschwinden. Gleichung (19)

ist eine Bilanzgleichung für eine Sorte. Sie beschreibt somit die Entwicklung der Population der Energieniveaus der inneren Freiheitsgrade und der chemischen Zusammensetzung. Eliminiert wurde lediglich die Information über den Translationszustand.
Wird (19) über alle Sorten gleicher chemischer Spezies summiert und mit der Teilchenmasse m_α multipliziert, so erhält man Bilanzgleichungen für die Dichte der chemischen Komponenten α.

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + div\Big(\rho_\alpha(\underset{\sim}{V} + \underset{\sim\alpha}{c})\Big) = m_\alpha \sum_{i(\alpha)} \dot{n}_i =: \omega_\alpha \tag{20}$$

Das Integral des Kollisionsterms, ω_α, wird als Reaktionsrate bezeichnet. Es gibt an, mit welcher Rate sich die Dichte der Komponente infolge reaktiver Kollisionen ändert. Die Integrale des Kollisionsterms sollen im folgenden allgemein als Transferraten bezeichnet werden.
Aus der Summation von (20) über alle Komponenten erhält man die Kontinuitätsgleichung des Gemisches. Die Summe der Diffusionsterme ist dabei identisch Null. Das resultierende Integral der Kollisionsterme verschwindet, da die Gemischmassendichte eine Erhaltungsgröße ist ([2] S.460 ff).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + div\,(\rho \underset{\sim}{V}) = 0 \tag{21}$$

Eine Bilanzgleichung für die Energie eines inneren Freiheitsgrades m einer chemischen Komponente erhält man, indem Gleichung (19) mit der betreffenden Energie ϵ_i^m multipliziert und über alle Sorten gleicher chemischer Spezies summiert wird. Entsprechend dem Sortenbegriff ist ϵ_i^m dabei eine Konstante für jede Sorte i.

$$\frac{\partial \rho_\alpha e_\alpha^m}{\partial t} + div\,\Big(\rho_\alpha e_\alpha^m(\underset{\sim}{V} + \underset{\sim\alpha}{c})\Big) = \sum_{i(\alpha)} \epsilon_i^m \dot{n}_i =: \Omega_\alpha^m \tag{22}$$

Dabei stellt $e_\alpha^m \rho_\alpha$ die volumenspezifische Energie des Freiheitsgrades m der chemischen Komponente α dar. Die Transferrate Ω_α^m beschreibt den gesamten Energietransfer des Freiheitsgrades der Komponente infolge von inelastischen und reaktiven Kollisionen.
Zur Ableitung der Impulsgleichung wird $\Psi_i = m_i \underset{\sim i}{C}$ gesetzt und über alle Sorten summiert. Dies führt wiederum zum Verschwinden des resultierenden Integrals der Kollisionsterme, da auch hier eine Erhaltungsgröße vorliegt ([2] S.460 ff). Die Summe der Diffusionsterme ist wiederum identisch Null.

$$\frac{\partial(\rho \underset{\sim}{V})}{\partial t} + div\,(\rho \underset{\sim}{V} \circ \underset{\sim}{V}) + div\,(\underset{\approx}{P}) = \underset{\sim}{0} \tag{23}$$

$$\underset{\approx}{P} := \sum_i \int \underset{\sim i}{C'} \circ \underset{\sim i}{C'} m_i f_i \, d\mathbf{C}_i = \sum_i \rho_i \overline{\underset{\sim i}{C'} \circ \underset{\sim i}{C'}} \tag{24}$$

Der Spannungstensor der Kontinuumsmechanik, $\underset{\approx}{P}$, ergibt sich als Integral über die Geschwindigkeitsdyade. In kartesischen Koordinaten ist:

$$P_{ikl} = \rho_i \overline{C'_{ik} C'_{il}}. \tag{25}$$

Es besteht der folgende Zusammenhang mit der inneren Translationsenergie e_i^{tr} (15), welche aus der Teilchenbewegung relativ zum Schwerpunkt des Gemisches resultiert:

$$P_{i11} + P_{i22} + P_{i33} = 2\rho_i e_i^{tr}. \tag{26}$$

Da im Gleichgewicht $P_{i11} = P_{i22} = P_{i33}$ ist, gilt für den hydrostatischen Druck p

$$p = \frac{2}{3}\sum_i \rho_i e_i^{tr} = \frac{2}{3}\sum_\alpha \sum_{i(\alpha)} \rho_i e_i^{tr} = \frac{2}{3}\sum_\alpha \rho_\alpha e_\alpha^{tr} = \frac{2}{3}\rho e^{tr}. \tag{27}$$

Es sei darauf hingewiesen, daß die alleinige Voraussetzung für die Gültigkeit des obigen Zusammenhanges die Annahme eines verdünnten Gases ist.
Der Spannungstensor wird im allgemeinen aufgespalten in den hydrostatischen Druck und einen Differenzterm $\underset{\approx}{\tau}$, welcher im wesentlichen die Schubspannungen enthält (vgl. Kapitel 4). Wird für die Geschwindigkeitsverteilungen eine Gleichgewichtsverteilung angenommen, so ergibt sich das Verschwinden des Schubspannungstensors $\underset{\approx}{\tau}$ ([1] S.344).
Zur Ableitung einer Bilanzgleichung für die gesamte Energie wird $\Psi_i = \frac{1}{2} m_i \underset{\sim}{C}_i^2 + \epsilon_i^{int}$ gewählt, wobei ϵ_i^{int} die gesamte teilcheninterne Energie ist. Integration und Summation über alle Sorten liefert die folgende Gleichung.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + div\,(\rho E \underset{\sim}{V}) + div\,\underset{\sim}{q} + div\,(\underset{\approx}{P}\underset{\sim}{V}) = 0 \tag{28}$$

Dabei ergibt sich die totale spezifische Energie E aus dem folgenden Moment der Verteilungsfunktion:

$$\begin{aligned} \rho E &:= \sum_i \int \left(\frac{1}{2} m_i \Big(\underset{\sim}{C}_i'^2 + 2\underset{\sim}{C}_i' \underset{\sim}{V} + \underset{\sim}{V}^2 \Big) + \epsilon_i^{int} \right) f_i \, d\mathbf{C}_i \\ &= \frac{1}{2}\rho \underset{\sim}{V}^2 + \sum_\alpha \rho_\alpha \big(e_\alpha^{tr} + e_\alpha^{int} \big). \end{aligned} \tag{29}$$

Die totale spezifische Energie setzt sich dementsprechend aus den inneren Energien $(e_\alpha^{tr} + e_\alpha^{int})\rho_\alpha$ und der sichtbaren, kinetischen Energie $\frac{1}{2}\rho\underset{\sim}{V}^2$ des Gemisches zusammen.
Der in (28) auftretende Vektor $\underset{\sim}{q}$ wird als Wärmeleitungsvektor bezeichnet. Er gibt den molekularen Transport der gesamten inneren Energie an.

$$\underset{\sim}{q} := \sum_i n_i \overline{\left(\frac{1}{2} m_i \underset{\sim}{C}_i'^2 + \epsilon_i^{int}\right) \underset{\sim}{C}_i'} = \sum_i n_i \left(\frac{1}{2} m_i \overline{\underset{\sim}{C}_i'^2 \underset{\sim}{C}_i'} + \epsilon_i^{int} \underset{\sim}{c}_i \right) \tag{30}$$

Hierin kann der Anteil der Translationsenergie von dem der teilcheninternen Energie getrennt werden. Es zeigt sich, daß die teilcheninterne Energie mit der Diffusionsgeschwindigkeit transportiert wird. Der gesamte molekulare Transport verschwindet wiederum bei Vorliegen einer Gleichgewichtsverteilung ([1] S.344).
Zur kontinuumsmechanischen Beschreibung von Strömungsvorgängen werden im allgemeinen die Gleichungen (21), (23), (28), verwendet, in denen keine Integrale des Kollisionsterms auftreten. Dieses Gleichungssystem enthält jedoch mehr Unbekannte als Gleichungen. Es sind dies die Strömungsgeschwindigkeit $\underset{\sim}{V}$, die Dichte ρ, die gesamte innere Energie e , der Druck p und die molekularen Flüsse $\underset{\sim}{q}, \underset{\approx}{\tau}$. Die Schließung des Gleichungssystems erfordert zusätzliche Angaben über die Energien der inneren Freiheitsgrade und die chemische Zusammensetzung (Thermodynamische Modellierung) sowie die molekularen Flüsse (Transporteigenschaften). Dazu wird zunächst eine Klassifizierung verschiedener Situationen vorgenommen.

2.3 Klassifizierung von Strömungsproblemen

Zur Ermittlung der thermodynamischen und der Transporteigenschaften muß prinzipiell auf die Evolutionsgleichungen (2) selbst zurückgegriffen werden. Da allgemeine Lösungen aufgrund der Komplexität des Kollisionsterms nicht bekannt sind, werden entweder Lösungen vereinfachter Evolutionsgleichungen bestimmt, oder, wenn möglich, Gleichgewichtsverteilungen angenommen. Die Annahme von Gleichgewichtsverteilungen besitzt den Vorteil, daß diese ohne Kenntnis der Transferraten mit hoher Genauigkeit ermittelt werden können. Die Gleichgewichtsverteilungen und die daraus resultierenden Gaseigenschaften werden in Kapitel 3.1 und 3.3 besprochen.
Die Vereinfachung der Evolutionsgleichungen basiert auf einer phänomenologisch zu begründenden Zerlegung des Kollisionsterms. Dabei werden die Anteile der elastischen, und der verschiedenen inelastischen Interaktionen getrennt. Aus diesen Anteilen werden mittlere Interaktionsfrequenzen $1/\tau^m$ herausgelöst, die als Produkt der mittleren Kollisionsfrequenz $1/\tau_{coll}$ und einer jeweiligen Transferwahrscheinlichkeit Φ^m erhalten werden:

$$J_i = \frac{1}{\tau_{coll}} \left\{ \Phi^1 \hat{J}_i^{(1)} + \Phi^2 \hat{J}_i^{(2)} + \ldots \right\} \tag{31}$$

Die Anteile $\hat{J}_i^{(m)}$ des Kollisionsterms sind dann von gleicher Größenordnung. Die mittleren Interaktionsfrequenzen sind repräsentativ für die zur Einstellung des Gleichgewichtes benötigten Zeit. Diese Zeiten werden nun mit einer charakteristischen fluiddynamischen Zeit $\tau_{fl} = L/V$ verglichen, welche mit

der Strömungsgeschwindigkeit V und der kontinuumsmechanisch interessierenden Auflösung L gebildet wird.
Die mittlere Kollisionszeit τ_{coll} kann durch die mittlere freie Weglänge λ, die mittlere Teilchengeschwindigkeit $\overline{C'}$ und einen Kollisionsquerschnitt σ ausgedrückt werden ([1] S.54 ff):

$$\tau_{coll} \approx \frac{\lambda}{\overline{\overline{C'}}} \approx \frac{1}{8n\sigma}\sqrt{\frac{\pi}{RT}} \tag{32}$$

Hierin bezeichnet T die Temperatur, R die spezielle Gaskonstante und n die Teilchendichte.
Teilchendichte und Temperatur im Strömungsfeld hängen im wesentlichen von der Flughöhe und der Fluggeschwindigkeit ab. Damit ist τ_{coll} ein Parameter des Strömungsproblems. Die mittlere Transferwahrscheinlichkeit Φ^m hängt im wesentlichen von dem betrachteten Interaktionstyp, den vorliegenden Verteilungsfunktionen und der Zusammensetzung ab. Sie ist im wesentlichen eine Funktion der Temperatur. Anhand des in Experimenten beobachteten Relaxationsverhaltens von verschiedenen Gasen können die folgenden Größenverhältnisse für die Φ^m angegeben werden ([1] S.206), ([3] S.53).

Transferprozeß bzw. Reaktion	Φ^m
Translation	1
Rotation	≈ 1
Vibration	$\ll 1$
Reaktion	$< \Phi^{vib}$

Ist die fluiddynamische Zeit groß gegenüber der Kollisionszeit, das heißt $\tau_{coll}/\tau_{fl} \ll 1$, so kann ein konvektiertes Gasvolumen betrachtet werden, als würde es sich ständig in lokalen Gleichgewichtszuständen befinden. Ist $\tau_{coll}/\tau_{fl} = O(1)$, so erfolgt die Anpassung der Verteilungen an die sich ändernden Zustände nur langsam, so daß die Abweichungen vom Gleichgewicht berücksichtigt werden müssen. Basierend auf den oben aufgeführten Transferwahrscheinlichkeiten können insgesamt folgende Fälle unterschieden werden:

$$\begin{array}{ll}
A) & \tau_{fl} \gg \tau_{coll}, \tau_{rot}, \tau_{vib}, \tau_{reac} \\
B) & \tau_{fl} = O(\tau_{reac}) \gg \tau_{vib}, \tau_{rot}, \tau_{coll} \\
C) & \tau_{fl} = O(\tau_{reac}) = O(\tau_{vib}) \gg \tau_{rot}, \tau_{coll} \\
D) & \tau_{reac} \gg \tau_{fl} = O(\tau_{vib}) \gg \tau_{rot}, \tau_{coll} \\
E) & \tau_{fl} = O(\tau_{coll}) = O(\tau_{rot}) \ll \tau_{vib}, \tau_{reac}
\end{array}$$

Im Fall A) liegen lokale Gleichgewichtsverteilungen für alle Freiheitsgrade sowie für die chemische Zusammensetzung vor. Im Fall B) liegt nur thermisches Gleichgewicht vor, das heißt, es können Gleichgewichtsverteilungen für alle Freiheitsgrade angenommen werden. Die chemische Zusammensetzung befindet sich jedoch im Nichtgleichgewicht, so daß die Bilanzgleichungen für die Komponenten, Gleichung (20), mit in die Strömungsbeschreibung aufgenommen werden müssen. Der Fall C) beinhaltet darüber hinaus thermisches Nichtgleichgewicht der Vibrationsfreiheitsgrade. Dabei können wegen $O(\tau_{reac}) = O(\tau_{vib})$ die mit einem Vibrationstransfer verbundenen inelastischen Kollisionen und die reaktiven Kollisionen nicht getrennt voneinander betrachtet werden. Prinzipiell müssen deshalb die Bilanzgleichungen für die Sorten, Gleichung (19), in die Strömungsbeschreibung einbezogen werden. Der hiermit verbundene Rechenaufwand ist jedoch für die meisten Anwendungen zu groß, so daß im Sinne einer Approximation auf die weniger detaillierten Bilanzgleichungen für die Komponenten und die spezifischen Vibrationsenergien, Gleichung (20) und (22), zurückgegriffen wird. Für die Freiheitsgrade der Translation und der Rotation können im Fall C) weiterhin Gleichgewichtsverteilungen angenommen werden.

Im Fall D) ist die chemische Zusammensetzung praktisch konstant. Dieser Zustand wird als *chemisch gefroren* bezeichnet. Die Gleichungen (22) für die spezifischen Vibrationsenergien gewähren in diesem Fall eine ausreichende Beschreibung, solange die Population der Energieniveaus nicht von Interesse ist [3].

Der Fall E) stellt vollständiges lokales Nichtgleichgewicht dar. Dieser Fall tritt ein, wenn die charakteristische Abmessung L entsprechend klein ist, wie dies zum Beispiel zur Auflösung von Grenzschichten und Verdichtungsstößen erforderlich ist. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilungen und daraus schließlich der Transporteigenschaften muß auf die Evolutionsgleichungen (2) zurückgegriffen werden. Dabei können allerdings der Vibrationszustand und die chemische Zusammensetzung als gefroren betrachtet werden. Eine verfügbare, approximative Lösung des Gleichungssystems (2) basiert jedoch auf der vollständigen Vernachlässigung <u>aller</u> nichtelastischen Teilcheninteraktionen, einschließlich des Rotationstransfers. Die Ergebnisse setzen weiterhin kleine Abweichungen vom Translationsnichtgleichgewicht voraus. Einzelheiten hierzu sind in Kapitel 4 dargestellt.

Basierend auf einer charakteristischen Körperabmessung L, der Fluggeschwindigkeit V und der Beziehung (32) können den Klassifizierungen A) bis E) Zonen im Höhen–Geschwindigkeitsdiagramm (Abb. 1) zugeordnet werden. Eine Zunahme der Körpergröße bewirkt eine Verschiebung in Richtung des Gleichgewichtes, eine Verringerung führt zu stärkeren Abweichungen vom Gleichgewicht, insbesondere auch vom Translationsgleichgewicht. Die Ef-

[3] Die Kenntnis der Verteilungen ist unter anderem zur Modellierung der Gasstrahlung erforderlich.

fekte des molekularen Transportes werden damit verstärkt. Gleichzeitig verliert die für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht hergeleitete Beschreibung der Transporteigenschaften ihre Gültigkeit. Dieser Strömungsbereich wird *gestörte freie Molekülströmung* genannt. Zur Beschreibung solcher Strömungen wird anstelle der Bilanzgleichungen im allgemeinen eine direkte Lösung der Evolutionsgleichungen bevorzugt.
Die Klassifizierung anhand des Relaxationsverhaltens wird vervollständigt durch eine Einteilung in Abhängigkeit der zu berücksichtigenden Phänomene. Diese Einteilung geschieht wiederum in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte und kann somit in das Höhen–Geschwindigkeitsdiagramm eingetragen werden. Damit können Zonen angegeben werden, in denen die Anregung der inneren Freiheitsgrade und der verschiedenen chemischen Reaktionen beginnt.

3 Thermodynamische Modellierung

In den kontinuumsmechanischen Strömungsgleichungen (21), (23), (28) treten die thermodynamischen Variablen spezifische innere Energie e, Dichte ρ, und Druck p auf. Zur Vervollständigung des Gleichungssystems muß eine zusätzliche Beziehung zwischen diesen Größen gefunden werden.
Für verdünnte Gase hängt der Druck gemäß der Gleichung (27) von der spezifischen inneren Translationsenergie und der Dichte ab. Die spezifische innere Translationsenergie der Komponenten muß somit als Betsandteil der gesamten spezifischen inneren Energie bestimmt werden. Dies erfordert die Ermittlung der Energien der inneren Freiheitsgrade und die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung. Entsprechend den in Kapitel 2.3 dargestellten Klassifizierungen, werden dazu entweder Gleichgewichtsverteilungen angenommen oder die Bilanzgleichungen (20) und (22) simultan mit den Strömungsgleichungen gelöst.

3.1 Thermisches Gleichgewicht

Bei der Ableitung der kontinuumsmechanischen Energiebilanzgleichung wurde die spezifische innere Energie in Abhängigkeit der Teilchenenergien erhalten. Gemäß den Gleichungen (14) und (15) ist:

$$e_\alpha = \sum_{i(\alpha)} \frac{1}{n_\alpha} \int \frac{1}{2} \underset{\sim}{C}'^{\,2}_{i} f_i \, d\mathbf{C}_i + \sum_{i(\alpha)} \frac{n_i}{n_\alpha} \frac{\epsilon_i^{int}}{m_\alpha}. \tag{33}$$

Hierin bezeichnet m_α die Teilchenmasse. Für die teilcheninterne Energie ϵ_i^{int} ist eine quantenmechanische Beschreibung erforderlich. Abweichend von der in Kapitel 2 gewählten Darstellung wird hier auch der translatorische Zustand quantenmechanisch beschrieben. An die Stelle des Integrals in Gleichung (33) tritt dann die Summation über eine diskrete Verteilungsfunktion für die Translationsenergien. Im Rahmen des hier betrachteten Temperaturbereiches führen die klassische und die quantenmechanische Beschreibung der Translation zu identischen Ergebnissen.
Die Teilchenenergie wird nunmehr aufgeschlüsselt in die Freiheitsgrade der Translation, Elektronenanregung, Rotation und Vibration und die Bildungsenergie. Die Anteile der Rotation und der Vibration sind für atomare Komponenten identisch Null. Die Bildungsenergie ϵ_α^0 kann bezüglich eines beliebigen aber festen Referenzniveaus angegeben werden. Die verschiedenen Freiheitsgrade werden durch entsprechende Quantenzahlen k, l, m, n beschrieben.

$$\epsilon_{\alpha klmn0} = \epsilon_{\alpha k}^{tr} + \epsilon_{\alpha l}^{rot} + \epsilon_{\alpha m}^{vib} + \epsilon_{\alpha n}^{el} + \epsilon_\alpha^0. \tag{34}$$

Hiermit ergibt sich die innere Energie einer Komponente wie folgt.

$$e_\alpha = \sum_{k,l,m,n} \frac{n_{\alpha klmn}}{n_\alpha} \frac{\epsilon_{\alpha klmn0}}{m_\alpha} \tag{35}$$

Die diskrete Verteilungsfunktion $n_{\alpha klmn}/n_\alpha$ gibt an wie die Komponentenenergie auf die n_α Teilchen und deren Freiheitsgrade verteilt ist. Wird angenommen, daß die Freiheitsgrade voneinander unabhängig sind, also keine Kopplung zwischen Translations-, Rotations-, Vibrations- und elektronischem Zustand eines Teilchens existiert, so können die Summationen über die Quantenzahlen k, l, m, n in (35) unabhängig voneinander ausgeführt werden.

$$e_\alpha = \sum_k \frac{n_{\alpha k}}{n_\alpha} \frac{\epsilon^{tr}_{\alpha k}}{m_\alpha} + \sum_l \frac{n_{\alpha l}}{n_\alpha} \frac{\epsilon^{rot}_{\alpha l}}{m_\alpha} + \sum_m \frac{n_{\alpha m}}{n_\alpha} \frac{\epsilon^{vib}_{\alpha m}}{m_\alpha} + \sum_n \frac{n_{\alpha n}}{n_\alpha} \frac{\epsilon^{el}_{\alpha n}}{m_\alpha} + \frac{\epsilon^0_\alpha}{m_\alpha}. \tag{36}$$

Für jeden Freiheitsgrad einer Komponente existiert dann eine individuelle Verteilungsfunktion. Die Bildungsenergie eines Teilchens kann nur genau einen Wert annehmen, so daß die zugehörige Verteilungsfunktion identisch Eins ist.
Die im Gleichgewicht vorliegenden Verteilungen können mit Hilfe der statistischen Mechanik ermittelt werden [7], [1]. Die Gleichgewichtsverteilung der Komponentenenergie ist die Boltzmann-Verteilung ([1] S.101 ff):

$$\frac{n_{\alpha klmn}}{n_\alpha} = \frac{g_{\alpha klmn} \exp(-\epsilon_{\alpha klmn0}/KT)}{Q_\alpha}, \tag{37}$$

$$Q_\alpha = \sum_{k,l,m,n} g_{\alpha klmn} \exp(-\epsilon_{\alpha klmn0}/KT). \tag{38}$$

Hierin wird Q_α als Zustandssumme der Komponente α bezeichnet. Der Entartungsfaktor $g_{\alpha klmn}$ gibt an, auf wieviele, quantenmechanisch unterscheidbare Weisen der Energiezutand $\epsilon_{\alpha klmn}$ eingenommen werden kann. K ist die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Gleichung (37) legt die Verteilung der Komponentenenergie auf die Teilchen und Freiheitsgrade der Komponente fest. Sie definiert den Zustand des *thermischen Gleichgewichtes.* Die Komponentenenergie kann nun als Funktion der Zustandssumme angegeben werden.

$$\begin{aligned} e_\alpha &= \frac{1}{m_\alpha} \sum_{k,l,m,n} \frac{1}{Q_\alpha} g_{\alpha klmn} \epsilon_{\alpha klmn0} exp(-\epsilon_{\alpha klmn0}/KT) && (39) \\ &= \frac{1}{m_\alpha} \frac{1}{Q_\alpha} KT^2 \frac{\partial Q_\alpha}{\partial T} && (40) \\ &= R_\alpha T^2 \frac{\partial \ln Q_\alpha}{\partial T} && (41) \end{aligned}$$

Dabei wurden die folgenden Zusammenhänge zwischen der Avogadrozahl N_A, der universellen Gaskonstante $\mathcal{R}$ und und der Masse eines Mols der Komponente, M_α, ausgenutzt:

$$K = \mathcal{R}/N_A \qquad , \qquad R_\alpha = \mathcal{R}/M_\alpha. \tag{42}$$

Die Berechnung der Zustandssumme (38) erfordert die Kenntnis der möglichen Quantenzustände $\epsilon_{\alpha klmn}$ eines Teilchens. Die Ergebnisse der Quantentheorie sind dazu in der Regel durch Materialkonstanten zu ergänzen, die aus spektroskopischen Untersuchungen ermittelt werden können. Die Zustandssumme ergibt sich schließlich als Funktion der Variablen T und ρ und der Materialkonstanten. Gleichung (39) stellt damit die Verbindung zwischen molekularen und kontinuumsmechanischen Eigenschaften dar. Details zur Berechnung der Zustandssumme und zu experimentellen Ergebnissen finden sich unter anderem in dem Werk von Herzberg [8].
Zur Bestimmung der Zustandssumme muß ein Teilchenmodell gewählt werden. Mithin wird das thermodynamische Modell festgelegt. Die Gesamtenergie eines Teilchens setzt sich gemäß (34) additiv aus den Energien der Freiheitsgrade und der Bildungsenergie zusammen. Dabei sind die inneren Freiheitsgrade Vibration, Rotation und Elektronenzustand nicht unabhängig voneinander. Das innermolekulare Potential hängt von der Elektronenkonfiguration ab, entscheidet aber zugleich über die vibratorischen Eigenschaften; zudem sind Vibration und Rotation durch den Trägheitstensor gekoppelt.
Dennoch soll hier eine vollständige Separierbarkeit aller Freiheitsgrade angenommen werden. Diese Vereinfachung ist berechtigt, da der aus dieser Annahme resultierende Fehler mit zunehmender Teilchenenergie zwar steigt, gleichzeitig, infolge von Dissoziation, die Anzahl von Molekülen im Gasgemisch aber abnimmt. Der Fehler in der Gesamtenergie bleibt dadurch begrenzt und verschwindet für vollständig dissoziierte Gase. Weiterhin wird die Vibration als harmonisch betrachtet. Der Dissoziierbarkeit wird Rechnung getragen, wenn dabei nur eine begrenzte Anzahl von Vibrationsenergieniveaus in der Zustanssumme berücksichtigt wird ([1] S.139).
Als Folge der Annahmen reduziert sich zum einen die Menge der benötigten Materialkonstanten erheblich. Zum anderen folgt, wie dargestellt wurde, die Existenz individueller Verteilungsfunktionen für die Freiheitsgrade.
Für die Zustandssumme ergibt sich daraus eine Faktorisierbarkeit :

$$\begin{aligned} Q_\alpha &= \Big(\sum_k g_{\alpha k} \exp(-\epsilon^{tr}_{\alpha k}/KT)\Big)\Big(\sum_l g_{\alpha l} \exp(-\epsilon^{rot}_{\alpha l}/KT)\Big)(\dots) && (43) \\ &= Q^{tr}_\alpha Q^{rot}_\alpha Q^{vib}_\alpha Q^{el}_\alpha Q^0_\alpha, && (44) \end{aligned}$$

so daß für die Komponentenenergie und schließlich die Gemischenergie folgt:

$$e = \sum_\alpha x_\alpha e_\alpha = \sum_\alpha \sum_m x_\alpha e_\alpha^m \tag{45}$$

$$= \sum_\alpha \sum_m x_\alpha R_\alpha T^2 \frac{\partial \ln Q_\alpha^m}{\partial T}, \qquad m \equiv tr, rot, vib, el, 0. \tag{46}$$

Ausdrücke für die Zustandssummen und die sich ergebenden Energieanteile e_α^m sind in Anhang 8.1 aufgelistet. In Anhang 8.2 finden sich die hier verwendeten Materialkonstanten.
Als Folge der Annahme eines verdünnten Gases werden die Energieanteile e_α^m als reine Temperaturfunktionen erhalten. Damit existiert für den energetischen Zustand der Komponenten nur eine unabhängige Variable, die Temperatur. Insbesondere besteht der Zusammenhang (vgl. Anhang 8.1) :

$$e_\alpha^{tr} = \frac{3}{2} R_\alpha T. \tag{47}$$

Für den Druck folgt damit aus (27) die bekannte thermische Zustandsgleichung

$$p = \rho T \sum_\alpha x_\alpha R_\alpha = \rho T R. \tag{48}$$

Die zur Bestimmung des Druckes benötigte Temperatur T kann für gegebene innere Energie e und Zusammensetzung x_α aus der Energiegleichung (45) und den Zusammenhängen für die Energieanteile ermittelt werden. Dies erfordert zumeist eine iterative Lösung der Energiegleichung. Eine alternative Form der Druckgleichung erhält man wie folgt.

$$e^{int} := \sum_\alpha x_\alpha (e_\alpha^{rot} + e_\alpha^{vib} + e_\alpha^{el}) \tag{49}$$

$$e^0 := \sum_\alpha x_\alpha e_\alpha^0 \tag{50}$$

$$e^{tr} := \frac{3}{2} \frac{p}{\rho} \tag{51}$$

$$e = \frac{3}{2} \frac{p}{\rho} + \frac{e^{int}}{RT} \frac{p}{\rho} + e^0 \tag{52}$$

$$p = \left(\frac{5/2 + e^{int}/RT}{3/2 + e^{int}/RT} - 1\right) \rho (e - e^0) \tag{53}$$

$$= (\gamma - 1) \rho (e - e^0) \tag{54}$$

Die hierin auftretende Kennzahl γ ist im allgemeinen eine Funktion der Temperatur und der Zusammensetzung, die Bildungsenergie e^0 des Gemisches

hängt nur von der Zusammensetzung ab. Für chemisch inerte Gemische kann e^0 zu Null normiert werden. Wenn zusätzlich die Energien der inneren Freiheitsgrade nur linear von der Temperatur abhängen, ist γ eine Konstante und identisch mit dem Verhältnis der spezifischen Wärmen. Dann liegt ein thermisch und kalorisch perfektes Gas vor.
Im Rahmen des beschriebenen Modells bleibt unberücksichtigt, daß aufgrund des sogenannten *Density Cut-Off's* und des *Charge Shielding Effektes* eine dichteabhängige Obergrenze für die elektronische Anregung und somit eine Abhängigkeit der elektronischen Zustandssumme und des elektronischen Energieanteils von der Dichte besteht ([3] S.7).

3.2 Thermisches Nichtgleichgewicht

Zur Berechnung des Druckes im thermischen Nichtgleichgewicht kann die Energie der inneren Freiheitsgrade durch die entsprechenden Bilanzgleichungen (22) ermittelt werden, welche zu diesem Zweck simultan mit den Strömungsgleichungen integriert werden müssen.
Die Gleichungen (22) enthalten keine Information über die vorliegende Population n_i der Energieniveaus. Die Kenntnis dieser Verteilungen ist insbesondere bei der Modellierung von Strahlungsphänomenen essentiell, da die Absorbtion und Emission von Photonen durch ausgezeichnete Energieniveaus erfolgt. Sie ist ebenso erforderlich, wenn Dissoziationsreaktionen als Grenzfall der Vibrationsanregung modelliert werden sollen. Zur Ermittlung der Verteilungen muß dann auf die Bilanzgleichungen für die Sorten, Gleichung (19), zurückgegriffen werden. Dies soll hier jedoch nicht geschehen.
Aussagen über die Verteilungen sind allerdings auch hier gewünscht. Wird angenommen, daß die Transferrate innerhalb eines jeden Freiheitsgrades einer jeden Komponente sehr groß ist, so rechtfertigt sich daraus die Annahme, daß jeder Freiheitsgrad mit einer individuellen Boltzmann-Verteilung vorliegt. Dann können individuelle Temperaturen T_α^m definiert werden. Sie ergeben sich für gegebene e_α^m aus der Invertierung der in Anhang 8.1 aufgeführten Zusammenhänge für die Energieanteile, wenn dort T durch T_α^m ersetzt wird:

$$e_\alpha^m = e_\alpha^m(T_\alpha^m) \qquad m \equiv tr, rot, vib, el. \tag{55}$$

Entsprechend folgt für die gesamte spezifische innere Energie:

$$e = \sum_\alpha x_\alpha \left\{ e_\alpha^{tr}(T_\alpha^{tr}) + e_\alpha^{rot}(T_\alpha^{rot}) + e_\alpha^{vib}(T_\alpha^{vib}) + e_\alpha^{el}(T_\alpha^{el}) + e_\alpha^0 \right\}. \tag{56}$$

Thermisches Gleichgewicht liegt als Grenzfall des thermischen Nichtgleichgewichtes genau dann vor, wenn alle individuellen Temperaturen identisch sind:

$$T_\alpha^{tr} = T_\alpha^{rot} = T_\alpha^{vib} = T_\alpha^{el} = T \qquad \alpha = 1, \ldots . \tag{57}$$

Die Differenz der Temperaturen erlaubt eine Aussage über die Abweichung vom thermischen Gleichgewicht. Die Angabe von Temperaturen ist weiterhin erforderlich, wenn ein partielles Gleichgewicht zwischen verschiedenen Freiheitsgraden angenommen werden soll.

Mit Hinblick auf die in Kapitel 2.3 aufgeführten Größenordnungen der charakteristischen Kollisionszeiten können Gleichgewichtsverteilungen für die Translations- und Rotationsenergien angenommen werden. Sie werden dann durch die gemeinsame Translations-Rotationstemperatur, im folgenden T^1 genannt, bestimmt. Bei Vorliegen von hohen Ionisierungsgraden müßte die Translationsenergie der freien Elektronen jedoch als unabhängige Variable mitgeführt werden, da die Relaxation der Elektronentranslation erheblich größere Zeiten in Anspruch nehmen kann. Das ist durch den extremen Massenunterschied zwischen den Elektronen und den übrigen Teilchen begründet. Dann müßte auch die Wirkung elektrischer und elektromagnetischer Felder berücksichtigt werden. Im Rahmen der hier betrachteten geringen Ionisierungsgrade wird für die Elektronentranslation jedoch eine Boltzmann-Verteilung mit der Temperatur $T^e = T^1$ angenommen.

Es verbleiben weiterhin die Energien der Vibration und der elektronischen Anregung der Atome und Moleküle als unabhängige Variable. Im Falle der Existenz freier Elektronen kann ein Gleichgewicht zwischen den freien Elektronen und der elektronischen Anregung angenommen werden, da die Transferraten zwischen diesen Energien besonders hoch sind ([3] S.111 ff). Es ist dann $T_\alpha^{el} = T^e$. Bei Abwesenheit freier Elektronen scheint der elektronische Anregungszustand durch den Transfer von Vibrationsenergie dominiert zu sein, so daß die Annahme eines Gleichgewichtes $T_\alpha^{el} = T_\alpha^{vib}$ getroffen werden kann. ([3] S.111, S.67). Bei höheren Temperaturen nimmt die Anzahl der Moleküle im Gemisch und damit die für den Transfer maßgebliche Kollisionshäufigkeit ab, so daß die Annahme $T_\alpha^{el} = T_\alpha^{vib}$ fraglich wird. Spätestens bei Erreichen höherer Elektronendichten wird der Transfer zwischen freien Elektronen und elektronischer Anregung dominant.

Es verbleiben hier nur die Vibrationsenergien als zusätzliche unabhängige Variable. Die Bilanzgleichungen für diese Energien sind:

$$\frac{\partial \rho_\alpha e_\alpha^{vib}}{\partial t} + div\left(\rho_\alpha e_\alpha^{vib}(\underset{\sim}{V} + \underset{\sim}{c}_\alpha)\right) = \sum_{i(\alpha)} \epsilon_i^{vib} \dot{n}_i := \Omega_\alpha^{vib} \tag{58}$$

Es müssen nunmehr die hierin auftretenden Transferraten Ω_α^{vib} spezifiziert werden. Entsprechend obigen Ausführungen sind dies die Transferraten zwischen den Vibrationsenergien der Komponenten untereinander und der Translation-Rotation des Gemisches.

Der Transfer von Translations-Rotationsenergie auf die Vibrationsfreiheitsgrade wird wie folgt modelliert:

$$\Omega_\alpha^{vib}|_{trans} = \rho_\alpha \frac{e_\alpha^{vib}(T^1) - e_\alpha^{vib}}{\tau_\alpha^{vib-tr}}. \tag{59}$$

Diese Formulierung wurde für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht und harmonische Vibratoren abgeleitet. Sie wird heute oft als Gesetz von Landau und Teller bezeichnet. Die Herleitung kann in [1] nachvollzogen werden. Die hierin enthaltene Relaxationszeit τ_α^{vib-tr} ist eine Funktion von Translationstemperatur und Druck; sie hängt darüberhinaus von den involvierten Komponenten ab. Von Millikan und White [22] wurde die Beziehung

$$\tau_\alpha^{vib-tr} = \frac{1}{p}\exp(A(T^1)^{-1/3} - B). \tag{60}$$

aufgestellt und die Konstanten A, B für verschiedene Gasgemische experimentell ermittelt. Park merkt an, daß die mit (60) ermittelte Relaxationszeit für hohe Temperaturen korrigiert werden muß, da die berechneten Zeiten zum Teil kleiner werden als die mittlere Kollisionszeit, was physikalisch nicht sinnvoll ist ([3] S.60). Die Korrektur erfolgt, indem die mittlere Kollisionszeit (32) zu der angegebenen Relaxationszeit addiert wird.
Für die Transferrate zwischen den Vibrationsenergien der verschiedenen Komponenten findet sich in [21] folgender Ansatz. Die Rate, mit welcher die Komponenten β und α Vibrationsenergie austauschen sei:

$$\Omega_\alpha^{vib}|_{vib\ \alpha-\beta} = P_{\alpha\beta} Z_{\alpha\beta} (\overline{\epsilon^{vib}}_\beta - \overline{\epsilon^{vib}}_\alpha). \tag{61}$$

Hierbei gibt $Z_{\alpha\beta}$ die Anzahl der pro Zeit und Volumen stattfindenen Kollisionen zwischen Teilchen der Komponenten α und β an. Bei einer solchen Kollision werde mit einer Wahrscheinlichkeit von $P_{\alpha\beta}$ die mittlere Vibrationsenergie $\overline{\epsilon^{vib}}_\beta$ eines Teilchens der Komponente β an das Teilchen α übergeben, welches seinerseits die mittlere Vibrationsenergie $\overline{\epsilon^{vib}}_\alpha$ abgibt. Die Kollisionsrate ist dabei durch folgenden Ausdruck gegeben ([1] S.52).

$$Z_{\alpha\beta} = 16 n_\alpha n_\beta \sigma_{\alpha\beta} \sqrt{\frac{R_{\alpha\beta} T^1}{\pi}} \tag{62}$$

$$R_{\alpha\beta} = K / \frac{2 m_\alpha m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} \tag{63}$$

Die Summation über alle vibrierenden Komponenten β gibt die gesamte Rate. Nach kurzer Umrechnung erhält man die folgende Formulierung, wobei N_A die Avogadrozahl und M_α die Molmasse einer Komponente ist.

$$\Omega_\alpha^{vib}|_{vib} = \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{1}{\tau_{\alpha\beta}^{vib-vib}} (M_\beta e_\beta^{vib} - M_\alpha e_\alpha^{vib}) \tag{64}$$

$$\tau_{\alpha\beta}^{vib-vib} = \frac{M_\alpha M_\beta}{16 N_A \rho_\alpha \rho_\beta \sigma_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} \sqrt{R_{\alpha\beta} T^1/\pi}} \tag{65}$$

Der Faktor $\tau_{\alpha\beta}^{vib-vib}$ gibt die Relaxationszeit für diesen Prozess an. Die angegebene Transferrate bedarf einer Korrektur, da die $\Omega_\alpha^{vib}|_{vib\ \alpha-\beta}$ nach dem *Prinzip des detaillierten Gleichgewichtes* ([1] S.42) im Gleichgewicht $T_\alpha^{vib} = T_\beta^{vib}$ verschwinden müssen. Aufgrund der quantenmechanischen Modellierung der Vibrationsenergie (vgl. Anhang 8.1) ist diese Bedingung durch Gleichung (64) nicht erfüllt. Es wird daher die folgende Modifikation vorgeschlagen.

$$\Omega_\alpha^{vib}|_{vib} = \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{\sqrt{M_\alpha M_\beta}}{\tau_{\alpha\beta}^{vib-vib}} \left(\sqrt{e_\alpha^{vib}(T_\beta^{vib}) e_\beta^{vib}(T_\beta^{vib})} - \sqrt{e_\alpha^{vib}(T_\alpha^{vib}) e_\beta^{vib}(T_\alpha^{vib})}\right) \tag{66}$$

Neben den beschriebenen Transferprozessen muß gegebenenfalls auch der Einfluß der chemischen Reaktionen auf die Vibrationsenergie berücksichtigt werden. Dies geschieht hier nach folgendem Ansatz:

$$\Omega_\alpha^{vib}|_{reac} = \omega_\alpha e_\alpha^{vib\ *}. \tag{67}$$

Die Dissoziation kann als Grenzfall der Vibrationsanregung angesehen werden. Dissoziation findet daher vornehmlich bei Teilchen hoher Vibrationsenergie statt, so daß die im Zusammenhang mit einer solchen chemischen Reaktion umgesetzte Vibrationsenergie $e_\alpha^{vib\ *}$ stets größer als die mittlere spezifische Vibrationsenergie ist (*Preferential Removal*). Lösungen der Bilanzgleichungen für die Teilchensorten haben gezeigt, ([3] S.108), daß:

$$e_\alpha^{vib\ *} \approx |e_\alpha^{Diss}|/3. \tag{68}$$

gewählt werden sollte. Diese Annahme ist jedoch nur im Falle $\omega_\alpha < 0$ sinnvoll. Für den Fall der Rekombination wird hier $e_\alpha^{vib\ *} = e_\alpha^{vib}$ angenommen.
Der gesamte Vibrationsenergietransfer ergibt damit als Summe der einzelnen Prozesse:

$$\Omega_\alpha^{vib} = \Omega_\alpha^{vib}|_{trans} + \Omega_\alpha^{vib}|_{vib} + \Omega_\alpha^{vib}|_{reac} \tag{69}$$

Zur Berechnung des Druckes im thermischen Nichtgleichgewicht kann wie folgt vorgegangen werden. Mit dem Zusammenhang zwischen der inneren Translationsenergie und der Translations-Rotationstemperatur (vgl. Anhang 8.1) erhält man für den Druck aus (27) :

$$p = \rho R T^1. \tag{70}$$

Die hierin auftretende Temperatur T^1 muß aus der folgenden Gleichung (74) für die totale innere Energie zumeist iterativ ermittelt werden. Dabei bezeichnet e^{tr} die innere Translationsenergie, $e^{int\ 1}$ die Energie der mit T^1 vorliegenden inneren Freiheitsgrade, e^{NG} die Energien der relaxierenden Freiheitsgrade inklusive der Bildungsenergien.

$$
\begin{aligned}
e^{tr} &:= \sum_\alpha x_\alpha e_\alpha^{tr}(T^1) &(71)\\
e^{int\ 1} &:= \sum_\alpha x_\alpha e_\alpha^{int}(T^1) &(72)\\
e^{NG} &:= \sum_\alpha x_\alpha \left\{ e_\alpha(T_\alpha^m) + e_\alpha^0 \right\}; \qquad m \neq 1 &(73)
\end{aligned}
$$

$$e = e^{tr} + e^{int\ 1} + e^{NG} \tag{74}$$

Eine alternative Schreibweise für die Druckgleichung erhält man wie folgt.

$$
\begin{aligned}
e &= \frac{3}{2}\frac{p}{\rho} + \frac{e^{int\ 1}}{RT^1}\frac{p}{\rho} + e^{NG} &(75)\\
p &= \left(\frac{5/2 + e^{int\ 1}/RT^1}{3/2 + e^{int\ 1}/RT^1} - 1\right)\rho(e - e^{NG}) &(76)\\
&= (\gamma^1 - 1)\rho(e - e^{NG}) &(77)
\end{aligned}
$$

Die hier auftretende Kennzahl γ^1 beinhaltet dabei nur die Freiheitsgrade welche mit der Temperatur T^1 vorliegen.
Zur Überprüfung ob eine Nichtgleichgewichtsmodellierung für die Vibration erforderlich ist, können die angegebenen Relaxationszeiten direkt mit der fluiddynamischen Zeit verglichen werden.

3.3 Chemisches Gleichgewicht

Die chemische Zusammensetzung kann durch die Massenbrüche x_α, die Molenbrüche $y_\alpha = N_\alpha/N$ oder auch die Konzentrationen $c_\alpha = N_\alpha/N_A/V$ angegeben werden. Hier bezeichnet N_A die Avogadrozahl, und V das Volumen. Die Konvertierung der Größen geschieht mittels der Molmassen M_α der Komponenten:

$$M := \sum_\alpha y_\alpha M_\alpha = \left(\sum_\alpha \frac{x_\alpha}{M_\alpha}\right)^{-1} \tag{78}$$

$$x_\alpha = \frac{N_\alpha M_\alpha}{\sum_\alpha N_\alpha M_\alpha} = \frac{y_\alpha M_\alpha}{\sum_\alpha y_\alpha M_\alpha} = y_\alpha \frac{M_\alpha}{M} \tag{79}$$

$$c_\alpha := \frac{N_\alpha}{N_A V}. \tag{80}$$

M ist hierin die mittlere Molmasse. Die weiteren Betrachtungen sollen nun anhand der Teilchenzahlen N_α durchgeführt werden.
Zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung wird die Helmholtz'-sche freie Energie $F := E - TS$ verwendet. Die freie Energie einer Komponente kann, ebenso wie die Energie , als Funktion der Zustandssumme ausgedrückt werden ([1] S.117 ff). Die freie Energie eines Gemisches wird, da es sich hierbei um eine extensive Zustandsgröße handelt, durch Summation über die Komponenten erhalten. Dabei wird durch die Berücksichtigung der Bildungsenergien in den Zustandssummen gewährleistet, daß alle Komponentenenergien gegenüber einem gemeinsamen Bezugsniveau gemessen werden. Man erhält dann:

$$F = -KT \sum_\alpha N_\alpha \left\{ \ln\left(\frac{Q_\alpha}{N_\alpha}\right) + 1 \right\}. \tag{81}$$

Es wird nunmehr von der Eigenschaft Gebrauch gemacht, daß sich chemisches Gleichgewicht bei konstanter Temperatur und Masse im Minimum der freien Energie einstellt ([10] S.177 ff). Das Minimum muß als Funktion der Zusammensetzung gesucht werden. Als Bedingung ergibt sich daraus:

$$dF = \sum_\alpha \left(\frac{\partial F}{\partial N_\alpha}\right)_{T, N_{\beta \neq \alpha}} dN_\alpha = 0. \tag{82}$$

Die dN_α sind nicht unabhängig voneinander. Sie werden durch die Reaktionsgleichungen miteinander verknüpft. Durch diese wird gleichzeitig die Bedingung konstanter Masse erfüllt. Es seien insgesamt J unabhängige Reaktionen gegeben:

$$\sum_\alpha \nu_{\alpha j} N_\alpha = 0 \qquad j = 1, J. \tag{83}$$

Hierbei sind die $\nu_{\alpha,j}$ die stöchiometrischen Koeffizienten der Komponente α in der Reaktion j . Für jede Reaktion kann ein Fortschrittsgrad λ_j definiert werden, welcher die mit der Reaktion verbundenen Änderungen der Teilchenzahlen ins Verhältnis setzt:

$$\frac{dN_1}{\nu_{1j}} = \frac{dN_2}{\nu_{2j}} = \ldots = d\lambda_j. \tag{84}$$

Die gesamte Änderung der Teilchenzahl einer Komponente als Ergebnis aller Reaktionen ist damit:

$$dN_\alpha = \sum_j \nu_{\alpha j} d\lambda_j. \tag{85}$$

Die Beziehung (82) ist mit Gleichung (85) nur zu erfüllen, wenn die sich ergebenden Koeffizienten der unabhängigen $d\lambda_j$ Null sind:

$$\sum_\alpha \nu_{\alpha j} \left(\frac{\partial F}{\partial N_\alpha} \right)_{T,N_{\beta \neq \alpha}} = 0 \qquad j = 1, J. \tag{86}$$

Dies sind Gleichgewichtsbedingungen für die einzelnen Reaktionen. Nach Einsetzen von (81) ergibt sich schließlich das bekannte Massenwirkungsgesetz:

$$\prod_\alpha (N_\alpha)^{\nu_{\alpha j}} = \prod_\alpha (Q_\alpha)^{\nu_{\alpha j}} =: K_j^N(T,V) \qquad j = 1, J. \tag{87}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_j^N wird hier als Funktion der Zustandssummen erhalten. Der Index N in K_j^N kennzeichnet, daß sich die Gleichgewichtskonstante auf Teilchenzahlen bezieht. An dieser Stelle kann bereits eine Aussage über eine Eigenschaft der Gleichgewichtskonstanten gemacht werden. Im Rahmen des hier verwendeten Teilchenmodells hängt die Translationszustandssumme linear vom Volumen ab, alle anderen Anteile der Zustandssumme sind dagegen reine Temperaturfunktionen (vgl. Anhang 8.1). Entsprechend den stöchiometrischen Koeffizienten kann die Volumenabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten somit verschiedene Grade annehmen. Für Dissoziationsreaktionen $A_2 \longleftrightarrow 2A$ geht das Volumen letztendlich linear ein, während für Austauschreaktionen $AB + C \longleftrightarrow AC + B$ die Gleichgewichtskonstante als reine Temperaturfunktion hervorgeht.
Da Rechnungen mit den in der Regel sehr großen Teilchenzahlen numerisch ungünstig sind, soll das Massenwirkungsgesetz nunmehr für die Konzentrationen c_α umgeschrieben werden. Man erhält dann die folgende Darstellung.

$$\prod_\alpha (c_\alpha)^{\nu_{\alpha j}} = \prod_\alpha \left(\frac{Q_\alpha}{N_A V} \right)^{\nu_{\alpha j}} =: K_j^c(T). \tag{88}$$

Diese Darstellung ist insbesondere günstig, da die Gleichgewichtskonstante K_j^c eine reine Temperaturfunktion ist. Weiterhin wird die Gleichgewichtskonstante in dieser Form auch in der Behandlung des chemischen Nichtgleichgewichts benötigt. Es muß beachtet werden, daß die Maßeinheit der Gleichgewichtskonstante K_j^c vom Reaktionstyp abhängt, während K_j^N dimensionslos ist.
Zur Ermittlung der Gleichgewichtszusammensetzung stehen nunmehr die J Massenwirkungsgesetze zur Verfügung. Hierin treten die K Unbekannten c_α auf. Diesem Gleichungssystem müssen noch Angaben über die elementare Zusammensetzung und den Druck oder die Dichte hinzugefügt werden. Treten insgesamt L verschiedene Elemente (hier Atome und Elektronen) auf, so kann die elementare Zusammensetzung des Gemisches aus diesen Elementen durch die folgenden $L-1$ Gleichungen beschreiben werden.

$$\frac{c_l}{c_L} = \frac{c_l^0}{c_L^0} \qquad l = 1, L-1 \tag{89}$$

Hierin sind c_l die Konzentrationen der Elemente und c_l^0 vorzugebende, konstante Referenzkonzentrationen der Elemente. Die Elementkonzentrationen c_l sind mit den Komponentenkonzentrationen c_α durch die Elementindizes der Komponenten, $\mu_{\alpha,l}$, verknüpft, welche die Zahl der Elemente l in einem Teilchen der Komponente α angeben.

$$c_l = \sum_\alpha c_\alpha \mu_{\alpha l} \qquad l = 1, L. \tag{90}$$

Als schließende Gleichung kann wahlweise der Druck oder die Dichte spezifiziert werden:

$$p = \sum_\alpha c_\alpha \mathcal{R} T, \tag{91}$$

$$\rho = \sum_\alpha c_\alpha M_\alpha. \tag{92}$$

Mit den Gleichungen (91) oder (92) kehrt die aus den Gleichgewichtskonstanten K_j^c eliminierte Volumenabhängigkeit über den Druckes oder die Dichte in das Gleichungssystem zurück. Das Gleichungssystem ist vollständig, wenn für die Anzahl der Reaktionen, J, der Komponenten, K und der Elemente, L gilt:

$$K = J + L. \tag{93}$$

Das nichtlineare Gleichungssystem kann z. B. mit einem Newton–Verfahren ([11] S.222) gelöst werden. Als Ergebnis werden die Konzentrationen oder, nach Umrechnung, die Massenbrüche als Funktionen der Temperatur und des Druckes beziehungsweise der Dichte erhalten.

3.4 Chemisches Nichtgleichgewicht

Zur Ermittlung der Zusammensetzung im chemischen Nichtgleichgewicht werden die Bilanzgleichungen für die Komponenten, Gleichung (20), simultan mit den Strömungsgleichungen integriert.
Für den Fall des thermischen Gleichgewichtes gewähren die Bilanzgleichungen für die Komponenten eine ausreichende Modellierung. Thermisches Nichtgleichgewicht erfordert demgegenüber prinzipiell die Verwendung der Bilanzgleichungen für die Sorten. Diese sollen hier jedoch nicht benutzt werden. Stattdessen sollen im Sinne einer Approximation die Reaktionsraten des thermischen Gleichgewichtes für den Nichtgleichgewichtsfall modifiziert werden.

Es soll zunächst die Vorgehensweise im Falle thermischen Gleichgewichtes dargestellt werden. Die Ermittlung der Reaktionsraten ω_α, Gleichung (20), erfolgt hier durch einen empirischen Ansatz. Die auftretenden Reaktionen werden dazu wie folgt notiert :

$$\sum_\alpha \nu'_{\alpha,j} N_\alpha \rightleftharpoons \sum_\alpha \nu''_{\alpha,j} N_\alpha \qquad j = 1, J. \tag{94}$$

Der nach rechts weisende Pfeil kennzeichnet die Vorwärts- und der nach links weisende Pfeil die Rückwärtsreaktion. Die $\nu'_{\alpha,j}$ und $\nu''_{\alpha,j}$ sind die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukt- und der Produktkomponenten in der Reaktion j. Die zeitliche Entwicklung der Konzentration einer Komponente infolge einer Reaktion j wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$\left.\frac{dc_\alpha}{dt}\right|_j = (\nu''_{\alpha,j} - \nu'_{\alpha,j}) k_{f,j} \prod_\alpha (c_\alpha)^{\nu'_{\alpha,j}} + (\nu'_{\alpha,j} - \nu''_{\alpha,j}) k_{b,j} \prod_\alpha (c_\alpha)^{\nu''_{\alpha,j}}. \tag{95}$$

Dieser Ansatz wird als Massenwirkungsgesetz bezeichnet. Es besagt, daß die Änderungsrate der Konzentration der betrachteten Komponente proportional zum Produkt aller Konzentrationen der an der Reaktion teilnehmenden Eduktkomponenten ist. In Gleichung (95) werden sowohl die Vorwärts- als auch die Rückwärtsreaktion berücksichtigt. Durch die stöchiometrischen Bilanzfaktoren $\nu''_{\alpha,j} - \nu'_{\alpha,j}$, etc. wird berücksichtigt, daß die betrachtete Komponente sowohl auf der Edukt- wie auch auf der Produktseite auftreten kann. Die Faktoren $k_{f,j}$ und $k_{b,j}$ werden Ratenkonstanten der Vorwärts- und Rückwärtsreaktion genannt.
Die zeitliche Entwicklung der Zusammensetzung ist im allgemeinen das Resultat einer Vielzahl verschiedener Reaktionen. Die Gesamtheit dieser Reaktionen wird als Reaktionsmechanismus bezeichnet. Die sichtbare Änderung der Konzentration einer Komponente ergibt sich aus der Summation über alle Reaktionen. Die gesuchten Reaktionsraten sind somit:

$$\omega_\alpha = M_\alpha \frac{dc_\alpha}{dt} = M_\alpha \sum_j \left.\frac{dc_\alpha}{dt}\right|_j . \tag{96}$$

In einem isolierten System findet im chemischen Gleichgewicht keine Änderung der Zusammensetzung mehr statt. Nach dem Prinzip des *detaillierten Gleichgewichtes* ([1] S.42) liegt darüberhinaus <u>jeder</u> molekulare Transferprozeß in beiden Richtungen mit identischen Transferraten vor. Es können somit die folgenden Gleichgewichtsbedingungen festgehalten werden:

$$\left.\frac{dc_\alpha}{dt}\right|_j = 0 = k_{f,j} \prod_\alpha (c_\alpha)^{\nu'_{\alpha,j}} - k_{b,j} \prod_\alpha (c_\alpha)^{\nu''_{\alpha,j}} \qquad j = 1, J. \tag{97}$$

Hierin findet sich das Massenwirkungsgesetz (87), welches in Kapitel 3.3 aus einem alternativen Ansatz erhalten wurde, wieder. Die dort in den Reaktionsgleichungen (83) auftretenden stöchiometrischen Koeffizienten mit positivem Vorzeichen entsprechen hier den Produktkoeffizienten $\nu''_{\alpha,j}$ und die dort negativen Koeffizienten den Eduktkoeffizienten $\nu'_{\alpha,j}$. Damit folgt :

$$\prod_\alpha (c_\alpha)^{\nu'_{\alpha,j}} = \frac{\prod_\alpha (c_\alpha)^{\nu''_{\alpha,j}}}{\prod_\alpha (c_\alpha)^{\nu'_{\alpha,j}}} = \frac{k_{f,j}}{k_{b,j}} = K^c_j. \tag{98}$$

Die Konsistenz beider Ansätze ist somit gewährleistet, wenn im chemischen Gleichgewicht der Zusammenhang zwischen den Ratenkonstanten und der Gleichgewichtskonstanten gemäß (98) besteht. Darüber hinaus wird behauptet, daß der Zusammenhang zwischen den Konstanten auch im Nichtgleichgewicht gelte ([12] S.493). Es werden dann nur eine Ratenkonstante und die Gleichgewichtskonstante zur Beschreibung einer Reaktion benötigt. Obgleich die Richtigkeit der Behauptung zumindest fraglich erscheint, wird sie, angesichts der Unsicherheit in der Kenntnis der Ratenkonstanten, auch hier benutzt.

Die Hauptaufgabe in der Beschreibung des chemischen Nichtgleichgewichtes besteht in der Aufstellung eines geeigneten Reaktionsmechanismus' und in der Ermittlung der Ratenkonstanten. Während in einer Gleichgewichtsbetrachtung lediglich die sichtbaren Resultate des Reaktionsmechanismus' in Form weniger Gleichgewichtsreaktionen berücksichtigt werden, muß der Mechanismus hier detailiert beschrieben werden, da die stattfindenden Reaktionen mit sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen können. Dies geschieht hier durch die Angabe elementarer Reaktionen. Eine elementare Reaktion liegt dann vor, wenn die Reaktion während einer einzelnen Teilcheninteraktion stattfindet. Die hier betrachteten elementaren Reaktionen beinhalten nur zwei oder drei Eduktkomponenten, da in einem verdünnten Gas simultane Interaktionen von mehr als 3 Teilchen nur mit vernachlässigbarer Häufigkeit vorkommen. Für elementare Reaktionen können die Ratenkonstanten durch das Arrhenius–Gesetz beschrieben werden:

$$k = CT^\eta \exp(-\Theta^A/T), \qquad \Theta^A = \frac{\epsilon^A}{K}. \tag{99}$$

Der Exponent ϵ^A beziehungsweise Θ^A wird Aktivierungsenergie beziehungsweise Aktivierungstemperatur genannt. Der Ansatz entspringt aus der Annahme, daß Transferraten proportional zu der Kollisionshäufigkeit und einer Reaktionswahrscheinlichkeit sind (vgl. Kapitel 2.3, [5] S.587 ff).

Praktisch werden die Konstanten C, η in (99) aus Experimenten bestimmt. Es muß davon ausgegangen werden, daß die Ratenkonstanten oftmals mit einer Unsicherheit von einer Größenordnung vorliegen. Das hier benutzte Modell nach Park ist in Anhang 8.3 wiedergegeben.

Die Berechnung der Reaktionsraten kann für den Fall des thermischen Nichtgleichgewichtes modifiziert werden. Dabei wird berücksichtigt, daß sich die zur Dissoziation erforderliche Energie um die Vibrationsenergie verringert, so daß ein Zusammenhang

$$k_f = k_f(T^1, T_\alpha^{vib}) \tag{100}$$

bestehen muß. Park ([3] S.112 ff) schlägt nach experimentellen Beobachtungen vor, für Vibrationsnichtgleichgewicht die bestehenden Ratenkonstanten gemäß den Ansätzen (98) und (99) beizubehalten, die darin verwendete Temperatur jedoch durch den folgenden Mittelwert zu ersetzen:

$$T_A := \sqrt{T^1 T_\alpha^{vib}}. \tag{101}$$

Zur Beurteilung, ob eine Nichtgleichgewichtsmodellierung für chemische Reaktionen erforderlich ist, muß die Relaxationszeit bestimmt werden. Zu diesem Zweck können die Gleichungen (96) bzw. (95) numerisch integriert werden. Eine einfache Abschätzung erhält man, indem die Reaktionen einzeln betrachtet werden. Für eine Vorwärts- und Rückwärtsreaktion:

$$A_2 + M \rightleftharpoons 2A_1 + M \qquad M \equiv A_1, A_2, \tag{102}$$

kann gezeigt werden [28], daß in der Nähe des Gleichgewichtes gilt:

$$\frac{d\ x_2}{d\ t} = \frac{x_2^* - x_2}{\tau} \qquad \tau = \frac{M_2}{\rho(x_2^* + x_1^*)k_f}. \tag{103}$$

Dabei bezeichnet der Index 2 die Komponente A_2 und $*$ einen im chemischen Gleichgewicht vorliegenden Massenbruch.

4 Modellierung der Transporteigenschaften

Zur Vervollständigung der Bilanzgleichungen müssen noch Ausdrücke für den Spannungstensor $\underset{\approx}{P}$, den Wärmeleitungsvektor $\underset{\sim}{q}$, sowie für die Diffusionsgeschwindigkeiten $\underset{\sim}{c}_{\alpha}$ bereitgestellt werden.
Zu diesem Zweck müssen allgemeine Lösungen der Evolutionsgleichungen (2) gefunden werden. Bei schwachen Abweichungen vom Gleichgewicht kann das durch einen Störungsansatz geschehen. Als Näherungslösung nullter Ordnung wird dabei die Gleichgewichtsverteilung für die Translation verwendet, welche bereits in Kapitel 3.2 dargestellt wurde. In dieser Näherung verschwinden die molekularen Flüsse. Die Näherungslösung erster Ordnung liefert lineare Zusammenhänge zwischen den gesuchten Größen und räumlichen Ableitungen der kontinuumsmechanischen Variablen. Die Proportionalitätsfaktoren (Transportkoeffizienten) werden ebenfalls im Rahmen dieses Ansatzes gefunden. Die Gültigkeit der Näherungslösung erster Ordnung ist prinzipiell auf kleine Abweichungen vom Translationsgleichgewicht beschränkt. Strömungsbereiche mit starken Gradienten der kontinuumsmechanischen Variablen, wie zum Beispiel starke Verdichtungsstöße, werden mit dieser Näherung nicht korrekt beschrieben. Näherungslösungen höherer Ordnung werden jedoch nur selten im Zusammenhang mit einer kontinuumsmechanischen Modellierung verwendet. Für größere Abweichungen vom Translationsgleichgewicht wird zumeist eine direkte Lösung der Evolutionsgleichungen angestrebt. Derartige Fälle sollen hier aber nicht betrachtet werden.
Die Verwendung eines Störungsansatzes geht zurück auf Enskog [24] und Chapman [19], die zunächst nur Gase ohne innere Freiheitsgrade betrachteten. Die Theorie wurde von Wang–Chang und Uhlenbeck [23] auf allgemeine Gase erweitert, indem die in Kapitel 2.2 vorgestellten Evolutionsgleichungen für verallgemeinerte Teilchensorten zugrundegelegt wurden. Die im folgenden Kapitel zitierten Ausdrücke für die gesuchten Größen basieren auf der Theorie von Wang–Chang und Uhlenbeck. Sie sind im Rahmen der Näherungslösung erster Ordnung und der bereits in Kapitel 2.1 dargestellten Annahmen exakt.

4.1 Ergebnisse für kleine Störungen

Die Lösung der Evolutionsgleichungen mit Hilfe eines Störansatzes erfordert umfangreiche mathematische Darstellungen, auf die hier nicht eingegangen werden soll. Details finden sich unter anderem in [19], [20], [2], [1], [4]. Die hier zitierten Ergebnisse sind dem Werk von Hirschfelder, Curtiss und Bird [2] entnommen, wobei jedoch die Nomenklatur angepaßt wurde.
Für den Diffusionsstrom einer Komponente findet sich dort der folgende Ausdruck ([2], S.516 ff).

$$\rho_\alpha \underset{\sim}{c}_\alpha = \rho \sum_\beta \frac{M_\beta}{M_\alpha} D_{\alpha\beta} \underset{\sim}{d}_\beta - D_\alpha^T \frac{1}{T^{tr}} \, grad \, T^{tr} \tag{104}$$

$$\underset{\sim}{d}_\beta = grad \, y_\beta + (y_\beta - x_\beta) \frac{1}{p} grad \, p \tag{105}$$

Hierin bezeichnet x_α einen Massenbruch, y_α einen Molenbruch, $\underset{\sim}{c}$ eine Diffusionsgeschwindigkeit, M_α die Molmasse und T^{tr} die Translationstemperatur. Die Koeffizienten $D_{\alpha\beta}$ und D_α^T werden Mehrkomponenten–Diffusionskoeffizient und Thermo–Diffusionskoeffizient genannt.
Der Diffusionsstrom setzt sich aus den Anteilen der Konzentrations- , der Druck- und der Thermodiffusion (*Soret–Effekt*) zusammen. Die Konzentrationsdiffusion bewirkt eine Homogenisierung des Gemisches, während die Druck- und Thermodiffusion entmischend wirken. Die Diffusion aufgrund eines Druckgradienten führt dabei stets zur Konzentration von schweren Teilchen in Bereichen hohen Druckes. Die Wirkung der Thermodiffusion kann demgegenüber verschieden sein. Die Thermodiffusion ist ein Effekt höherer Ordnung, welcher für die hier betrachteten Probleme häufig vernachlässigt wird. Eine ausführliche Diskussion der Diffusionseigenschaften hat Mason geführt ([27] S.86 ff).
Der Spannungstensor ergibt sich in folgender Form ([2], S.503 , S.521 ff).

$$\underset{\approx}{P} = p\underset{\approx}{E} - \underset{\approx}{\tau} - \underset{\approx}{\tau}_d \tag{106}$$

$$\underset{\approx}{\tau} = \eta \left(grad \, \underset{\sim}{V} + (grad \, \underset{\sim}{V})^\dagger - \frac{2}{3}(div \, \underset{\sim}{V})\underset{\approx}{E} \right) \tag{107}$$

$$\underset{\approx}{\tau}_d = \eta_d (div \, \underset{\sim}{V}) \underset{\approx}{E} \tag{108}$$

Es bezeichnet $\underset{\approx}{E}$ den Einheitstensor und † die Transposition einer Matrix. Der Spannungstensor setzt sich aus einem Anteil des hydrostatischen Druckes p, dem Schubspannungstensors $\underset{\approx}{\tau}$ und dem sogenannten Druckviskositätstensor $\underset{\approx}{\tau}_d$ zusammen. Der Druck p wurde bereits in den vorangegangenen Kapiteln besprochen. Der im Schubspannungstensor auftretende Faktor η wird Koeffizient der Gemischviskosität genannt.
Die Existenz einer Druckviskosität in verdünnten Gasen zeigt sich im Rahmen der kinetischen Theorie von Wang–Chang und Uhlenbeck. Sie beruht auf der Relaxation der inneren Freiheitsgrade: Einer plötzlichen Änderung der inneren Energie folgen Transferprozesse zwischen der inneren Translationsenergie und der Energie der inneren Freiheitsgrade (vgl. Kapitel 3.2). Der nur von der inneren Translationsenergie abhängende Druck folgt daher der Energieänderung mit einem entsprechenden Zeitverhalten. Für kleine Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht kann auf die Einführung individueller Temperaturen verzichtet werden. Das beschriebene Relaxationsverhalten tritt dann als Druckviskosität zutage. Aus den in ([2] S.503 ff) und

([1] S.407 ff) zu findenden Darstellungen kann geschlossen werden, daß eine Druckviskosität nicht auftritt, wenn eine von allen inneren Freiheitsgraden unabhängige Translationstemperatur T^{tr} eingeführt wird.
Überdies verschwindet der Koeffizient der Druckviskosität, wenn thermisches Gleichgewicht aller nicht durch individuelle Temperaturen beschriebenen Freiheitsgrade angenommen wird, die entsprechenden Relaxationszeiten also gegen Null gehen. Im Rahmen der in Kapitel 2.3 vorgestellten Klassifizierungen ist dies immer der Fall, so daß der Koeffizient hier stets identisch Null ist.
Für den Wärmeleitungsvektor $\underset{\sim}{q}$ wird in ([2] S.522) die folgende Formulierung angegeben.

$$\begin{aligned}\underset{\sim}{q} = -K^{tr} grad\, T^{tr} &+ \sum_\alpha \rho_\alpha \underset{\sim}{c}_\alpha \frac{5}{2} R_\alpha T^{tr} \\ &+ T^{tr} \sum_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} R_\alpha y_\beta \frac{D_\alpha^T}{D_{\alpha\beta}} (\underset{\sim}{c}_\alpha - \underset{\sim}{c}_\beta) \\ &+ \sum_i \rho_i \underset{\sim}{c}_i e_i^{int} \end{aligned} \tag{109}$$

Der Wärmestrom setzt sich aus Anteilen der Translationsenergie und der teilcheninternen Energie zusammen. Der Translationsanteil besteht dabei wiederum aus einem massenstromfreien Anteil, welcher proportional zum Gradienten der Translationstemperatur ist, sowie aus zwei mit der Diffusion verbundenen Anteilen. Der mit der Thermodiffusion einhergehende Wärmetransport ist auch als *Dufour–Effekt* bekannt. Der letzte Term in Gleichung (109) beschreibt den molekularen Transport der spezifischen teilcheninternen Energie $e_i^{int} = \epsilon_i^{int}/m_i$, welche aus den inneren Freiheitsgraden und der Bildungsenergie besteht. Dabei wird über Sorten i summiert.

4.2 Die Eucken–Korrektur der Wärmeleitung

Zur Ermittlung der Transportkoeffizienten steht nur die ursprüngliche Theorie von Chapman und Enskog für Teilchen ohne innere Freiheitsgrade zur Verfügung. Diese liefert jedoch keine Aussage über die in Gleichung (109) auftretenden Sortendiffusionsgeschwindigkeiten $\underset{\sim}{c}_i$. Der betreffende Term des molekularen Wärmestroms kann jedoch abgeschätzt werden. Dazu wird zunächst folgende Aufspaltung vorgenommen.

$$\begin{aligned}\underset{\sim}{q}^{int} := \sum_i \rho_i \underset{\sim}{c}_i e_i^{int} &= \sum_\alpha \sum_{i(\alpha)} \rho_i e_i^{int} (\underset{\sim}{c}_\alpha + (\underset{\sim}{c}_i - \underset{\sim}{c}_\alpha)) \\ &= \sum_\alpha \rho_\alpha \underset{\sim}{c}_\alpha e_\alpha^{int} + \sum_\alpha \sum_{i(\alpha)} (\underset{\sim}{c}_i - \underset{\sim}{c}_\alpha) \rho_i e_i^{int} \end{aligned} \tag{110}$$

Der erste so entstandene Term kann zu dem in Gleichung (109) bereits auftretenden Diffusionsterm addiert werden. Die Doppelsumme wird durch eine auf Eucken zurückgehende Approximation erfaßt, wobei die folgende Annahme bezüglich der Sortendiffusion getroffen wird:

$$\underset{\sim}{c}_i - \underset{\sim}{c}_\alpha \approx -\frac{x_\alpha}{x_i} D_{\alpha i}\, grad\, \frac{x_i}{x_\alpha}. \tag{111}$$

$D_{\alpha i}$ ist ein noch zu bestimmender Diffusionskoeffizient. Damit folgt:

$$\begin{aligned} \sum_\alpha \sum_{i(\alpha)} (\underset{\sim}{c}_i - \underset{\sim}{c}_\alpha)\rho_i e_i^{int} &\approx -\sum_\alpha \sum_{i(\alpha)} \rho_\alpha D_{\alpha i} grad\, \frac{e_i^{int} x_i}{x_\alpha} && (112)\\ &= -\sum_\alpha \rho_\alpha \overline{D}_\alpha grad\, e_\alpha^{int}. && (113) \end{aligned}$$

Liegen die Energieanteile e_α^m von e_α^{int} als Funktionen von individuellen Temperaturen T_α^m vor, so gilt:

$$\begin{aligned} \sum_\alpha \sum_{i(\alpha)} (\underset{\sim}{c}_i - \underset{\sim}{c}_\alpha)\rho_i e_i^{int} &= -\sum_\alpha \rho_\alpha \overline{D}_\alpha \sum_m c_{v\ \alpha}^m grad\, T_\alpha^m && (114)\\ &= -\sum_\alpha \sum_m K_\alpha^m grad\, T_\alpha^m && (115)\\ K_\alpha^m &:= \rho_\alpha \overline{D}_\alpha \sum_m c_{v\ \alpha}^m. && (116) \end{aligned}$$

Die Summation kann für Anteile, welche mit identischer Temperatur vorliegen, ausgeführt werden, so daß der gesamte molekulare Wärmestrom sich in der folgenden Form darstellen läßt:

$$\begin{aligned} \underset{\sim}{q} = \left(K^{tr} + K^{int1}\right) grad\, T^1 \quad &+ \sum_\alpha \sum_{m\neq 1} K_\alpha^m grad\, T_\alpha^m \\ &+ \sum_\alpha \rho_\alpha \underset{\sim}{c}_\alpha h_\alpha. && (117) \end{aligned}$$

$K^{int\ 1}$ enthält dabei alle mit der Translation im Gleichgewicht befindlichen inneren Freiheitsgrade.

4.3 Berechnung der Transportkoeffizienten

Wie in Kapitel 2.3 dargestellt wurde, müssen zur Modellierung der Transporteigenschaften neben den elastischen Kollisionen auch die mit einem Rotationstransfer verbundenen Kollisionen berücksichtigt werden. Die zur Berechnung der Transportkoeffizienten erforderliche Auswertung des Kollisionsterms gelingt jedoch - mit wenigen Ausnahmen von geringer praktischer Bedeutung ([2] S.506 ff) - nur unter Vernachlässigung sämtlicher inelastischer

Teilcheninteraktionen. Die so abgeleiteten Ergebnisse für die Transportkoeffizienten sind daher streng genommen nur für Teilchen ohne innere Freiheitsgrade gültig.
Die Anwendung der Ergebnisse auf Gase mit inneren Freiheitsgraden geschieht im Sinne einer zusätzlichen Approximation. Quantitative Untersuchungen bezüglich des aus der Vernachlässigung der inelastischen Kollisionen entstehenden Fehlers sind den Autoren nicht bekannt. Da zur Quantifizierung der abgeleiteten Formulierungen für die Transportkoeffizienten auf Experimente zurückgegriffen werden muß, sind die Resultate in der Nähe des Bestimmungspunktes genau genug. Extrapolationen müssen jedoch mit Skepsis betrachtet werden.
Die Theorie von Chapman und Enskog liefert die Transportkoeffizienten in Abhängigkeit von gemittelten Stoßquerschnitten verschiedenen Grades, $\Omega^{(l,s)}_{\alpha\beta}$, welche sich aus der Lösung des Zwei–Körperproblems für den Ablenkwinkel und der Integration über alle Ausgangszustände ergeben. Die mittleren Stoßquerschnitte, auch Stoßintegrale genannt, müssen nach Annahme eines intermolekularen Potentials zumeist numerisch integriert werden. Die hierzu verwendeten Potentialmodelle sind zumeist kugelsymmetrisch. Sie besitzen noch Parameter, welche experimentellen Ergebnissen angepaßt werden müssen. Dabei bleibt aber unberücksichtigt, daß der Zustand der inneren Freiheitsgrade, insbesondere der elektronische Zustand, Einfluß auf das intermolekulare Potential besitzt.
Im Rahmen dieser Arbeit sollen die mittleren Stoßquerschnitte als gegebene Größen betrachtet werden. Die hier verwendeten Stoßintegrale sind dem Übersichtsartikel von Gupta et. al. [17] entnommen. Sie sind in Anhang 8.4 wiedergegeben.
Die sich aus der Theorie von Chapman und Enskog ergebenden Formulierungen für die Transportkoeffizienten in Gasgemischen sind im allgemeinen zu rechenintensiv, um in numerischen Strömungssimulationen verwendet zu werden. Sie werden jedoch im folgenden Kapitel zur Beurteilung der hier verwendeten einfacheren, empirischen Mischungsregeln herangezogen. Die Mischungsregeln basieren auf den elementaren Transportkoeffizienten für die einzelnen chemischen Komponenten. Die im folgenden vorgestellten Berechnungsformeln sind für SI–Einheiten angeschrieben. Lediglich die Stoßintegrale werden hiervon abweichend in Quadrat–Angström $\mathring{A}^2$ eingesetzt.
Der Viskositätskoeffizient einer Komponente ist nach ([17] S.16):

$$\eta_\alpha = 8,44106 \cdot 10^{-5} \sqrt{M_\alpha T^1} \left(\Omega^{(2,2)}_{\alpha\alpha}(T^1) \right)^{-1}, \qquad (118)$$

und der Koeffizient der Translationswärmeleitung K^{tr} ergibt sich ([17] S.16) zu:

$$K^{tr}_\alpha = \frac{15}{4} \eta_\alpha R_\alpha. \qquad (119)$$

Weiterhin werden die sogenannten binären Diffusionskoeffizienten $\mathcal{D}_{\alpha\beta}$ benötigt ([17] S.25):

$$\mathcal{D}_{\alpha\beta} = 8,4186 \cdot 10^{-4} \frac{1}{p} \sqrt{(T^1)^3 \frac{M_\alpha + M_\beta}{2 M_\alpha M_\beta}} \left(\Omega^{(1,1)}_{\alpha\beta}\right)^{-1}. \tag{120}$$

Es können nunmehr die folgenden Mischungsregeln verwendet werden, um die benötigten Gemischgrößen approximativ zu berechnen. Der Koeffizient der Gemischviskosität ergibt sich nach der Wilke'schen Mischungsregel ([12] S.597):

$$\eta = \sum_\alpha \frac{y_\alpha}{\phi_\alpha} \eta_\alpha \tag{121}$$

$$\phi_\alpha = \sum_\beta \frac{1}{\sqrt{8}} y_\beta \left(1 + \frac{M_\alpha}{M_\beta}\right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\eta_\alpha}{\eta_\beta}\right)^{1/2} \left(\frac{M_\beta}{M_\alpha}\right)^{1/4}\right]^2. \tag{122}$$

Der Koeffizient der Translationswärmeleitung für das Gemisch folgt ebenfalls aus den Gleichungen (121) und (122), wenn dort anstelle der Viskositätskoeffizienten die Koeffizienten der Translationswärmeleitung verwendet werden. Für die approximative Berechnung der Mehrkomponenten–Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der binären Diffusionskoeffizienten wurde von Obermeier und Schaber [18] die folgende Formulierung angegeben.

$$D_{\alpha\beta} = \frac{y_\alpha}{\frac{y_\beta}{\mathcal{D}_{\alpha\beta}} \left(\frac{\mathcal{D}_{\alpha\alpha}}{\mathcal{D}_{\beta\beta}}\right)^{1/2} + \sum_{\delta\neq\beta} \frac{y_\delta}{\mathcal{D}_{\beta\delta}}} + \frac{(\overline{M} - M_\alpha y_\alpha)/M_\beta}{\frac{y_\alpha}{\mathcal{D}_{\alpha\beta}} \left(\frac{\mathcal{D}_{\beta\beta}}{\mathcal{D}_{\alpha\alpha}}\right)^{1/2} + \sum_{\delta\neq\alpha} \frac{y_\delta}{\mathcal{D}_{\alpha\delta}}} \tag{123}$$

$$\overline{M} = \sum_\alpha M_\alpha y_\alpha \tag{124}$$

In (121) bis (124) bezeichnet y Molenbrüche. Es sei darauf hingewiesen, daß die Mehrkomponenten–Diffusionskoeffizienten im Gegensatz zu den binären Diffusionskoeffizienten nicht invariant gegenüber einer Vertauschung der Interaktionspartner sind: $D_{\alpha\beta} \neq D_{\beta\alpha}$. Weiterhin ist im Gegensatz zu den binären Diffusionskoeffizienten $D_{\alpha\alpha} = 0$. Die Verwendung der Formulierung (123), (124) ist nicht unproblematisch, da nicht sichergestellt ist, daß die Summe der Diffusionsströme verschwindet und die Massenerhaltung gewährleistet ist. Die tatsächliche Abweichung ist erfahrungsgemäß allerdings gering, so daß eine Korrektur erfolgen kann, indem die Abweichung von Null von den einzelnen Diffusionsströmen anteilmäßig abgezogen werden kann.
Für den Koeffizienten der Thermodiffusion ist den Autoren keine Vereinfachung bekannt. Thermodiffusion wird im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt.

Die Koeffizienten der Wärmeleitung der inneren Freiheitsgrade werden mit der folgenden, von Hirschfelder [25] abgeleiteten Eucken–Korrektur ermittelt.

$$K_\alpha^m = \rho_\alpha c_{v\alpha}^m / \sum_\beta \frac{y_\beta}{\mathcal{D}_{\alpha\beta}}; \qquad m \not\equiv tr \tag{125}$$

Hierin sind $c_{v\alpha}^m$ die spezifischen Wärmen der jeweiligen Freiheitsgrade m. Insbesondere ist:

$$K_\alpha^{int\ 1} = \sum_\alpha \rho_\alpha c_{v\alpha}^{int\ 1} / \sum_\beta \frac{y_\beta}{\mathcal{D}_{\alpha\beta}}. \tag{126}$$

Es sei darauf hingewiesen, daß die thermodynamische Modellierung sowohl über die chemische Zusammensetzung, wie auch über die spezifischen Wärmen Einfluß auf diesen Transportkoeffizienten nimmt.
In einer weitergehenden Vereinfachung kann die Berechnung der Wärmeleitungskoeffizienten und eines vereinheitlichten Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Prandtl'schen und der Schmidt'schen Kennzahlen Pr und Sc erfolgen. Bei gegebenem Viskositätskoeffizienten ist dann:

$$K^{tr} = \frac{c_p^{tr}\eta}{Pr} \tag{127}$$

$$K_\alpha^m = \frac{c_{v\alpha}^m \eta}{Pr} \qquad m \neq tr \tag{128}$$

$$D = \frac{\eta}{\rho\ Sc}. \tag{129}$$

Mittlere Werte für die im allgemeinen nur schwach variierenden Kennzahlen müssen aus Experimenten oder detailierteren Modellierungen abgeleitet werden. Im Rahmen dieser Näherung wird durch Vernachlässigung der Druckdiffusion sichergestellt, daß die Summe der Diffusionsströme verschwindet. Für den Diffusionsstrom ergibt sich dann das *Fick'sche Gesetz*:

$$\rho_\alpha \underset{\sim}{c}_\alpha = -\rho D\, grad\, x_\alpha. \tag{130}$$

Dieser Ausdruck ist unter Vernachlässigung der Druckdiffusion und der Thermodiffusion für ein binäres Gemisch exakt. Die Ableitung dieser Beziehung aus Gleichung (104) und (105) kann in ([26] S.21) nachvollzogen werden.

5 Untersuchung der Luftmodelle

Die in den Kapiteln 3 und 4 dargestellten Grundlagen werden hier für verschiedene Modellierungen von Luft quantitativ ausgewertet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist dies zunächst ein 5–Komponenten–Modell im thermischen Gleichgewicht und chemischen Nichtgleichgewicht.

5.1 Das Modell *Air5*

Das Luftmodell *Air5* umfaßt die Komponenten N_2, O_2, N, O und NO, wobei die folgende Referenzzusammensetzung gewählt wurde.

	Massenbruch	Molenbruch
O_2	0.2346	0.2115
N_2	0.7654	0.7885

Zur Berechnung der chemischen Zusammensetzung werden fünf Reaktionstypen berücksichtigt, die in beiden Richtungen verlaufen können.

$$\begin{aligned} O_2 + M &\rightleftharpoons 2O + M \\ N_2 + M &\rightleftharpoons 2N + M \\ NO + M &\rightleftharpoons N + O + M \\ NO + O &\rightleftharpoons N + O_2 \\ N_2 + O &\rightleftharpoons N + NO \end{aligned}$$

Hierbei steht M für einen beliebigen Kollisionspartner, so daß der Reaktionsmechanismus insgesamt 17 Vorwärts- und Rückwärtsreaktionen umfaßt. Für die Vorwärtsreaktionen werden die von Park angegebenen Ratenkonstanten [16] verwendet, welche auf einem Arrhenius–Ansatz, Gleichung (99), beruhen. Dabei treten für jede Reaktion zwei verschiedene Ratenkonstanten auf, je nachdem ob M eine atomare oder eine molekulare Komponente ist. Die Vorwärtsratenkonstanten sind in Abbildung 2 dargestellt. Die zugrundeliegenden Parameterkonstanten des Arrhenius–Ansatzes sind in Anhang 8.3 aufgelistet.
Die zur Berechnung der Rückwärtsraten benötigten Gleichgewichtskonstanten K_j^c wurden aus den Zustandssummen der Komponenten, entsprechend den Ausführungen in Kapitel 3.3 berechnet. Sie sind in Abbildung 3 und 4 wiedergegeben. Die Konstanten beruhen auf dem einfachen Teilchenmodell gemäß Kapitel 3.1 und Anhang 8.1. Für die Vibrationszustandssummen wurden dabei keine Dissoziationsgrenzen berücksichtigt. Die Abbildungen enthalten ebenfalls die von Park angegebenen Kurvenfits [3], welche auf einem genaueren Teilchenmodell beruhen [4] . Deutliche Abweichungen zeigen

[4] Die Berücksichtigung des *Density Cut-Off's* und des *Charge Shielding Effektes* bewirkt eine Dichteabhängigkeit von K_j^c. Dargestellt wurden die Verläufe für eine Teilchendichte von $10^{19} cm^3$.

sich dabei erst oberhalb von circa 10000 K. Basierend auf den hier berechneten Konstanten wurde die Gleichgewichtszusammensetzung ermittelt. Die sich ergebenden Massenbrüche sind für die Drücke 10, 100, 1000, 10000 und 100000 Pa in den Abbildungen 5 bis 9 dargestellt.

Die Abbildung 10 zeigt die spezifischen inneren Energien (ohne Bildungsenergie) der Komponenten als Funktionen der Temperatur. Die Darstellung wurde mit der jeweiligen Gaskonstanten und der Temperatur normiert. Das hier verwendete quantenmechanische Teilchenmodell (vgl. Anhang 8.1) entspricht hinsichtlich der Translations- und der Rotationsfreiheitsgrade der klassischen Mechanik. Dieses begründet das Äquipartitionsprinzip, wonach jeder Freiheitsgrad $1/2 R_\alpha T$ zur Komponentenenergie beiträgt. Für atomare Komponenten ergibt sich die normierte Energie 3/2 zuzüglich der elektronischen Energie. Zweiatomige Komponenten besitzen die normierte Energie 5/2 entprechend den drei Translations- und zwei Rotationsfreiheitsgraden, zuzüglich der Vibrationsenergie und der elektronischen Energie. Die letztgenannten Energiemodi zeigen vom Äquipartitionsprinzip abweichende Verläufe. Die Vibrationsenergie geht mit steigenden Temperaturen asymptotisch in eine lineare Temperaturfunktion $e_\alpha^{vib} = R_\alpha T$ über. Man spricht dann von einer vollständigen Anregung der Vibration. Die Verläufe der elektronischen Energien hängen stark von den betrachteten Spezien ab. Eine elektronische Anregung von Sauerstoff und Stickoxyd ist bereits bei niedrigen Temperaturen zu erkennen.

In Abbildung 11 werden die Verläufe der normierten Energie mit den von Esser [15] berechneten Verläufen verglichen. In seinem Modell berücksichtigt Esser die gegenseitige Abhängigkeit der inneren Freiheitsgrade, sowie die Anharmonizität der Vibration. Wie zu erkennen ist, führt das einfache Modell auf zu hohe Temperaturen. Die Berücksichtigung einer Dissoziationsgrenze in der Vibrationsanregung würde zu einer Vergrößerung der Abweichungen führen. Die aus dem hier verwendeten Teilchenmodell resultierenden spezifischen isochoren Wärmen sind in Abbildung 12 wiedergegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Vereinfachungen zur Modellierung der Transporteigenschaften gegenübergestellt.

Das genaueste Modell beruht auf Lösungen der Chapman–Enskog'schen Entwicklung für Gemische von Gasen ohne innere Freiheitsgrade. Die entsprechenden Formulierungen für die Transportkoeffizienten wurden dem Werk von Hirschfelder, Curtiss und Bird [2] entnommen. Sie sind in Anhang 8.5 wiedergegeben und werden im folgenden mit dem Kürzel *HCB* gekennzeichnet.

Als eine Approximation an das *HCB*–Modell wurden die in Kapitel 4.3 angegebenen Mischungsregeln nach Wilke sowie Obermeier und Schaber verwendet. Die Ergebnisse tragen im folgenden die Kennzeichung *MIX*.

In den Abbildungen 13 bis 19 sind zunächst die benötigten komponentenspezifischen Transportkoeffizienten dargestellt. Die dabei verwendeten Stoßintegrale sind im wesentlichen identisch mit den von Gupta et al. angegebenen Stoßintegralen (vgl. Anhang 8.4). Die Abbildung 13 zeigt die Viskositätskoeffizienten der Komponenten. Die Koeffizienten der Translationswärmeleitung ergeben sich hieraus entsprechend Gleichung (119). In Abbildung 14 sind die binären Diffusionsparameter dargestellt, welche aus den binären Diffusionskoeffizienten nach Multiplikation mit dem Druck als reine Temperaturfunktionen erhalten werden.

Das *HCB*–Modell und das *MIX*–Modell wurden für die oben genannten Gleichgewichtszusammensetzungen ausgewertet. Die aus dem *HCB*–Modell resultierenden Mehrkomponenten-Diffusionsparameter sind in den Abbildungen 15 bis 19 dargestellt. Es zeigte sich, daß die Ergebnisse der Mischungsregel nach Obermeier und Schaber, Gleichung (123), nur im Rahmen einer Strichstärke von den dargestellten Verläufen abweichen. Auf eine Einbeziehung der Verläufe in die Darstellung wurde deshalb verzichtet. Die Abbildung 20 enthält den Koeffizienten der Gemischviskosität nach dem *HCB*–Modell und die Resultate der Wilke'schen Mischungsregel, Gleichung (121). Berücksichtigt man die ohnehin bestehenden Unsicherheiten in den Stoßintegralen, so können die Ergebnisse der Mischungsregel als zufriedenstellend bezeichnet werden. Das gilt gleichermaßen für den nach der Mischungsregel berechneten Koeffizienten der Translationswärmeleitung K^{tr}, welcher in Abbildung 21 dem Ergebnis des *HCB*–Modells gegenübergestellt ist.

Für das *HCB*–Modell und das *MIX*–Modell wird weiter der Koeffizient der Wärmeleitung der inneren Freiheitsgrade K^{int} benötigt. Dieser kann nach der von Hirschfelder abgeleiteten Eucken–Korrektur, Gleichung (126), berechnet werden. Sie soll im folgenden mit *HEC* bezeichnet wird. Im hier betrachteten Fall des thermischen Gleichgewichtes, beinhaltet K^{int} die spezifischen Wärmen aller inneren Freiheitsgrade. Die Verläufe des Koeffizienten sind in Abbildung 22 wiedergegeben. Der Koeffizient der gesamten Wärmeleitung K ergibt sich aus der Addition der Koeffizienten K^{tr} und K^{int}.

Alternativ zum *HEC*–Modell, wurde der Koeffizient der gesamten Wärmeleitung berechnet, indem zuerst eine Eucken–Korrektur für die reinen Komponenten ausgeführt wurde:

$$K_\alpha = K_\alpha^{tr} + K_\alpha^{int} = \eta_\alpha(\frac{15}{4} + R_\alpha c_{v\ \alpha}^{int}); \tag{131}$$

Anschließend wurde dann die Mischungsregel, Gleichung (121), auf die Koeffizienten K_α angewendet. Die Abbildung 23 zeigt die Ergebnisse dieser, mit *MEC* bezeichneten Vorgehensweise im Vergleich mit dem nach *HCB* berechneten Koeffizienten K^{tr} zu dem der nach *HEC* ermittelte Koeffizient K^{int} addiert wurde. Die Zahlenwerte zeigen eine näherungsweise konstante Abweichung voneinander, welche durch die Beaufschlagung mit einen Faktor 1.1 näherungsweise ausgeglichen werden kann.

Das im folgenden dargestellte Modell *SPW* basiert auf der Wilke'schen Mischungsregel zur Bestimmung des Koeffizienten der Gemischviskosität. Sie liefert den Koeffizienten der gesamten Wärmeleitung für eine vorzugegebende Prandtlzahl Pr. Ein vereinheitlichter Diffusionskoeffizient wird gleichermaßen aus der vorzugebenden Schmidtzahl Sc berechnet:

$$K = \frac{c_p \eta}{Pr} \tag{132}$$

$$D = \frac{\eta}{\rho\, Sc}. \tag{133}$$

Für die in den Abbildungen 24 und 25 wiedergegeben Verläufe wurde für beide Kennzahlen der Wert 0.70 verwendet. Wie dort zu erkennen ist, könnte die Prandtlzahl gegebenenfalls geringfügig kleiner gewählt werden. Die Eignung dieser Kennzahlenwerte für vom Gleichgewicht abweichende Zusammensetzungen wurde überprüft, indem die für das Simulationsbeispiel (vgl. Kapitel 6) typische Zusammensetzung der Grenzschicht für alle Temperaturen festgehalten wurde. Wie den Abbildungen 26 und 27 zu entnehmen ist, führt die gewählte Prandtlzahl auch in diesem Fall zu korrekten Werten der Wärmeleitung, während die Schmidtzahl zur Anpassung an die Zusammensetzung dieser Grenzschicht deutlich größer gewählt werden müßte.
Eine weitergehende Vereinfachung und Reduzierung des Rechenaufwandes wurde in dem Modell *SPA* erreicht, indem der Koeffizient der Gemischviskosität als reine Temperaturfunktion angesetzt wurde. Ein geeigneter Verlauf wurde durch eine Approximation nach der Methode kleinster Fehlerquadrate an die Verläufe des *HCB*–Modells für die Gleichgewichtszusammensetzungen ermittelt. Dieser, hier mit *Average* bezeichnete Viskositätskoeffizient ist in Abbildung 28 aufgetragen. Die darauf beruhenden, mit der Prandtl- und Schmidtzahl ermittelten Koeffizienten der Diffusion und der Wärmeleitung sind in den sich anschließenden Abbildungen 29 und 30 dargestellt. Bedingt durch die Wahl des Viskositätskoeffizienten kommt die Näherung aber nur für sehr kleine Abweichungen von chemischen Gleichgewicht in Frage.

5.2 Implementierung der Modelle

Die Berechnung der Transportkoeffizienten nach dem *HCB*–Modell ist sehr rechenintensiv, so daß eine Anwendung im Rahmen von numerischen Strömungssimulationen im allgemeinen nicht möglich ist. Eine Ausnahme bildet der Fall des chemischen Gleichgewichtes. Dann verbleiben nämlich nur zwei unabhängige Variable, so daß die Transportkoeffizienten als Surface–Fits implementiert werden können [29]. Im chemischen Nichtgleichgewicht ist die Anzahl der unabhängigen Variablen demgegenüber zu groß. In den im folgenden Kapitel dargestellten Strömungssimulationen kamen deshalb nur die Modelle *MIX*, *SPW* und *SPA* zum Einsatz.

Zur effizienten Implementierung der thermodynamischen Näherungen und der Transportmodelle in Computerprogramme zur Strömungssimulation wurden einige der benötigten Zusammenhänge durch Kurvenanpassungen ("-Kurvenfits") erfaßt. Zur Erzeugung von polynomialem Fits wurde das Programm SURFIT [29] verwendet, welches Approximationen beliebigen Grades in mehreren Intervallen zu Daten mit einer oder zwei unabhängigen Variablen erzeugt. Darin wird die Methode kleinster Fehlerquadrate mit Nebenbedingungen verwendet, wobei die Nebenbedingungen eine mehrfach stetige Differenzierbarkeit an den Intervallgrenzen gewährleisten.
Alle hier verwendeten Kurvenfits wurden für einen Temperaturbereich von 50-30000 K erstellt. Dabei wurde zugunsten geringerer Abweichungen teilweise auf stetige Differenzierbarkeit verzichtet. Diese Vorgehensweise ist gerechtfertigt, wenn die Polynome nur punktuell ausgewertet werden und für eventuell benötigte Ableitungen separate Kurvenfits erstellt werden (z. B. für die spezifische Wärme), wie es hier geschehen ist.
Die Verläufe der normierten inneren Energie und der normierten spezifischen Wärmen der Komponenten wurden durch Polynome 3. Grades in 15 äquidistanten Intervallen der Temperatur approximiert. Für die binären Diffusionsparameter und die Viskositätskoeffizienten wurden Kurvenfits 4. Grades in zwei Intervallen erzeugt. Die Verläufe der Kurvenfits sind in den Abbildungen 31 bis 34 aufgetragen. Die Darstellungen der Kurvenfits zeigten sich praktisch deckungsgleich mit den Vorgaben, weshalb diese nicht mit in die Darstellungen aufgenommen wurden.
Zur Implementierung der Gleichgewichtskonstanten werden derzeit noch die von Park angegebenen Kurvenfits [16] verwendet. Es ist jedoch beabsichtigt, für die hier berechneten Gleichgewichtskonstanten Kurvenfits zu erzeugen.

6 Ergebnisse der Strömungssimulation

Das 5–Komponenten–Luftmodell *Air5* [5] im thermischen Gleichgewicht und chemischen Nichtgleichgewicht wurde zusammen mit verschiedenen Modellierungen der Transportphänomene im Rahmen von Simulationen derselben Strömung untersucht. Zur Modellierung der Transportphänomene wurden die Modelle *MIX*, *SPW* und *SPA* verwendet (vgl. Kapitel 4.3). Die Eucken-Korrektur im *MIX*–Modell wurde direkt für die Komponenten ausgeführt, (*MEC*-Prozedur), und der ermittelte Koeffizient der Gemischwärmeleitung wurde mit einem Korrekturfaktor von 1.1 beaufschlagt. Für die Prandtl- und die Schmidtzahl wurde jeweils 0.7 angesetzt. Die Modelle *SPW* und *SPA* wurden zusammen mit dem vereinfachten Diffusionsfluß nach Gleichung (130) benutzt. Um das *MIX*–Modell besser mit den *SPW*- und *SPA*–Modellen vergleichen zu können, wurde das *MIX*–Modell in einer weiteren Rechnung ebenfalls unter Vernachlässigung der Druckdiffusion angewendet. Im folgenden bezeichnet *MIXp* die Ergebnisse des *MIX*–Modells, welche die Druckdiffusion beinhalten, und *MIX* die Ergebnisse, die auf der Vernachlässigung der Druckdiffusion beruhen.

Für die Körperoberfläche wurde eine vorgegebene Temperatur und eine nicht–katalytische Wirkung angenommen. Die Reaktionsraten wurden dabei in den wandnahen finiten Volumina unverändert angewendet und der Diffusionsfluß an der Wand zu Null gesetzt. Für eine nicht–katalytische Wand reduziert sich die Wärmeleitung in die Wand auf den zum Temperaturgradienten proportionalen Anteil.

Als Simulationsbeispiel diente die Strömung um den RAM-C II Flugkörper in 71 km Höhe bei einer Machzahl von 26. Die verwendeten Daten waren im einzelnen:

Anström- oder Körperzustand	Wert	Einheit
R_{Kugel}	0.1524	m
T_{Wand}	1500	K
ρ	$6.8449 \cdot 10^{-5}$	kg/m^3
p	4.1772	N/m^2
T	212	K
V	7600	m/s
Ma	26	-
x_{N2}	0.7654	-
x_{O2}	0.2346	-
μ	$1.573 \cdot 10^{-5}$	kg/m/s
Re	5040	-

[5] Abweichend von den hier berechneten Gleichgewichtskonstanten wurden in der Strömungssimulation noch die von Park angegebenen Kurvenfits [16] verwendet.

Das RAM-C II Beispiel wurde gewählt, weil hierbei deutliche Abweichungen vom Gleichgewicht auftreten, und zwar sowohl chemisch, als auch thermisch. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde letzteres jedoch nicht modelliert. Weiterhin besitzen aufgrund der geringen Reynoldszahl die Effekte des molekularen Transportes genügend Bedeutung um eine Beurteilung der verschiedenen Modellierungen zu erlauben. Das gewählte Beispiel ist darüberhinaus auch für die geplante Untersuchung eines 7–Komponenten–Modells im thermischen Nichtgleichgewicht geeignet. Dafür kann auch ein Vergleich mit den im RAM Experiment gemessenen Elektronendichten vorgenommen werden. Ein weiterer Grund zur Wahl dieses Modells war die Möglichkeit, mit den von Candler und MacCormack [21] berichteten Rechenergebnissen vergleichen zu können.

Die verschiedenen Modelle wurden in den von Müller entwickelten Code [30] , [31] implementiert. Es handelt sich dabei um ein explizites Godunov–Typ–Verfahren, welches einen approximativen Riemannlöser nach Liu und Vinokur [32] zusammen mit einem Dimensions- und Operatorsplitting benutzt. Die in glatten Gebieten von zweiter Ordnung genaue Berechnung der Flüsse beruht auf einer ENO–Interpolation. Details zu diesem numerischen Verfahren können der Arbeit von Müller entnommen werden [30].

Die Berechnung der Strömung erfolgte auf einem körperangepaßten, in Normalenrichtung äquidistanten 33×147 Rechengitter. In der Simulation wurde nur der vordere kugelsymmetrische Teil des Flugkörpers mit einem Radius von 0.1524 m in einem Winkelbereich bis etwa 60 Grad betrachtet.

Der gesamte Rechenzeitbedarf unter Verwendung des *SPW*–Modells beziehungsweise des *SPA*–Modells betrug etwa 98% beziehungsweise 95% der Zeit für die Rechnungen mit den *MIX*–Modellen. Ausschlaggebend für den relativ kleinen Unterschied war die Tatsache, daß insgesamt nur ein geringer Anteil der gesamten Rechenzeit auf die Berechnung der Transportkoeffizienten entfiel; weiterhin konnte in den Unterprogrammen aller Modellierungen aufgrund der verwendeten polynomialen Fits ein hoher Vektorisierbarkeitsgrad erreicht werden.

In den Abbildungen 35 bis 40 sind zunächst die Isolinien des Druckes, der Machzahl, der Temperatur, sowie der Massenbrüche von atomarem Sauerstoff, atomarem Stickstoff und Stickoxyd dargestellt.

Die Druckisolinien zeigen die für diese Strömungssituation typischen Verläufe. Das Verhältnis Maximaldruck (Staupunkt) zu Anströmdruck beträgt hier circa 895. Die Struktur des Temperaturfeldes ist charakteristisch für ein chemisch relaxierendes Gas. Im Bereich unmittelbar hinter dem Stoß, in dem die Zusammensetzung noch nahezu unverändert ist, existiert ein Temperaturmaximum von nahezu 17000 K. Die Temperatur fällt dann aufgrund der Dissoziation der molekularen Komponenten langsam ab und erreicht schließlich 1500 K Wandtemperatur. Wie den Abbildungen weiterhin entnommen werden kann, dissoziiert der molekulare Sauerstoff vollständig und mit einer

vergleichsweise hohen Rate, während die Dissoziation des molekularen Stickstoff so langsam erfolgt, daß atomarer Stickstoff nirgends einen Massenbruch von 0.25 überschreitet. Damit ist weniger als ein Drittel des molekularen Stickstoffes dissoziiert. Mit zunehmendem Abstand von der Symmetrieachse führt die Schräge des Stoßes zu niedrigeren Temperaturen und Konzentrationen, was allgemein geringere Reaktionsraten zur Folge hat. Dadurch nimmt der Anteil von NO mit zunehmendem Abstand von der Symmetrieachse zu.
In den Darstellungen 35 bis 40 war ein Unterschied der verschiedenen Modelle nicht erkennbar. Die Massenbrüche der Komponenten, sowie der Druck und die Temperatur wurden deshalb noch einmal entlang der Staupunktstromlinie und entlang der Wand für die verschiedenen Modellierungen der Transportphänomene aufgetragen (Abbildung 41 bis 53). Anhand dieser Darstellungen können die folgenden Sachverhalte festgestellt werden:
Alle Modellierungen, mit Ausnahme des *MIXp*–Modells zeigen qualitativ ähnliche Ergebnisse. Die Berücksichtigung der Druckdiffusion im *MIXp*–Modell führt zu einer signifikanten Änderung der Zusammensetzung im Bereich des Stoßes gegenüber den übrigen Modellen. Dabei zeigt sich eine höhere Konzentration der leichten, atomaren Komponenten im Gebiet niedrigen Druckes vor dem Stoß und eine Anhäufung der schwereren, molekularen Komponenten im Bereich hohen Druckes hinter dem Stoß. Der Effekt der Druckdiffusion ist im wesentlichen auf den Bereich des Stoßes, das heißt auf die Zone des hohen Druckgradienten beschränkt.
Der Einfluß der Druckdiffusion ist noch an der Wand erkennbar. Der Massenbruch des atomaren Stickstoffs fällt im Staupunkt geringfügug niedriger aus als in den Ergebnissen des *MIX*–Modells. Die Darstellung 50 zeigt allerdings, daß sich diese Tendenz oberhalb eines Winkels von circa 40 Grad umkehrt.
Die einfacheren Modelle *SPW* und *SPA* zeigen qualitativ dasselbe Verhalten wie das *MIX*–Modell. Die geringen Abweichungen liegen in der Tatsache begründet, daß diese Modelle weniger Möglichkeiten besitzen die vorliegende chemische Zusammensetzung zu berücksichtigen. Dies gilt insbesondere für das Modell *SPA*, welches im wesentlichen auf Gleichgewichtszusammensetzungen basiert. Der Vergleich der Ergebnisse beider Modelle mit denen des *MIX*–Modells zeigt jedoch keine eindeutige Fehlertendenz.
In der Abbildung 54 ist der Wärmefluß in die Wand dargestellt. Der Wärmefluß im Staupunkt beträgt nach den Modellen *MIXp* und *MIX* etwa 1.39 10^6 J/s/m^2. Die übrigen Modelle ergeben einen etwas geringeren Wert von 1.34 10^6 J/s/m^2. Diese Abweichung kann im Rahmen der gesamten Modellierungsunsicherheit als gering bezeichnet werden.
Zur genaueren Untersuchung der Wärmeleitung wurden in den Abbildungen 55 und 56 sowohl der Temperaturgradient normal zur Wand, als auch der Koeffizient der Wärmeleitung dargestellt. Diese Darstellungen zeigen deutlich größere Unterschiede der verschiedenen Modelle, welche sich jedoch bei der

Berechnung des Wärmeflusses teilweise kompensieren. Die Abweichungen der Ergebnisse des *SPW*–Modelles von denen des *MIX*- und *MIXp*–Modells für den Temperaturgradienten und den Wärmeleitungskoeffizienten betragen dabei nur etwa die Hälfte der Abweichungen des *SPA*–Modelles. Die Abweichungen des *SPA*–Modelles liegen in Staupunktnähe in der Größenordnung von 15 % Die Bewertung der Modelle muß anhand dieser Sachverhalte vorgenommen werden, da die Fehlerkompensation bei der Berechnung des Wärmeflusses als zufällig angesehen werden muß.
In Abbildung 57 ist die Stantonzahl entlang der Wand aufgetragen. Sie wurde wie folgt berechnet.

$$St = \frac{q_{wand}}{\rho_\infty u_\infty (h_{wand} - h_\infty)} \tag{134}$$

Dabei bezeichnet h die spezifische Enthalpie. Die Stantonzahl beträgt im Staupunkt etwa 0.18. Die Abbildung zeigt hier wiederum leichte Unterschiede zwischen den Modellen *MIX*- und *MIXp*, welche infolge der unterschiedlichen Zusammensetzungen an der Wand aus den unterschiedlichen Wandenthalpien resultieren.
Der Arbeit von Candler und MacCormack [21] konnten folgende Daten entnommen werden. Im Staupunkt beträgt das Druckverhältnis circa 885 und die Stantonzahl etwa 0.165. Es liegen weiterhin die folgenden Massenbrüche vor: $x_{N2} = 0.47$, $x_{O2} = 0.0$, $x_{NO} = 0.0$. In ihrer Arbeit haben Candler und MacCormack ebenfalls ein 5–Komponenten–Modell mit chemischem und thermischem Nichtgleichgewicht berücksichtigt. Zur Modellierung der Viskosität und der Wärmeleitung wurden dabei die Mischungsregeln und eine Eucken–Korrektur analog zu der hier verwendeten Vorgehensweise benutzt. Der Diffusionsfluß wurde unter Vernachlässigung der Druckdiffusion berechnet, wobei die Mehrkomponenten–Diffusionskoeffizienten nach einer von Lee [33] abgeleiteten Methode berechnet wurden.

7 Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit (Kapitel 2–4) wurden die wichtigsten Grundlagen für die Berechnung von hypersonischen Strömungen zusammenfassend dargestellt.
Mit den Ansätzen der kinetischen Theorie wurden die erforderlichen Bilanzgleichungen für die volumenspezifischen, kontinuumsmechanischen Variablen abgeleitet. Die Untersuchung der in den Bilanzgleichungen der Nichterhaltungsgrößen auftretenden Transferraten führte dabei zu einer Klassifizierung von Strömungsproblemen. Es wurden vier typische Strömungssituationen diskutiert, welche die Fälle des lokalen Gleichgewichtes bis hin zum chemischen und thermischen Nichtgleichgewicht umfassen. Die für diese Fälle benötigten thermodynamischen Modellierungen wurden unter Verwendung eines einfachen quantenmechanischen Teilchenmodells abgeleitet. Weiterhin wurden Formulierungen für die Reaktions- und Transferraten angegeben. Es wurde festgestellt, daß insbesondere die Modellierung der Wechselwirkung zwischen den chemischen Reaktionen und der Vibrationsrelaxation durch ein hohes Maß an Unsicherheit gekennzeichnet ist.
Zur Beschreibung der molekularen Flüsse wurden die Ergebnisse des Störansansatzes für die Wang Chang–Uhlenbeck–Gleichung wiedergegeben. In diesem Zusammenhang wurden die Druckviskosität sowie die Eucken–Korrektur für die Wärmeleitung der inneren Freiheitsgrade diskutiert. Zur Berechnung der Transportkoeffizienten wurden die Ergebnisse der Chapman–Enskog–Entwicklung der Boltzmanngleichung und verschiedene Vereinfachungen angegeben.
Im zweiten Teil der Arbeit (Kapitel 5–6) wurden die für ein 5–Komponenten–Luftgemisch im thermischen Gleichgewicht und chemischen Nichtgleichgewicht erforderlichen Zusammenhänge quantitativ untersucht. Zur Implementierung der Zusammenhänge wurden geeignete Kurvenfits erstellt.
Die hier berechneten Verläufe der spezifischen Energien der Komponenten wurden mit den Ergebnissen von Esser [15] verglichen, welche auf einem wesentlich detaillierteren Teilchenmodell beruhen. Wie erwartet zeigte sich eine mit der Temperatur deutlich zunehmende Abweichung der Modelle voneinander. Die ebenfalls vom Teilchenmodell abhängenden Gleichgewichtskonstanten wurden mit den von Park [3] angegebenen Kurvefits verglichen. Dabei zeigte sich eine nur geringe Abweichung. Der Einfluß des Teilchenmodells auf die Strömungsgrößen wird in zukünftigen Berechnungen untersucht werden.
Es wurden vier verschiedene Approximationen für die molekularen Flüsse miteinander verglichen. Diese wurden anschließend anhand der Ergebnisse von numerischen Simulationen derselben Strömung bewertet. Die Tabellen im Anhang 8.6 geben eine Übersicht der in den Strömungssimulationen untersuchten Modellierungen.
Es wurde festgestellt, daß die mit der Wilke'schen Mischungsregel berech-

neten Koeffizienten der Viskosität und der Translationswärmeleitung, beziehungsweise die nach Obermeier und Schaber ermittelten Koeffizienten der Mehrkomponentendiffusion die genauen Ergebnisse der Chapman–Enskog–Entwicklung sehr gut approximieren. Die Anwendung der Wilke'schen Mischungsregel auf die Gesamtwärmeleitung der Komponenten (Eucken-Korrektur der Komponenten) führte jedoch zu größeren Abweichungen gegenüber der genaueren, von Hirschfelder angegebenen Formulierung (Eucken–Korrektur des Gemisches). Für diese Abweichung wurde ein Korrekturfaktor ermittelt. Zur Approximation des Wärmeleitungs- und eines vereinheitlichten Diffusionskoeffizienten durch eine konstante Prandtlzahl und eine konstante Schmidtzahl wurde aus den Verläufen der Koeffizienten der Wert 0.7 für beide Kennzahlen ermittelt.

Als Simulationsbeispiel wurde die Mach 26 Strömung um den RAM-C II Flugkörper in 71 km Höhe gewählt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen können wie folgt zusammengefaßt werden.

Die Berücksichtigung der Druckdiffusion hatte einen deutlichen Einfluß auf die Zusammensetzung in der Stoßschicht. Dies schlug sich ebenfalls in der Stantonzahl nieder, jedoch nicht im Wandwärmefluß. Bei den vier untersuchten Modellen zeigten die Ergebnisse für die Stantonzahl nur eine geringe Abweichung. Im Wärmefluß selbst war die Abweichung jedoch deutlicher; sie nahm noch höhere Werte an für den wandnormalen Temperaturgradienten und den an der Wand ermittelten Koeffizienten der Wärmeleitung. Die Tabelle im Anhang 8.6 faßt die Ergebnisse zusammen. Basierend auf diesen Ergebnissen muß die Verwendung des genauesten Modells (hier mit MIXp bezeichnet) empfohlen werden. Dies gilt insbesondere, da die festgestellten Unterschiede im Rechenzeitbedarf gering waren.

8 Anhang

8.1 Zustandssummen und Derivativa

Mit den Zustandssummen Q_α^m einer Komponente α in einem Freiheitsgrad m ergeben sich die Energieanteile und die Anteile der isochoren spezifischen Wärme gemäß :

$$e_\alpha^m = R_\alpha T^2 \left(\frac{\partial \ln Q_\alpha^m}{\partial T}\right) \tag{135}$$

$$c_{v\alpha}^m = \left(\frac{\partial e_\alpha^m}{\partial T}\right)_\rho . \tag{136}$$

1. Translation
Die Translationszustandssumme ergibt sich als Ergebnis quantenmechanischer Beschreibung der Energiezustände unabhängiger Teilchen (schwache Wechselwirkung) ([1] S.120).

$$Q_\alpha^{tr} = \left(\frac{2\pi M_\alpha K T}{N_A h^2}\right)^{3/2} V \tag{137}$$

$$e_\alpha^{tr} = \frac{3}{2} R_\alpha T \tag{138}$$

$$c_{v\alpha}^{tr} = \frac{3}{2} R_\alpha \tag{139}$$

Hierin ist M_α die Molmasse, $N_A = 6.02252 \cdot 10^{23}/mol$ die Avogadrozahl, $K = 1.3804 \cdot 10^{-23} J/K$ die Boltzmannkonstante und $h = 6.626 \cdot 10^{-34} Js$ die Planck'sche Konstante.

2. Rotation
Für zweiatomige Moleküle ergibt sich der folgende Ausdruck für die Rotationszustandssumme nach quantenmechanischer Berechnung unter der Annahme, daß die Temperatur wesentlich größer sei als die charakteristische Temperatur der Rotationsanregung $\Theta_{Rot,\alpha}$ ([1] S.132).

$$Q_\alpha^{rot} = \frac{1}{\sigma} \frac{T}{\Theta_{rot,\alpha}} \tag{140}$$

$$e_\alpha^{rot} = R_\alpha T \tag{141}$$

$$c_{v\alpha}^{rot} = R_\alpha \tag{142}$$

Aufgrund der Annahme $T \gg \Theta_{rot}$ ist dieses Ergebnis identisch mit dem Ergebnis der klassischen Mechanik. Diese begründet das Äquipartitionsprinzip, wonach jeder Freiheitsgrad $1/2 R_\alpha T$ zur Energie beiträgt. Dies sind hier zwei Komponenten des Drehimpulsvektors. Der Beitrag der Rotation um die dritte (Symmetrie-) Achse ist vernachlässigbar klein. Der Symmetriefaktor σ gibt die Anzahl nicht unterscheidbarer räumlicher Orientierungen des Moleküls an und ist somit:

- $\sigma = 2$ für zweiatomige symmetrische Moleküle und
- $\sigma = 1$ für zweiatomige asymmetrische Moleküle.

Zur Berechnung der Rotationseigenschaften allgemeiner polyatomarer Moleküle gibt Davidson ([7] S.177 ff), unter der Annahme, daß $T \gg \Theta_{Rot}$ ist, folgende Formulierung an:

$$Q_\alpha^{rot} = \frac{1}{\sigma}(T/\Theta_{rot,\alpha})^{3/2} \tag{143}$$

$$e_\alpha^{rot} = \frac{3}{2} R_\alpha T \tag{144}$$

$$c_{v\alpha}^{rot} = \frac{3}{2} R_\alpha. \tag{145}$$

Die charakteristische Temperatur der Rotationsanregung ergibt sich in diesem Fall aus den Trägheitsmomenten des Moleküls :

$$\Theta_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 K}(\pi I_x I_y I_z)^{-1/3}. \tag{146}$$

3. Vibration

Für allgemeine polyatomare Moleküle ergibt sich die Schwingungsenergie als Summe der Energie in den verschiedenen Schwingungsmodi. Für zwei- oder dreiatomige Moleküle sind dies ausschließlich ein bzw. drei Normalschwingungsmodi, während bei komplexeren Molekülen auch Biege- und Torsionsschwingungen berücksichtigt werden müssen. Hier werden lediglich Normalschwingungen n betrachtet. Unter der Annahme harmonischer Vibration ergibt sich die folgende quantenmechanische Zustandssumme ([7] S.193 ff).

$$Q_\alpha^{vib} = \prod_n Q_\alpha^{vib,n} \tag{147}$$

$$Q_\alpha^{vib,n} = \frac{1 - \exp(-\Theta_{\alpha,diss,n}/T)}{1 - \exp(-\Theta_{\alpha,vib,n}/T)} \tag{148}$$

$$
\begin{aligned}
e_\alpha^{vib} &= \sum_n R_\alpha \frac{\Theta_{\alpha,vib,n}}{\exp(\Theta_{\alpha,vib,n}/T)-1} - e_\alpha^{vib-lim} && (149)\\
e_\alpha^{vib-lim} &= \sum_n R_\alpha \frac{\Theta_{\alpha,diss,n}}{\exp(\Theta_{\alpha,diss,n}/T)-1} && (150)\\
c_{v\alpha}^{vib} &= \sum_n R_\alpha \frac{(\Theta_{\alpha,vib,n}/T)^2 \exp(\Theta_{\alpha,vib,n}/T)}{(\exp(\Theta_{\alpha,vib,n}/T)-1)^2} - c_{v\alpha}^{vib-lim} && (151)\\
c_{v\alpha}^{vib-lim} &= \sum_n R_\alpha \frac{(\Theta_{\alpha,diss,n}/T)^2 \exp(\Theta_{\alpha,diss,n}/T)}{(\exp(\Theta_{\alpha,diss,n}/T)-1)^2} && (152)
\end{aligned}
$$

$\Theta_{\alpha,vib,n}$ sind die charakteristischen Temperaturen der Vibrationsanregung. In der obigen Formulierung wurden nur die Schwingungsniveaus berücksichtigt, deren Energie unterhalb der Dissoziationsenergie des jeweiligen Modus liegen. Die charakteristische Dissoziationstemperatur $\Theta_{\alpha,diss,n}$ ergibt sich aus der Dissoziationsenergie des jeweiligen Schwingungsmodus: $\Theta_{\alpha,diss,n} = |\epsilon_\alpha^{diss,n}|/K$. Sollen unendlich viele Schwingungsenergieniveaus berücksichtigt werden, so kann dazu $\Theta_{\alpha,diss,n} \to \infty$ gesetzt werden.

4. Elektronische Anregung

Die elektronische Zustandssumme ergibt sich direkt aus der Definition der Zustandssumme, wenn die Energien der angeregten elektronischen Niveaus ϵ_i und deren Entartungsfaktoren eingesetzt werden. Da ein Elektronenzustand durch drei Quantenzahlen gekennzeichnet ist, wobei nur die Hauptquantenzahl die Energie festlegt, können mehrere Elektronen mit identischer Energie vorliegen. Deren Anzahl gibt den Entartungsfaktor ([14] S.291 ff). Die Grundkonfiguration $i = 0$ wird hier mit der Energie $\epsilon_0 = 0$ berücksichtigt, sie kann jedoch entartet sein. Es ergibt sich mit den charakteristischen elektronischen Temperaturen $\Theta_{e,i} = \epsilon_i/K$:

$$
\begin{aligned}
Q_\alpha^{el} &= \sum_{i=0}^{i_{max}} g_i \exp(-\Theta_{\alpha,el,i}/T) && (153)\\
e_\alpha^{el} &= \frac{R_\alpha}{Q_\alpha^{el}} \sum_{i=0}^{i_{max}} g_i \Theta_{\alpha,el,i} \exp\left(\frac{-\Theta_{\alpha,el,i}}{T}\right) && (154)\\
c_{v\alpha}^{el} &= \frac{R_\alpha}{T^2}\left(\frac{\sum_{i=0}^{i_{max}} {\Theta_{\alpha,el,i}}^2 g_i exp(-\Theta_{\alpha,el,i}/T)}{Q_\alpha^{el}} - \left(\frac{e_\alpha^{el}}{R_\alpha}\right)^2\right). && (155)
\end{aligned}
$$

Wieviele Elektronenniveaus, $imax$, berücksichtigt werden müssen, richtet sich nach dem relevanten Temperaturbereich. Im allgemeinen ist die Berücksichtigung von Elektronentemperaturen $\Theta_{\alpha,el,i} < 3T_{max}$ ausreichend.

5. Elektronen
Elektronen besitzen neben den Translationsfreiheitsgraden noch einen Spinzustand, so daß die Zustandssumme einen weiteren Faktor erhält. Dieser ist.

$$Q_\alpha^{spin} = 2 \tag{156}$$

6. Bildungsenergie
Als weiterer Energieanteil verbleibt nunmehr die Bildungsenergie eines Teilchens ϵ_α^0. Da es sich hierbei um eine Konstante handelt erhält man trivialerweise :

$$Q_\alpha^0 = \exp(-\epsilon_\alpha^0/KT) = \exp(-\Theta_\alpha^0/T) \tag{157}$$

$$\epsilon_\alpha^0 = R_\alpha \Theta_\alpha^0. \tag{158}$$

Als Referenz werden hier die neutralen atomaren Teilchen gewählt, so daß gilt:

$$\Theta_\alpha^0 = \begin{cases} 0 & \text{einatomige neutrale Teilchen und Elektronen} \\ -|\epsilon_\alpha^{ion}|/K & \text{einatomige ionisierte Teilchen} \\ -|\epsilon_\alpha^{diss}|/K & \text{mehratomige neutrale Teilchen} \\ -|\epsilon_\alpha^{ion}|/K - |\epsilon_\alpha^{diss}|/K & \text{mehratomige ionisierte Teilchen} \end{cases}$$

Dabei bezeichnet ϵ_α^{ion} die Ionisationsenergie und ϵ_α^{diss} die Dissoziationsenergie eines Teilchens.

8.2 Komponentenspezifische Konstanten

	M_α [kg/mol]	R_α [J/kg/K]	$\Theta_{\alpha,D}$ [K]	$\Theta_{\alpha,rot}$ [K]	σ [-]	$\Theta_{\alpha,vib}$ [K]	$\Theta_{\alpha,el,i}$ [K]	$g_{\alpha,el,i}$ [-]	i [-]
N	0.014	513.878	0	0	-	0	0	4	0
							27658	10	1
							41495	6	2
O	0.016	519.643	0	0	-	0	0	5	0
							228	3	1
							320	1	2
							22830	5	3
							48620	1	4
N_2	0.028	296.939	113308	2.86	2	3392	0	1	0
							72239	3	1
O_2	0.032	259.821	59392	2.08	2	2274	0	3	0
							11392	2	1
							18985	1	2
							51934	3	3
NO	0.030	277.143	75548	2.45	1	2739	0	2	0
							174	2	1
							55258	8	2
							63258	2	3

Die Daten wurden übernommen aus [15] .

8.3 Vorwärtsratenkonstanten

Reaktion	Konstante zu k_f [cm^3/mol] C	Temparatur-exponent η	Aktivierungs-temperatur [K] Θ^A
$O_2 + N$			
$\rightleftharpoons 2O + M$			
$M = N$	8.250E+19	-1.000	59500
$M = N_2$	2.750E+19	-1.000	59500
$M = O$	8.250E+19	-1.000	59500
$M = O_2$	2.750E+19	-1.000	59500
$M = NO$	2.750E+19	-1.000	59500
$N_2 + M$			
$\rightleftharpoons 2N + M$			
$M = N$	1.110E+22	-1.600	113200
$M = N_2$	3.700E+21	-1.600	113200
$M = O$	1.110E+22	-1.600	113200
$M = O_2$	3.700E+19	-1.600	113200
$M = NO$	3.700E+19	-1.600	113200
$NO + M$			
$\rightleftharpoons N + O + M$			
$M = N$	4.600E+17	-0.500	75500
$M = N_2$	2.300E+17	-0.500	75500
$M = O$	4.600E+17	-0.500	75500
$M = O_2$	2.300E+17	-0.500	75500
$M = NO$	2.300E+17	-0.500	75500
$NO + O$			
$\rightleftharpoons N + O_2$	2.160E+08	1.290	19220
$O + N_2$			
$\rightleftharpoons NO + N$	3.180E+13	0.100	37700

Die Raten wurden [16] entnommen.

8.4 Stoßintegrale

Die aufgelisteten Stoßintegrale wurden aus [17] entnommen. Anstelle der in [17] angegebenen Werten $\Omega^{(1,1)}$ für die Interaktion von O1-O1 und N1-N1 werden hier die Werte der Interaktion NO-NO verwendet [6].

Interaktion	B_1	C_1	D_1
O-O	0.0048	-0.4195	5.7774
O-N	0.0048	-0.4195	5.7774
O-N2	-0.0139	-0.0825	4.5785
O-O2	-0.0226	0.1300	3.3363
O-NO	-0.0179	0.0152	3.9996
N-N	0.0048	-0.4195	5.7774
N-NO	-0.0185	0.0118	4.0590
N-N2	-0.0194	0.0119	4.1055
N-N2	-0.0179	0.0152	3.9996
O2-O2	-0.0410	0.4977	1.8302
O2-N2	-0.0465	0.5729	1.6185
O2-NO	-0.0438	0.5352	1.7252
N2-N2	-0.0112	-0.1182	4.8464
N2-NO	-0.0291	0.2324	3.2082
NO-NO	-0.0364	0.3825	2.4718

Interaktion	B_2	C_2	D_2
O-O	-0.0207	0.0780	3.5658
O-N	0.0065	-0.4467	6.0426
O-N2	-0.0169	-0.0143	4.4195
O-O2	-0.0247	0.1783	3.2517
O-NO	-0.0203	0.0730	3.8818
N-N	-0.0118	-0.0960	4.3252
N-NO	-0.0196	0.0478	4.0321
N-N2	-0.0190	0.0239	4.1782
N-N2	-0.0203	0.0730	3.8818
O2-O2	-0.0485	0.6475	1.2607
O2-N2	-0.0558	0.7590	0.8955
O2-NO	-0.0522	0.7045	1.0738
N2-N2	-0.0203	0.0683	4.0900
N2-NO	-0.0385	0.4226	2.4507
NO-NO	-0.0453	0.5624	1.7669

[6] Es wurde vermutet, daß die Zahlenwerte inkorrekt wiedergegeben wurden.

Interaktion	A_B	B_B	C_B
O-O	0.0002	0.0	0.0549
O-N	0.0147	-0.2628	1.2943
O-N2	0.0042	-0.0471	0.2747
O-O2	0.0024	-0.0245	0.1808
O-NO	0.0033	-0.0366	0.2332
N-N	0.0002	0.0002	0.0537
N-NO	0.0038	-0.0425	0.2574
N-N2	0.0043	-0.0494	0.2850
N-N2	0.0033	-0.0366	0.2332
O2-O2	0.0001	0.0181	-0.0306
O2-N2	-0.0019	0.0602	-0.2175
O2-NO	-0.0010	0.0410	-0.1312
N2-N2	-0.0073	0.1444	-0.5625
N2-NO	-0.0045	0.1010	-0.3872
NO-NO	-0.0027	0.0700	-0.2553

Die Stoßintegrale werden aus den folgenden Kurvenfits ermittelt.

$$\pi\Omega_{\alpha\beta}^{(1,1)} = exp(D_1)T^{(B_1 lnT + C_1)} \tag{159}$$

$$\pi\Omega_{\alpha\beta}^{(2,2)} = exp(D_2)T^{(B_2 lnT + C_2)} \tag{160}$$

$$B_{\alpha\beta}^{*} = \frac{5\Omega_{\alpha\beta}^{(1,2)} - 4\Omega_{\alpha\beta}^{(1,3)}}{\Omega_{\alpha\beta}^{(1,1)}} \tag{161}$$

$$= exp(C_B)T^{(A_B lnT + B_B)} \tag{162}$$

8.5 Transportkoeffizienten nach HCB

A) Viskositätskoeffizienten

$$\eta = -\begin{vmatrix} H & y \\ y^T & 0 \end{vmatrix} / |H|$$

$$H_{\alpha\beta} = \begin{cases} \frac{y_\alpha^2}{\eta_\alpha} + \sum\limits_{\gamma \neq \alpha} \frac{2 y_\alpha y_\gamma}{\eta_{\alpha\gamma}} \frac{M_\alpha M_\gamma}{(M_\alpha + M_\gamma)^2} \left[\frac{5}{3 A_{\alpha\gamma}} + \frac{M_\gamma}{M_\alpha} \right] & , \alpha = \beta \\ -\frac{2 y_\alpha y_\beta}{\eta_{\alpha\beta}} \frac{M_\alpha M_\beta}{(M_\alpha + M_\beta)^2} \left[\frac{5}{3 A_{\alpha\beta}} - 1 \right] & , \alpha \neq \beta \end{cases}$$

$$\eta_\alpha = 8,44106 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{M_\alpha T}}{\Omega^{(2,2)}_{\alpha,\alpha}}$$

$$\eta_{\alpha\beta} = \frac{5}{3} \frac{M_\alpha M_\beta}{M_\alpha + M_\beta} \frac{p}{\mathcal{R}\mathcal{T}} \frac{\mathcal{D}_{\alpha\beta}}{A_{\alpha\beta}}$$

B) Koeffizienten der Translationswärmeleitung

exakt :

$$K^{tr} = 4 \begin{vmatrix} L^{00} & L^{01} & 0 \\ L^{10} & L^{11} & y \\ 0^T & y^T & 0 \end{vmatrix} \Bigg/ \begin{vmatrix} L^{00} & L^{01} \\ L^{10} & L^{11} \end{vmatrix}$$

approximativ: [7]

$$K^{tr} = 4 \begin{vmatrix} L^{11} & y \\ y^T & 0 \end{vmatrix} \Big/ \left| L^{11} \right|$$

[7] Die approximative Formulierung wurde von Gupta et al. [17] angegeben. Sie ist zweckdienlich, da die exakte Matrix sehr schlecht konditioniert ist. Weiterhin ist darin die Kenntnis von $\Omega^{(1,2)}$ nicht erforderlich.

$$L^{00}_{\alpha\beta} = \begin{cases} 0 & , \ \alpha = \beta \\ \frac{16}{25}\left(\frac{y_\alpha y_\beta}{\mathcal{D}_{\alpha\beta}}\right) + \sum\limits_{\gamma\neq\alpha} \frac{y_\alpha y_\gamma M_\beta}{\mathcal{D}_{\alpha\gamma} M_\beta} & , \ \alpha \neq \beta \end{cases}$$

$$L^{01}_{\alpha\beta} = \begin{cases} \frac{8}{5}\frac{T}{p}\sum\limits_{\gamma\neq\alpha} \frac{y_\alpha y_\gamma M_\gamma \left(\frac{6}{5}c_{\alpha\beta}-1\right)}{(M_\alpha+M_\gamma)\mathcal{D}_{\alpha\gamma}} & , \ \alpha = \beta \\ -\frac{8}{5}\frac{T}{p} y_\alpha y_\beta \frac{M_\alpha\left(\frac{6}{5}c_{\alpha\beta}-1\right)}{(M_\alpha+M_\beta)\mathcal{D}_{\alpha\beta}} & , \ \alpha \neq \beta \end{cases}$$

$$L^{10}_{\alpha\beta} = \frac{M_\beta}{M_\alpha} L^{01}_{\alpha\beta}$$

$$L^{11}_{\alpha\beta} = \begin{cases} -\frac{4y_\alpha^2}{K_\alpha^{tr}} - \frac{16}{25}\frac{T}{p}\sum\limits_{\gamma\neq\alpha} \frac{y_\alpha y_\gamma\left[\frac{15}{2}M_\alpha^2+\left(\frac{25}{4}-3B_{\alpha\gamma}\right)M_\gamma^2+4M_\alpha^2 M_\gamma A_{\alpha\gamma}\right]}{(M_\alpha+M_\gamma)^2\mathcal{D}_{\alpha\gamma}} & , \ \alpha = \beta \\ \frac{16}{25}\frac{p}{T}\frac{y_\alpha y_\beta M_\alpha M_\beta}{(M_\alpha+M_\beta)^2\mathcal{D}_{\alpha\beta}}\left[\frac{55}{4} - 3B_{\alpha\beta} - 4A_{\alpha\beta}\right] & , \ \alpha \neq \beta \end{cases}$$

$$K^{tr}_\alpha = \frac{15}{4}\frac{R}{M_\alpha}\eta_\alpha$$

C) Koeffizienten der Mehrkomponenten - Diffusion

$$D_{\alpha\beta} = \begin{cases} \frac{1}{M_\beta}\sum\limits_{\gamma} y_\gamma M_\gamma \frac{K^{\beta\alpha}-K^{\alpha\alpha}}{|K|} & , \ \alpha \neq \beta \\ 0 & , \ \alpha = \beta \end{cases}$$

$$K^{\beta\alpha} = (\beta,\alpha)\text{–te Adjunkte von } K$$

$$K_{\alpha\beta} = \frac{y_\alpha}{\mathcal{D}_{\alpha\beta}} + \frac{M_\beta}{M_\alpha}\sum_{\gamma\neq\alpha}\frac{y_\gamma}{\mathcal{D}_{\alpha\gamma}}$$

D) Koeffizient der Thermo - Diffusion

$$D_\alpha^T = -1,6\frac{M_\alpha}{R}\begin{vmatrix} L^{00} & L^{01} & 0 \\ L^{10} & L^{11} & y \\ y_\gamma e_\gamma^T & 0^T & 0 \end{vmatrix} \Big/ \begin{vmatrix} L^{00} & L^{01} \\ L^{10} & L^{11} \end{vmatrix}$$

$$\underline{e}_\gamma = \gamma\text{–ter Einheitsvektor}$$

E) Koeffizient der binären Diffusion

$$\mathcal{D}_{\alpha\beta} = 8,42 \cdot 10^{-4}\frac{\sqrt{\frac{T^3(M_\alpha+M_\beta)}{(2M_\alpha M_\beta)}}}{p\Omega^{(1,1)}}$$

F) Verhältnisse der Stoßintegrale

$$A_{\alpha\beta} = \frac{\Omega^{(2,2)}}{\Omega^{(1,1)}}, \quad C_{\alpha\beta} = \frac{\Omega^{(1,2)}}{\Omega^{(1,1)}}$$

$$B_{\alpha\beta} = \frac{[5\Omega^{(1,2)} - 4\Omega^{(1,3)}]}{\Omega^{(1,1)}}$$

8.6 Übersicht RAMC-II Simulation: Gasmodelle

A) Thermodynamisches Modell

Modell	Bemerkung	Implementierung	Referenz
5 Komponenten 17 Reaktionen	Vorwärtsraten- und Gleichgewichtskonstanten nach Park	Fits zu Gleichgewichtskonstanten nach Park	Anh. 8.3 Abb. 2,3, 4
Verdünntes Gas $p = \rho RT$ $e_\alpha = e_\alpha(T)$	unabh. Freiheitsgrade, starrer Rotor, harmon. Vibrator, unendl. viele Niveaus, elektron. Temperaturen bis etwa 75000 K	Fits zu $e_\alpha(T)$, $c_{v\alpha}(T)$ nach Klomfaß/Müller	Anh. 8.1,8.2 Abb. 10,11, 12,31,32

C) Ergebnisse der Strömungsberechnung

Staupunktwert von	MIXp	MIX	SPW	SPA
Massenbruch				
N_2	0.504	0.498	0.495	0.496
O_2	5.61E-5	5.55E-5	7.00E-5	8.52E-5
NO	3.22E-3	3.14E-3	3.90E-3	4.71E-3
Druck	3759.1	3759.0	3759.1	3762.2
Stanton	0.178	0.181	0.176	0.177
Wärmefluß	1.38E6	1.38E6	1.33E6	1.36E6
grad T	1.18E7	1.18E7	1.23E7	1.34E7
Wärmeleitungskoeff.	0.116	0.117	0.108	0.099

B) Transportmodelle (mehrere Alternativen)

Bez.		Modell	Bemerkung	Implementierung	Referenz
MIXp	vollständige molekulare Flüsse, keine Thermodiffusion	Mischungsregeln für Viskosität (Wilke), Ges. Wärmeleitung (Wilke), Mehrkomponentendiffusion (Obermeier)	Euckenkorrektur für Komponenten, Korrekturfaktor 1,1 für gesamte Wärmeleitung, Summe der Diffusionsströme korrigiert	Kurvenfits für Komp.viskosität, binäre Diffusionsparameter nach Klomfaß/Müller, Stoßintegrale nach Yos	Anh. 7.4 Abb. 15–19, 20,21,23, 33,34
MIX	wie MIXp, aber ohne Druckdiffusion				
SPW	keine Thermodiffusion, keine Druckdiffusion, vereinfachter Diffusionsfluß nach Fick	Mischungsregel für Viskosität (Wilke), Prandtlzahl 0,7 für Ges. Wärmeleitung, Schmidtzahl 0,7 für vereinheitlichten Diffusionskoeffizienten		Kurvenfits für Komp.viskosität nach Klomfaß/Müller, Stoßintegrale nach Yos	Abb. 24–27
SPA	keine Thermodiffusion, keine Druckdiffusion, vereinfachter Diffusionsfluß nach Fick	Kurvenfit für Gemischviskosität $\mu = \mu(T)$, Prandtlzahl 0,7 für Ges. Wärmeleitung, Schmidtzahl 0,7 für vereinheitlichten Diffusionskoeffizienten		Kurvenfit für Gemischviskosität $\mu = \mu(T)$ nach Klomfaß/Müller basierend auf Gleichgewichtszusammensetzung	Abb. 28–30

8.7 Abbildungen

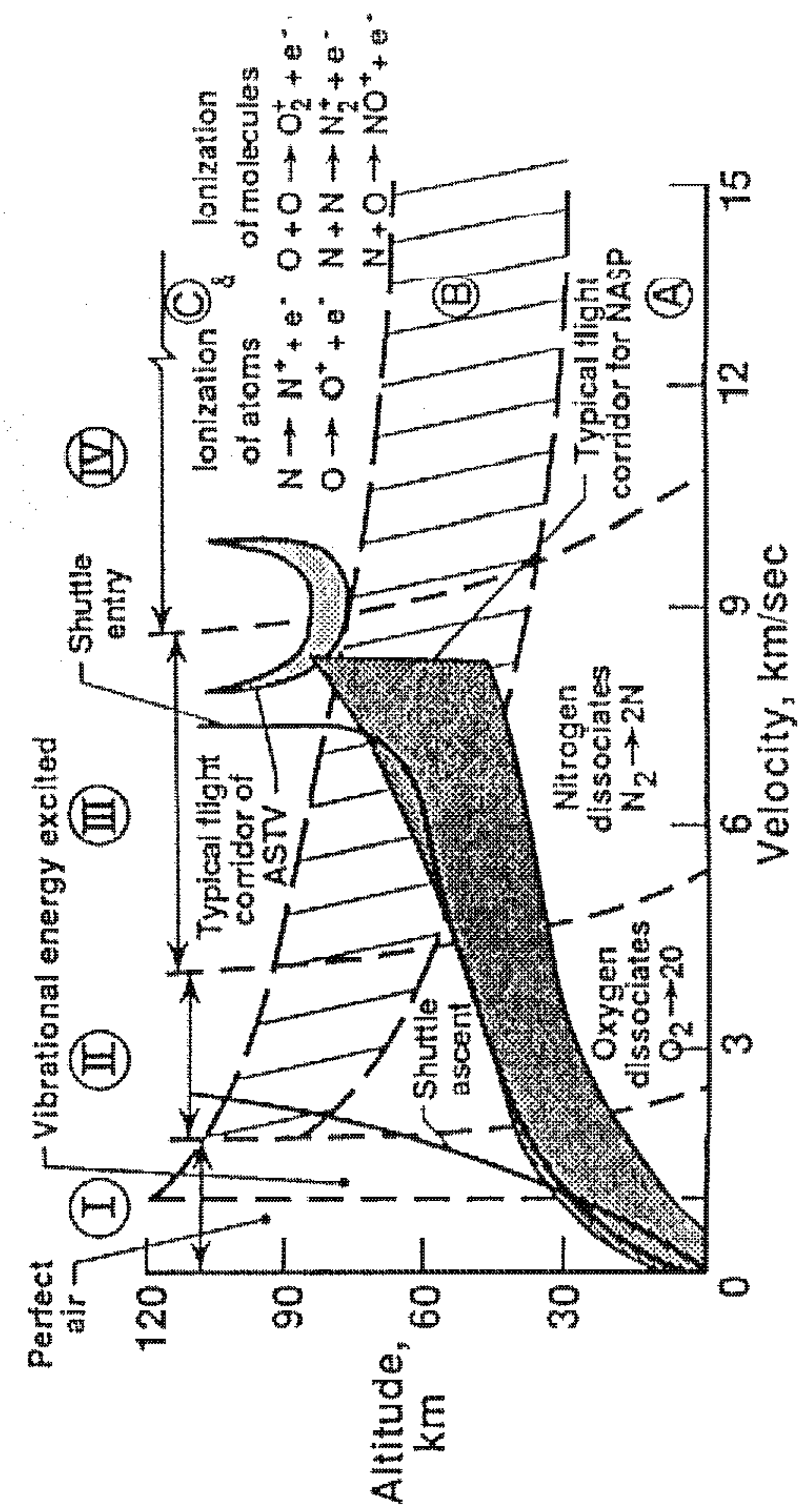
Altitude, km
Velocity, km/sec
Perfect air
Vibrational energy excited
Shuttle entry
Typical flight corridor of ASTV
Shuttle ascent
Oxygen dissociates
$O_2 \rightarrow 2O$
Nitrogen dissociates
$N_2 \rightarrow 2N$
Ionization of atoms
$N \rightarrow N^+ + e^-$
$O \rightarrow O^+ + e^-$
Ionization of molecules
$O + O \rightarrow O_2^+ + e^-$
$N + N \rightarrow N_2^+ + e^-$
$N + O \rightarrow NO^+ + e^-$
Typical flight corridor for NASP
I
II
III
IV
A
B
C
&
0
30
60
90
120
3
6
9
12
15

Abbildung 1:

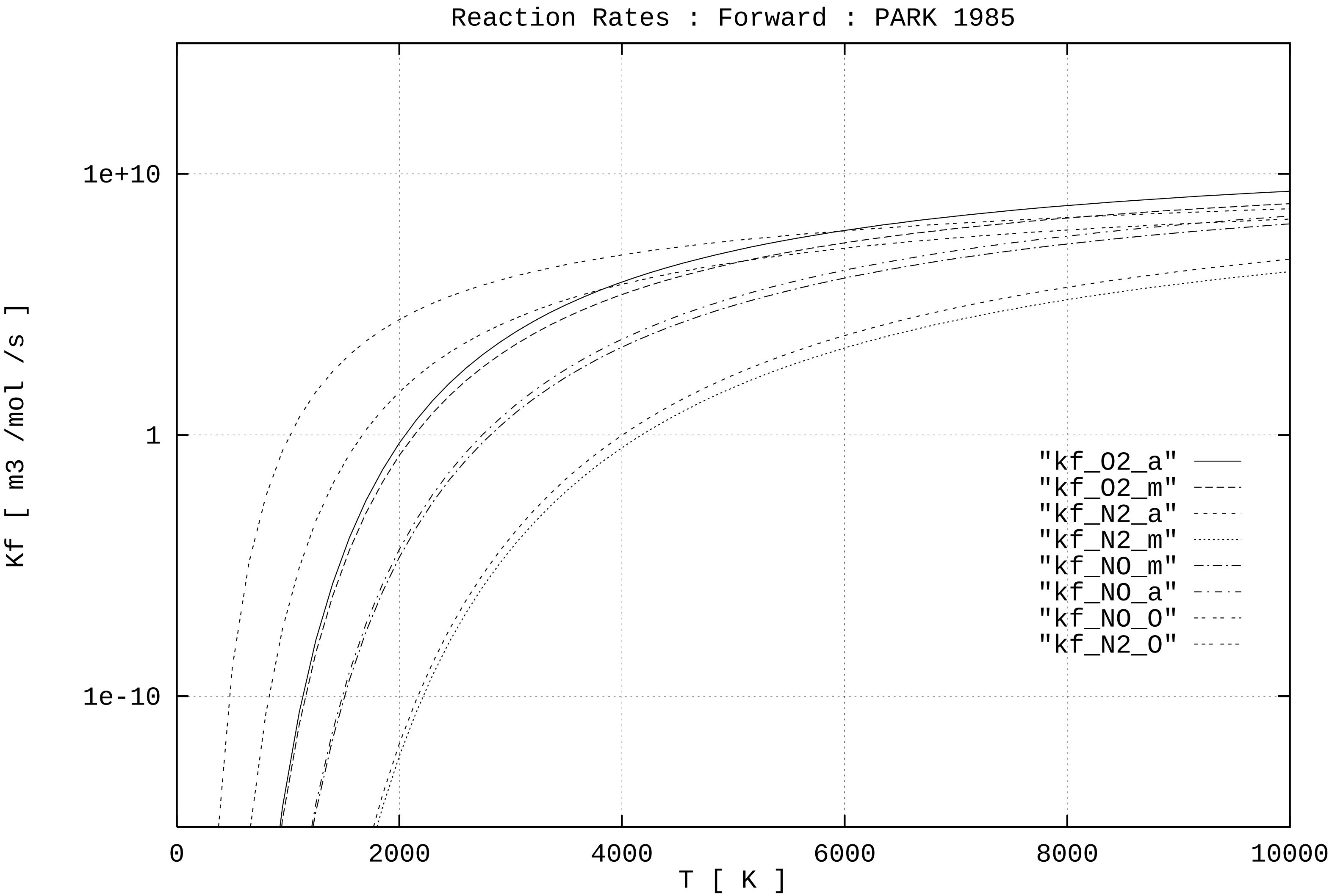
Reaction Rates : Forward : PARK 1985
Kf [m3 /mol /s]
1e+10
1
1e-10
0
2000
4000
6000
8000
10000
T [K]
"kf_O2_a"
"kf_O2_m"
"kf_N2_a"
"kf_N2_m"
"kf_NO_m"
"kf_NO_a"
"kf_NO_O"
"kf_N2_O"

Abbildung 2:

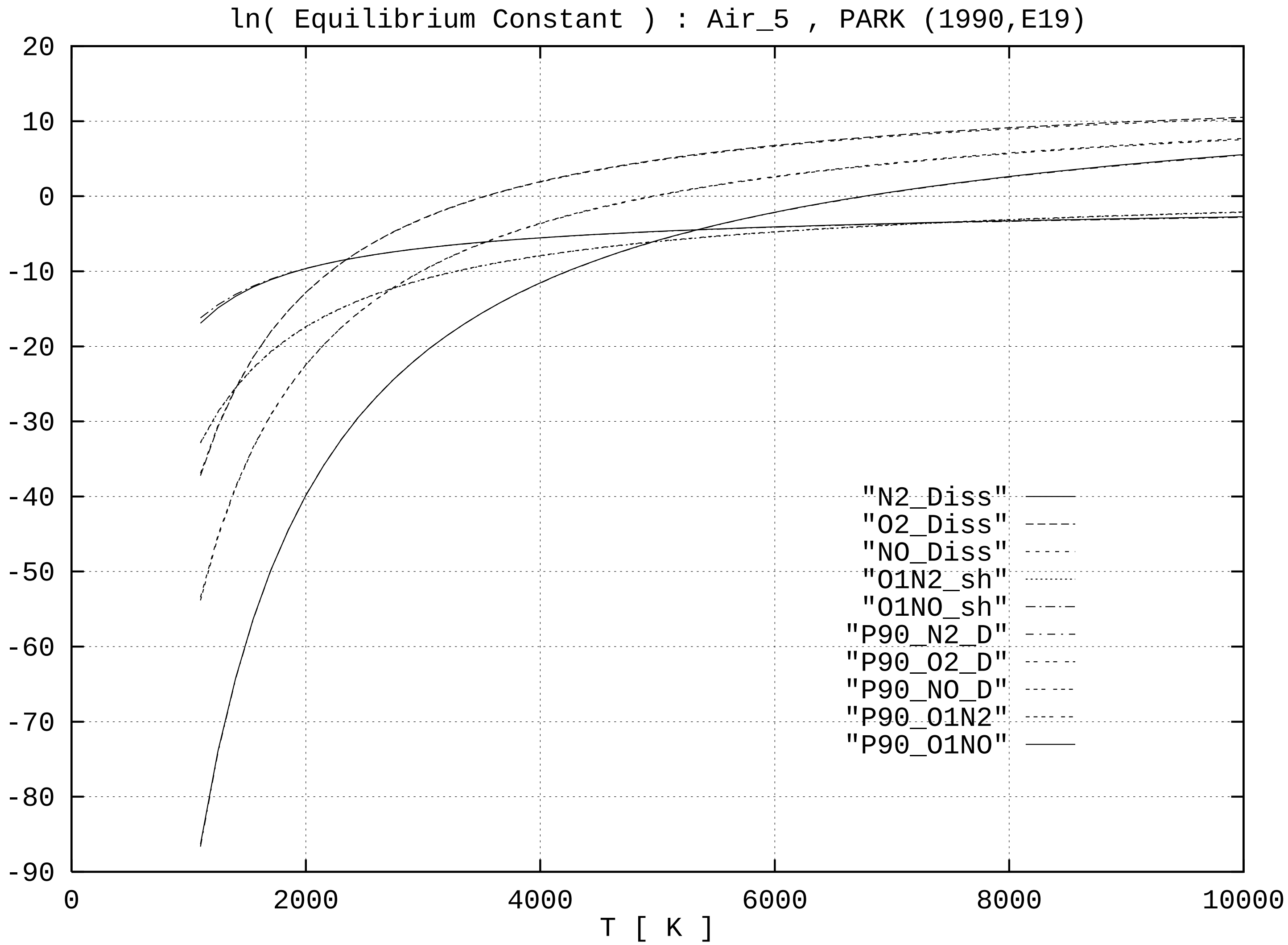
ln(Equilibrium Constant) : Air_5 , PARK (1990,E19)
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
[-]
0
2000
4000
6000
8000
10000
T [K]
"N2_Diss"
"O2_Diss"
"NO_Diss"
"O1N2_sh"
"O1NO_sh"
"P90_N2_D"
"P90_O2_D"
"P90_NO_D"
"P90_O1N2"
"P90_O1NO"

Abbildung 3:

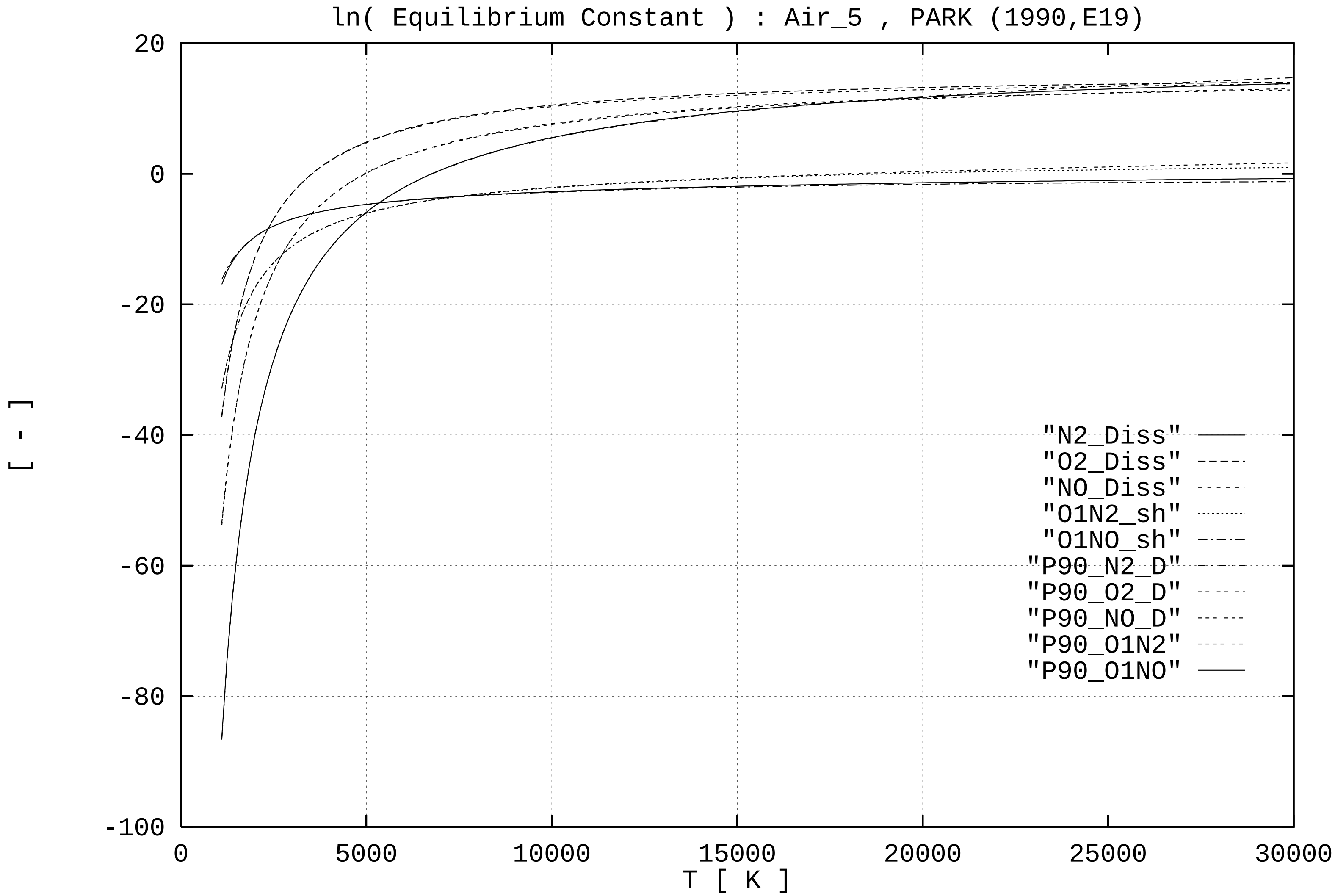
ln(Equilibrium Constant) : Air_5 , PARK (1990,E19)
[-]
20
0
-20
-40
-60
-80
-100
0
5000
10000
15000
20000
25000
30000
T [K]
"N2_Diss"
"O2_Diss"
"NO_Diss"
"O1N2_sh"
"O1NO_sh"
"P90_N2_D"
"P90_O2_D"
"P90_NO_D"
"P90_O1N2"
"P90_O1NO"

Abbildung 4:

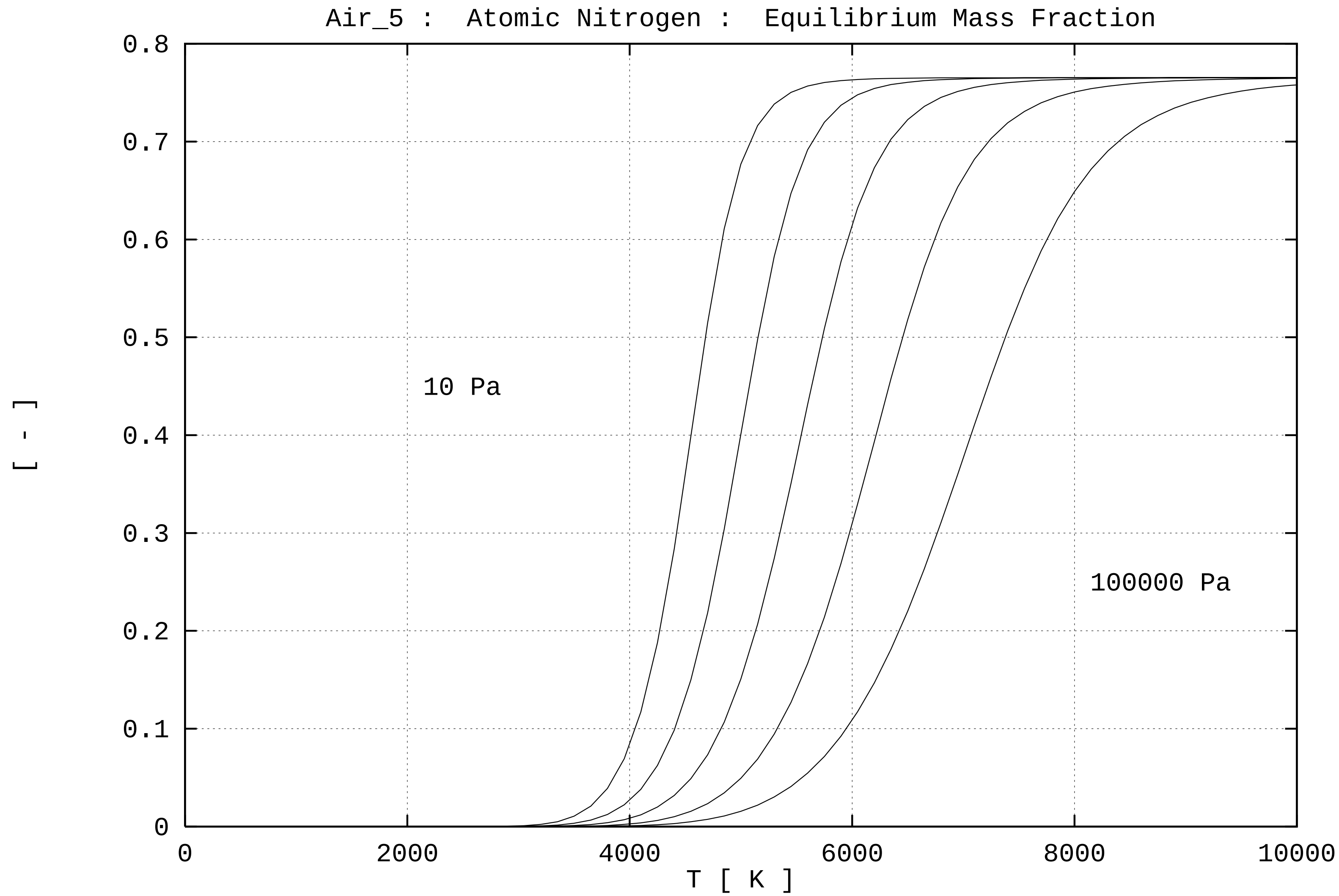
Air_5 : Atomic Nitrogen : Equilibrium Mass Fraction
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
[-]
10 Pa
100000 Pa
0
2000
4000
6000
8000
10000
T [K]

Abbildung 5:

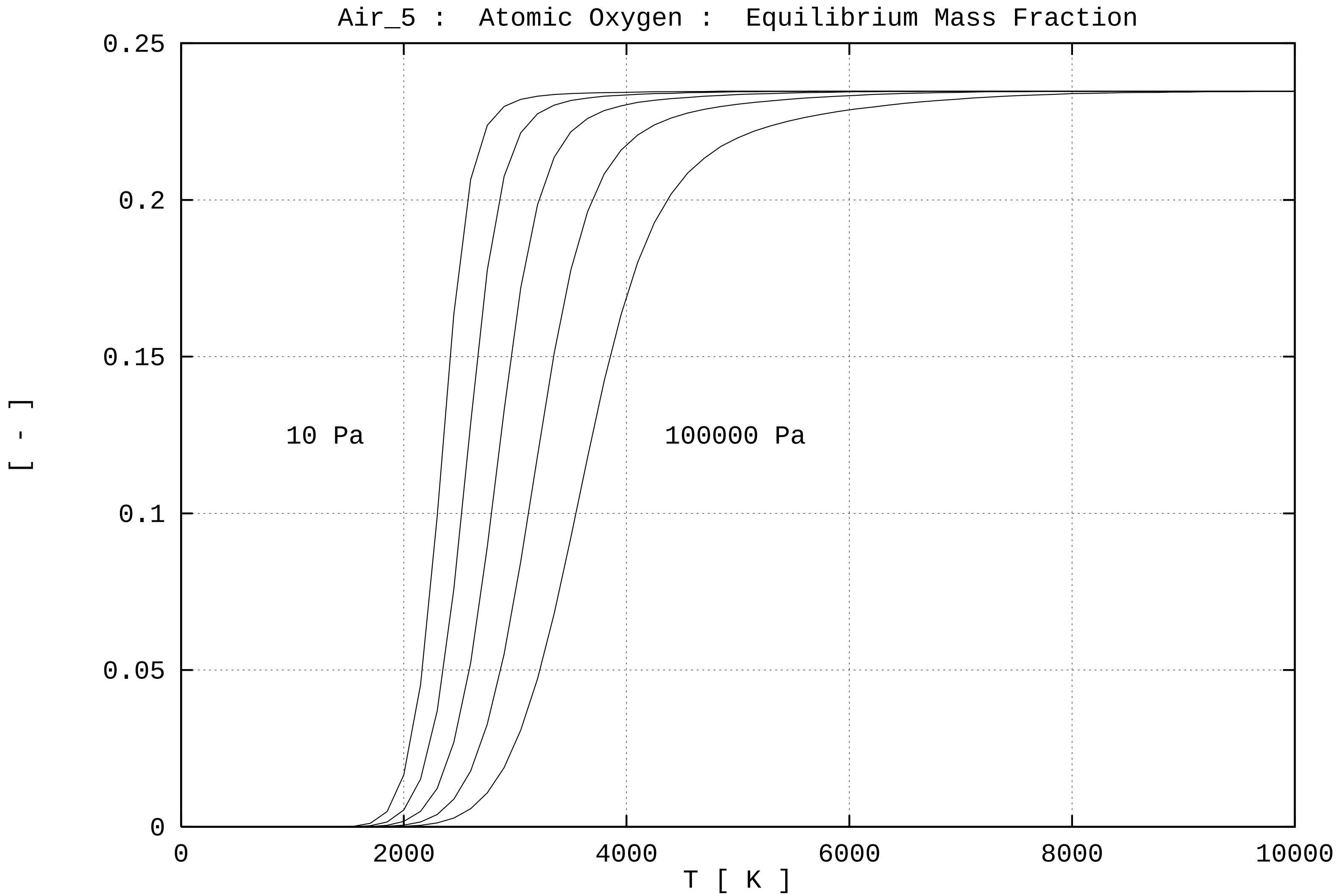
Air_5 : Atomic Oxygen : Equilibrium Mass Fraction
[-]
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0
2000
4000
6000
8000
10000
T [K]
10 Pa
100000 Pa

Abbildung 6:

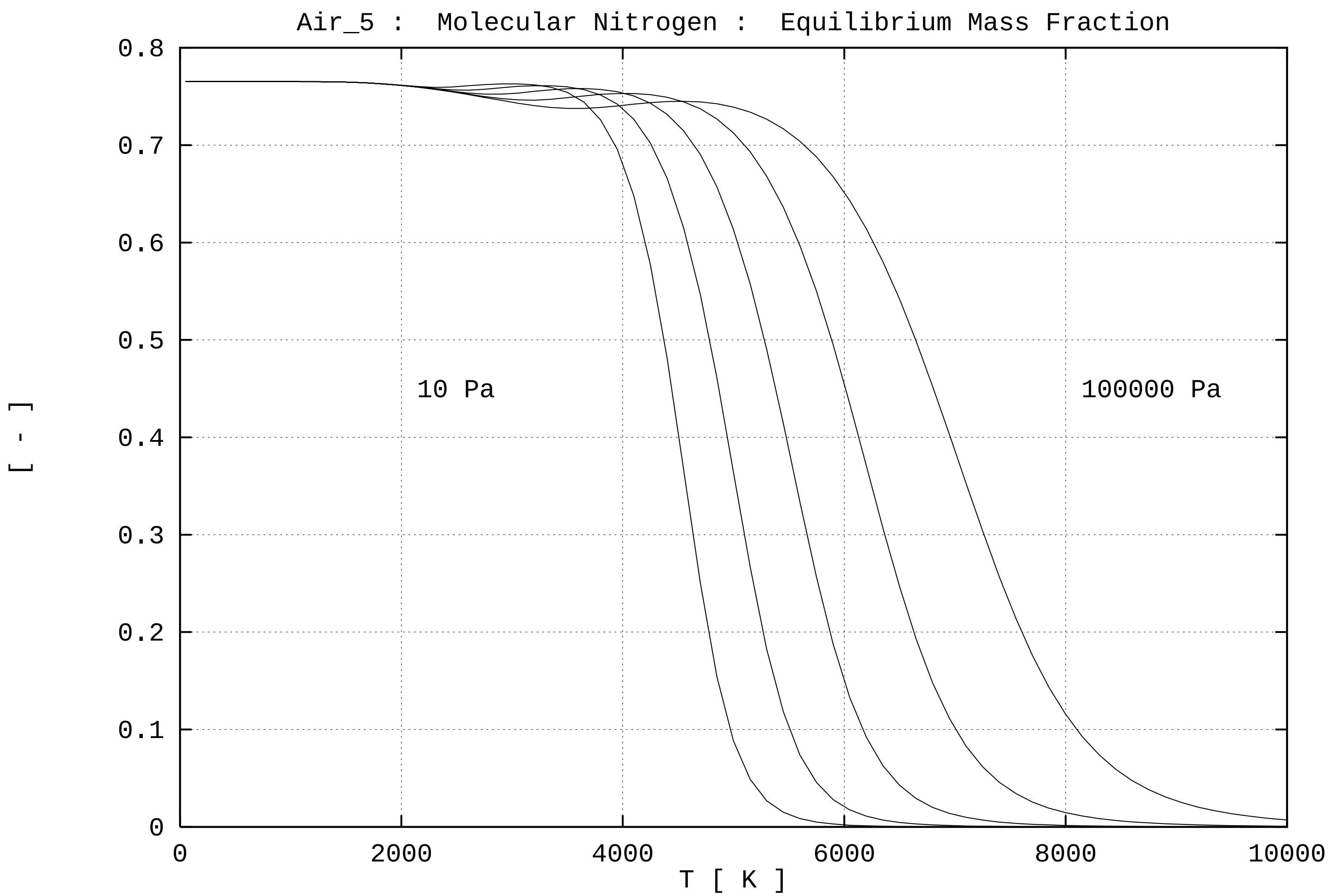
Air_5 : Molecular Nitrogen : Equilibrium Mass Fraction
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
[-]
10 Pa
100000 Pa
0
2000
4000
6000
8000
10000
T [K]

Abbildung 7:

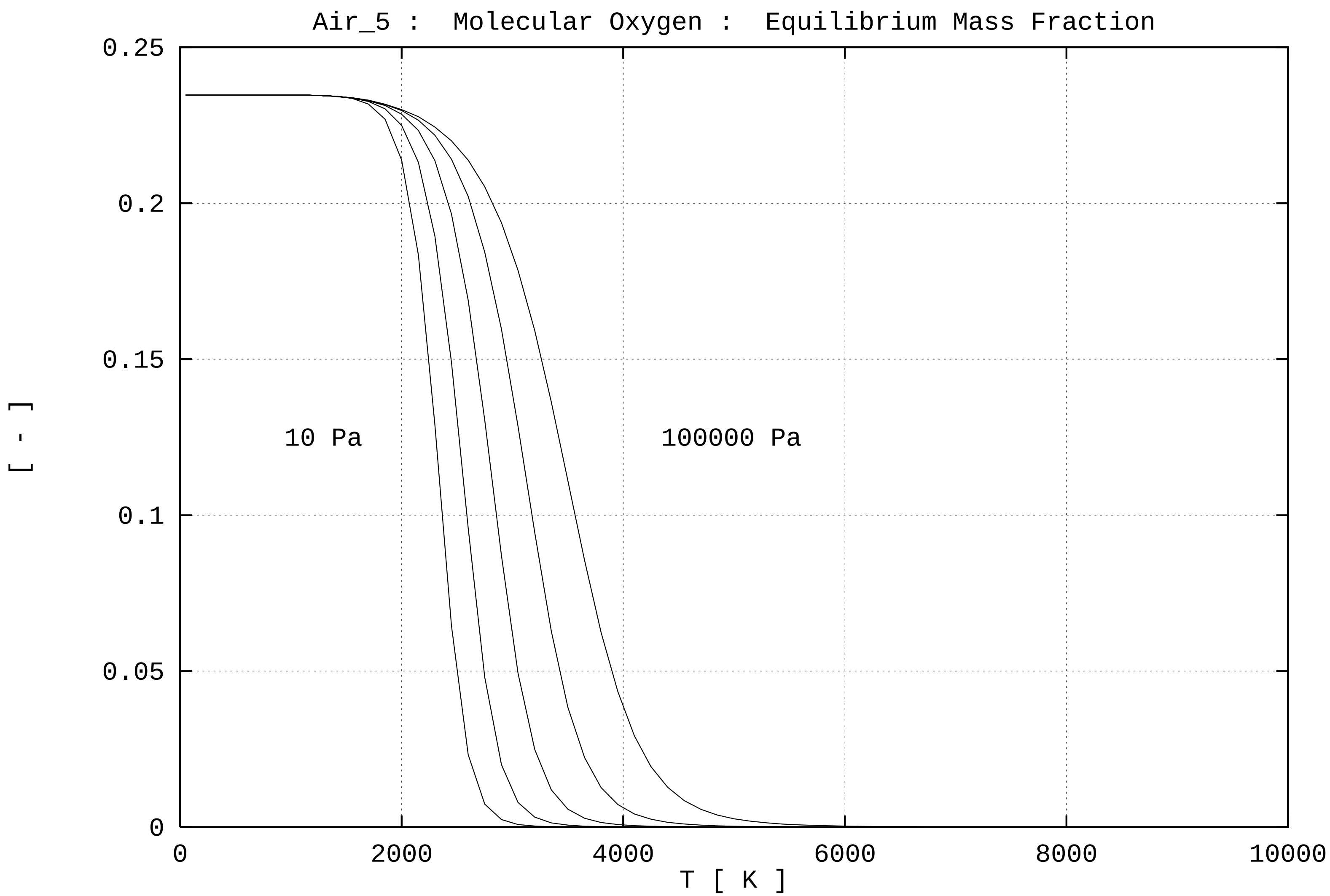
Air_5 : Molecular Oxygen : Equilibrium Mass Fraction
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0
2000
4000
6000
8000
10000
T [K]
[-]
10 Pa
100000 Pa

Abbildung 8:

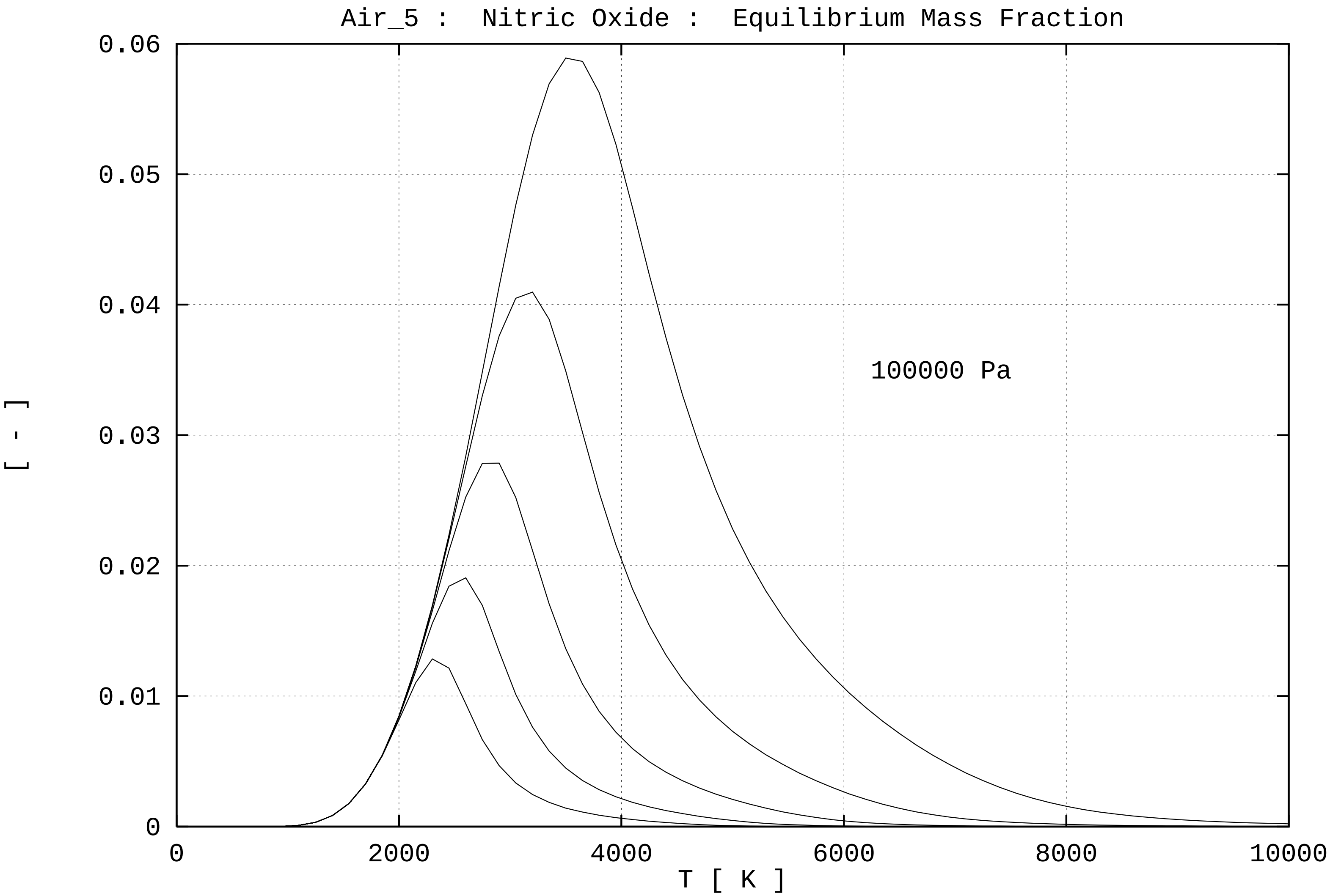
Air_5 : Nitric Oxide : Equilibrium Mass Fraction
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0
[-]
0
2000
4000
6000
8000
10000
T [K]
100000 Pa

Abbildung 9:

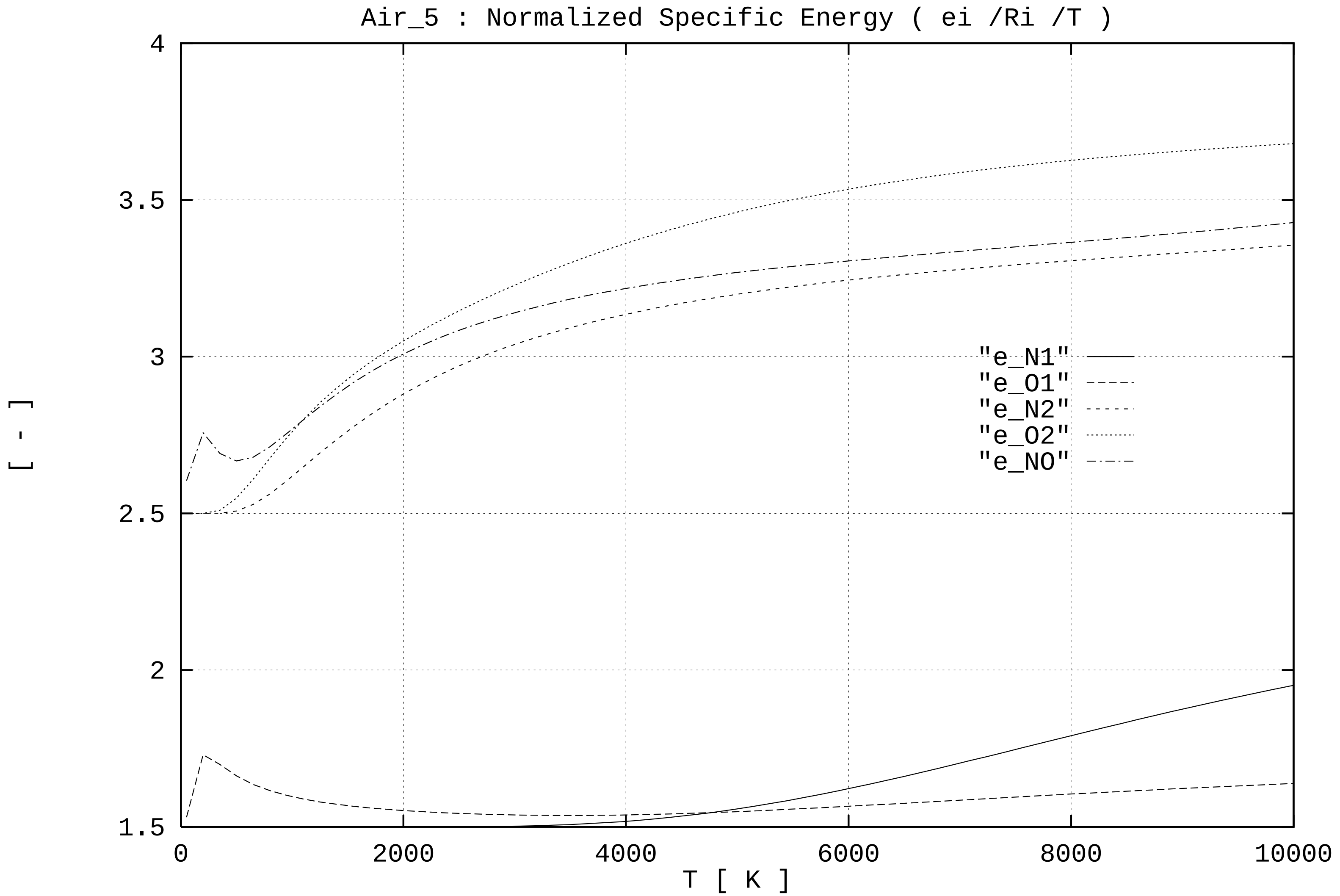

Abbildung 10:

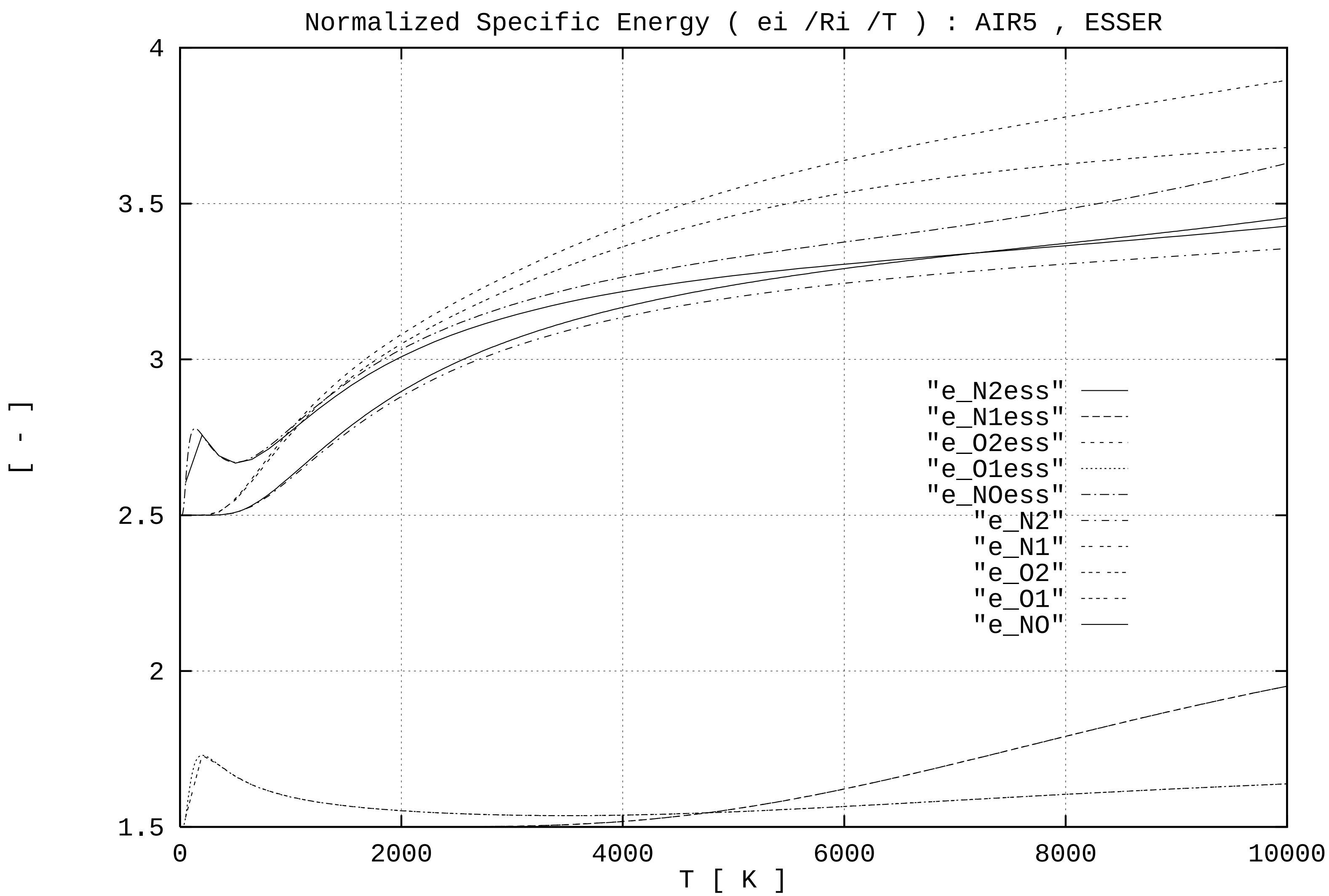

Abbildung 11:

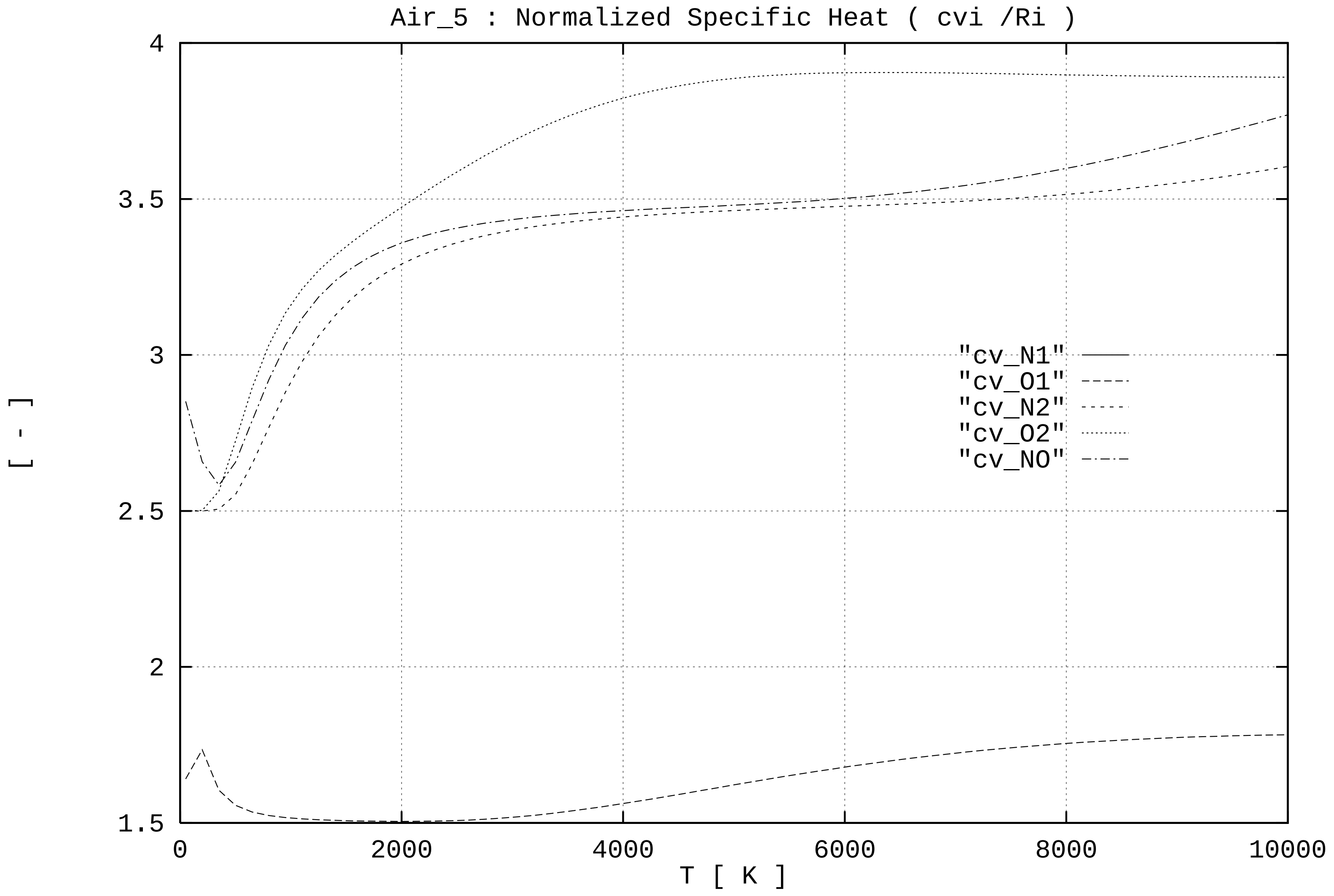

Abbildung 12:

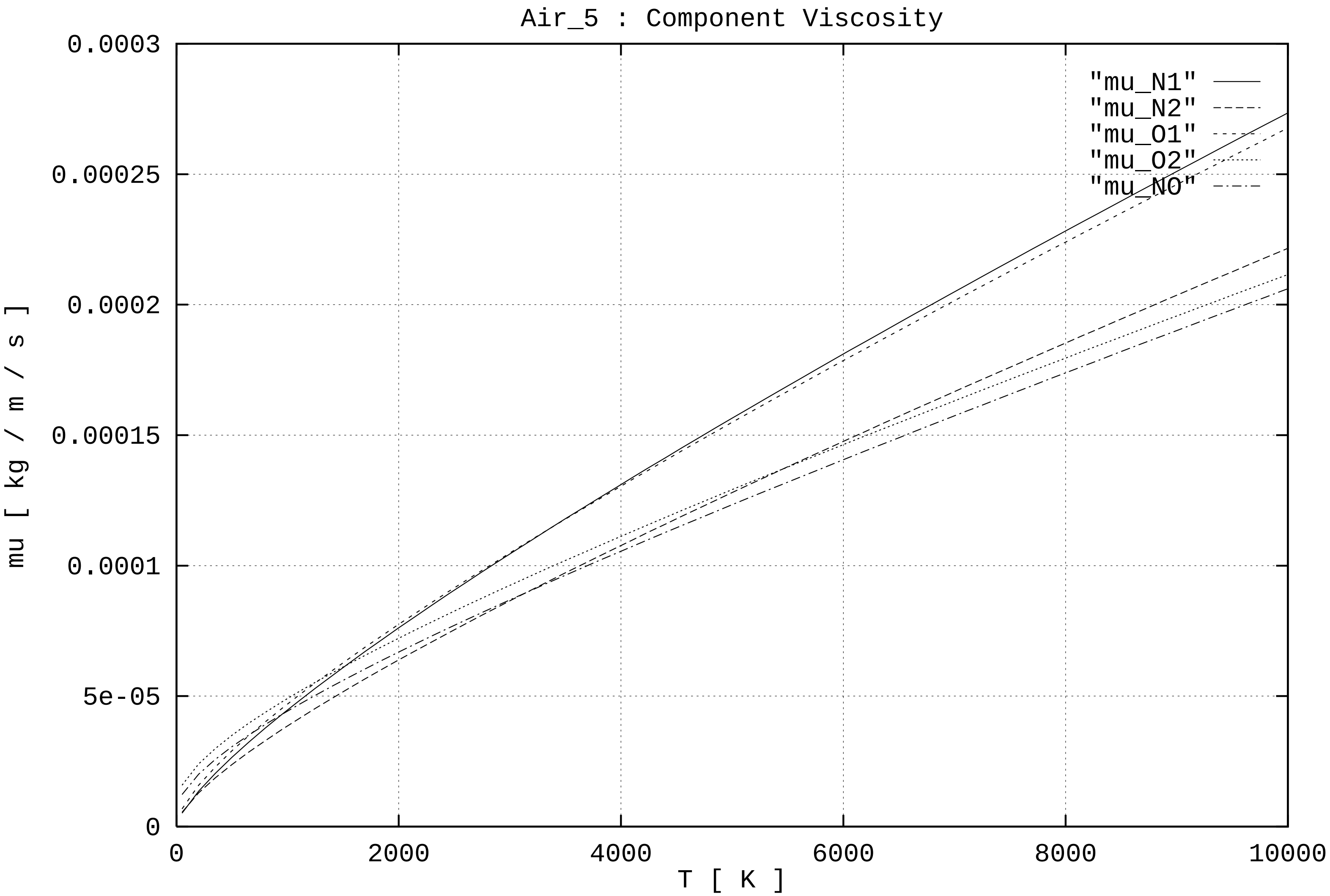

Abbildung 13:

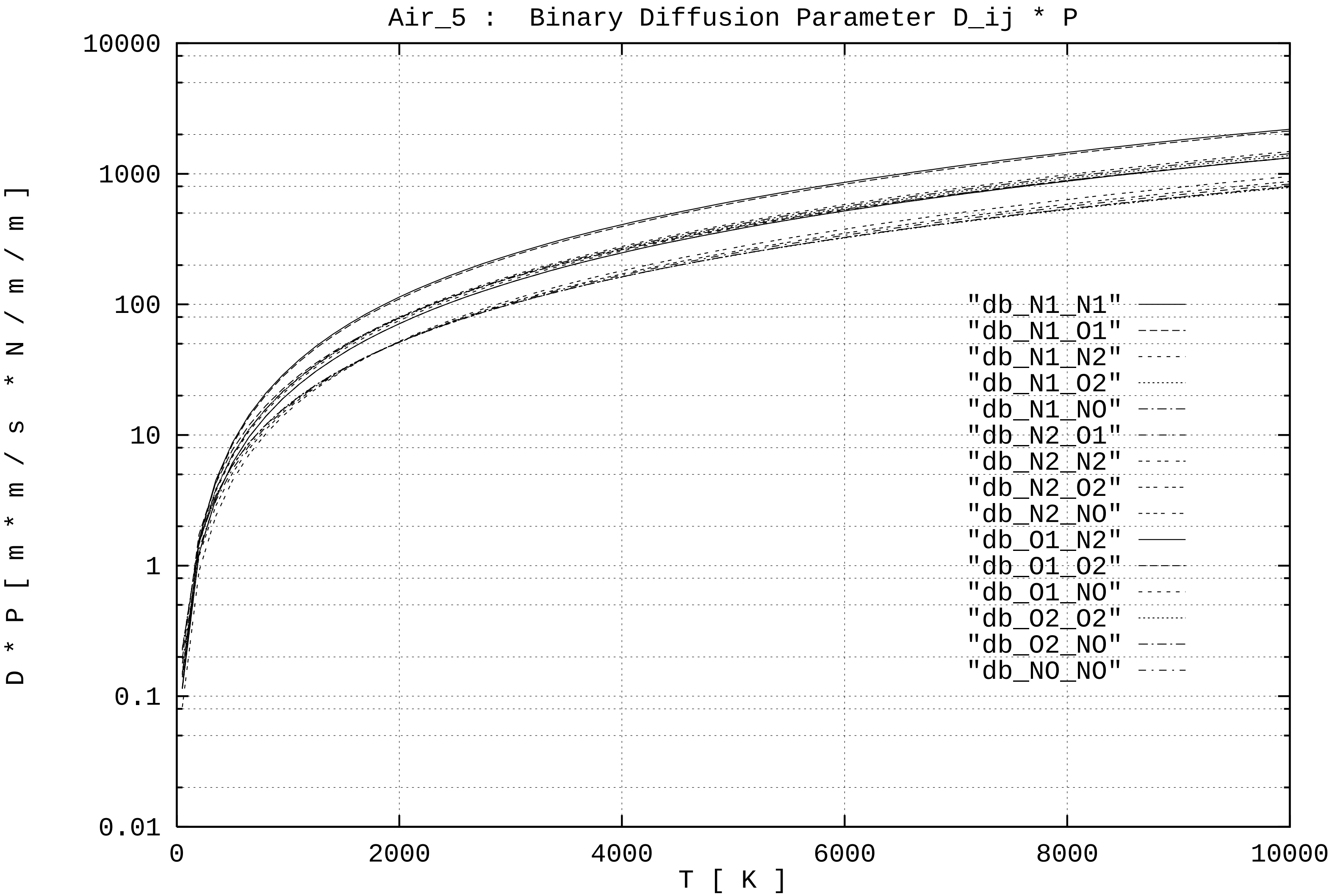

Abbildung 14:

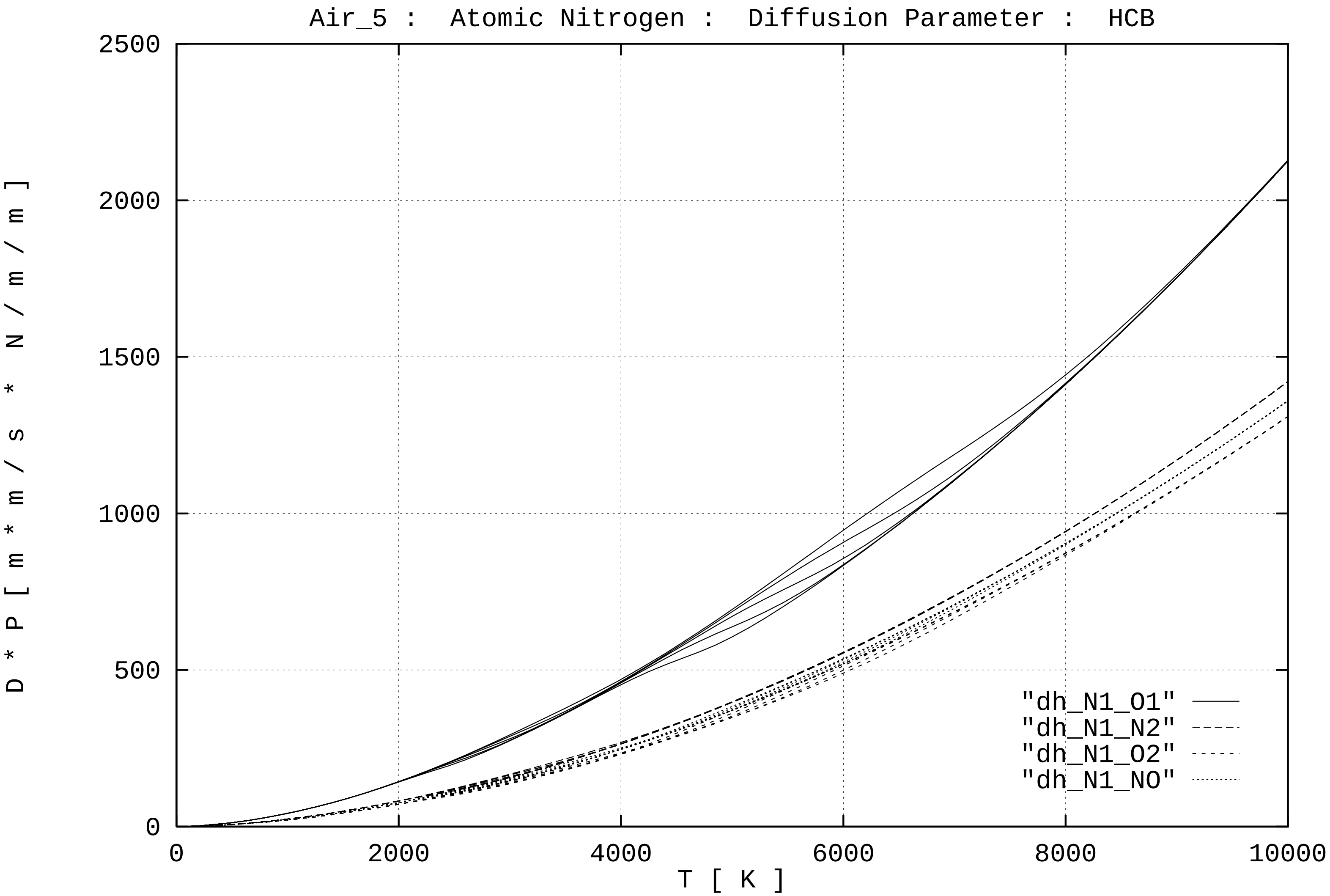

Abbildung 15:

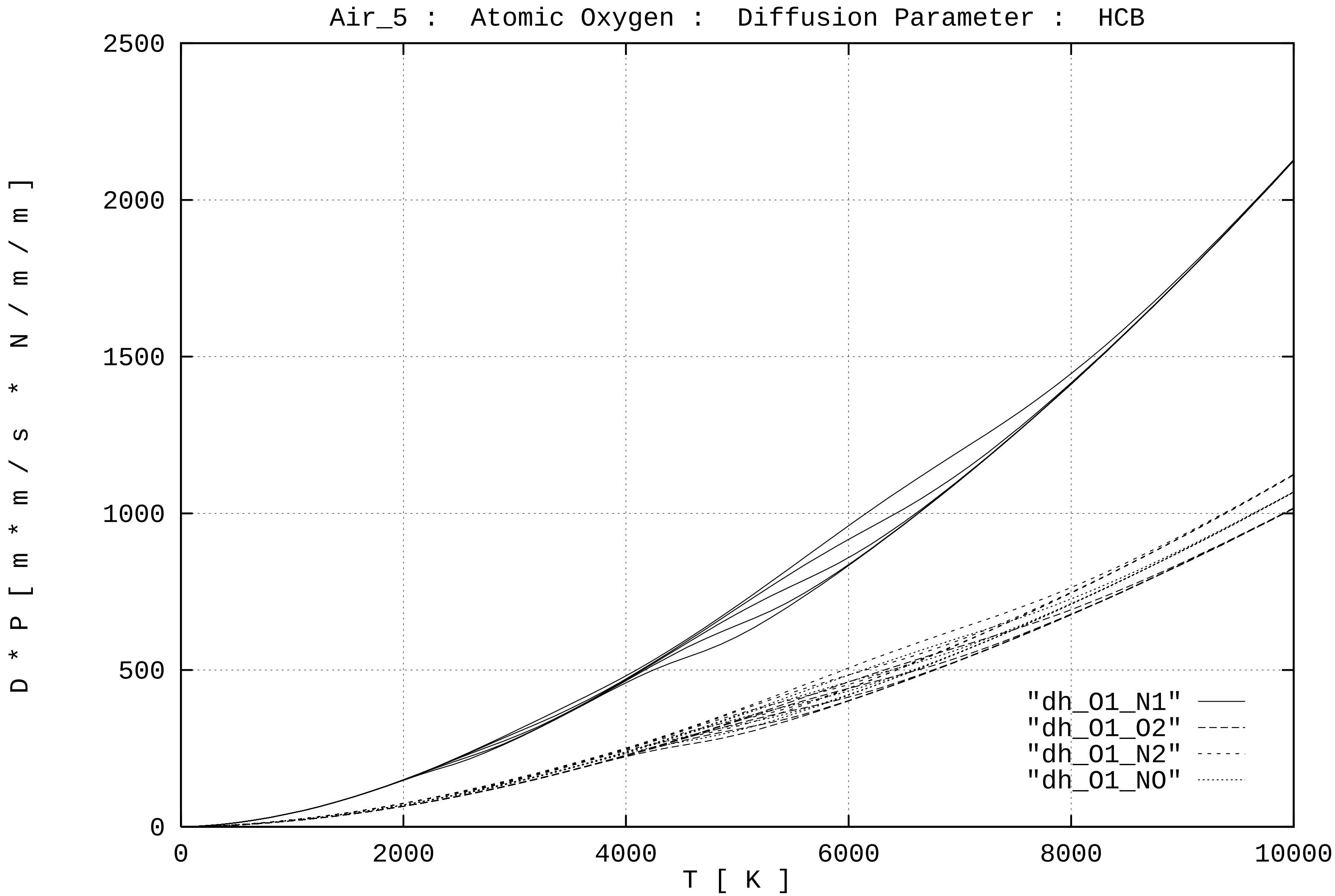

Abbildung 16:

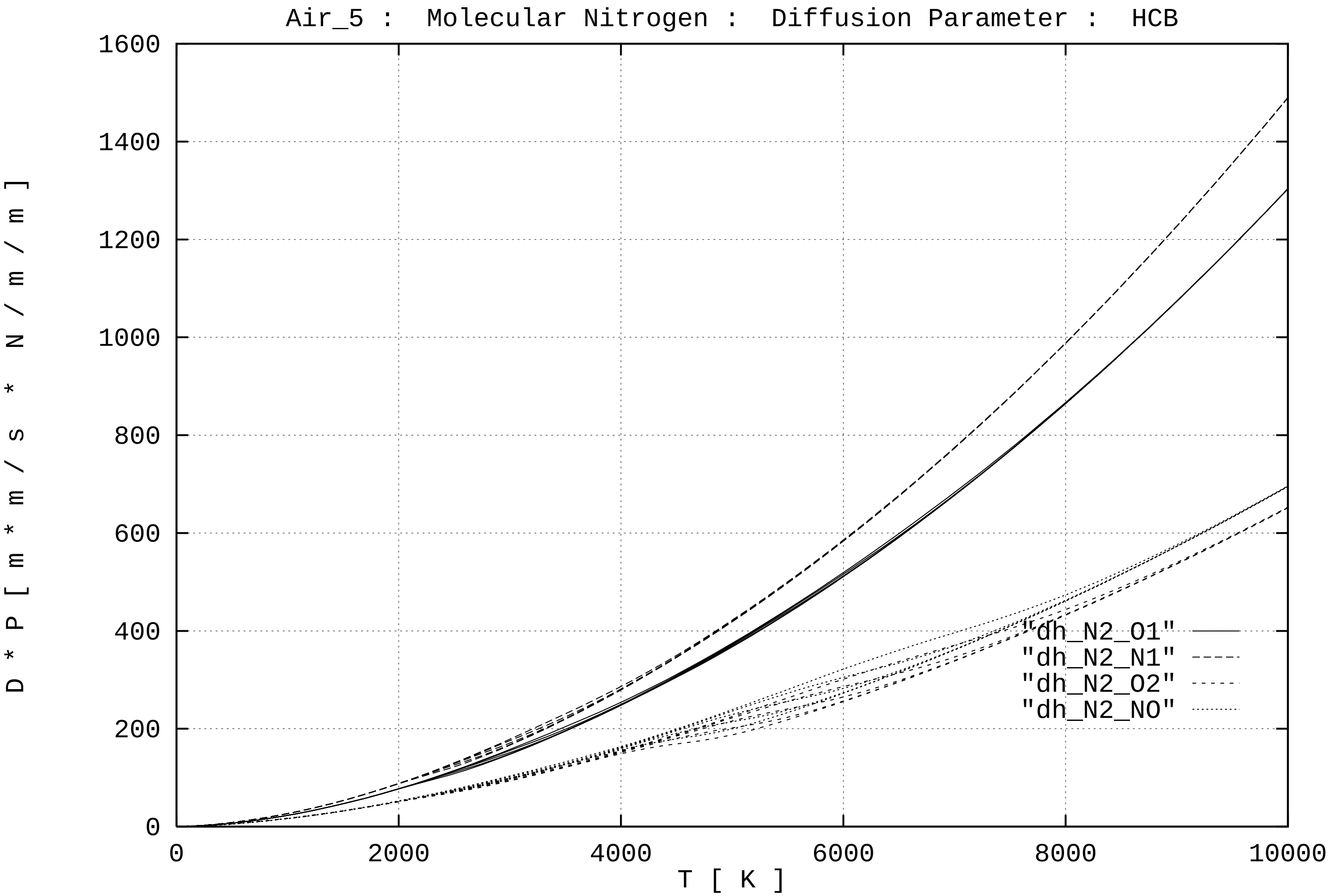

Abbildung 17:

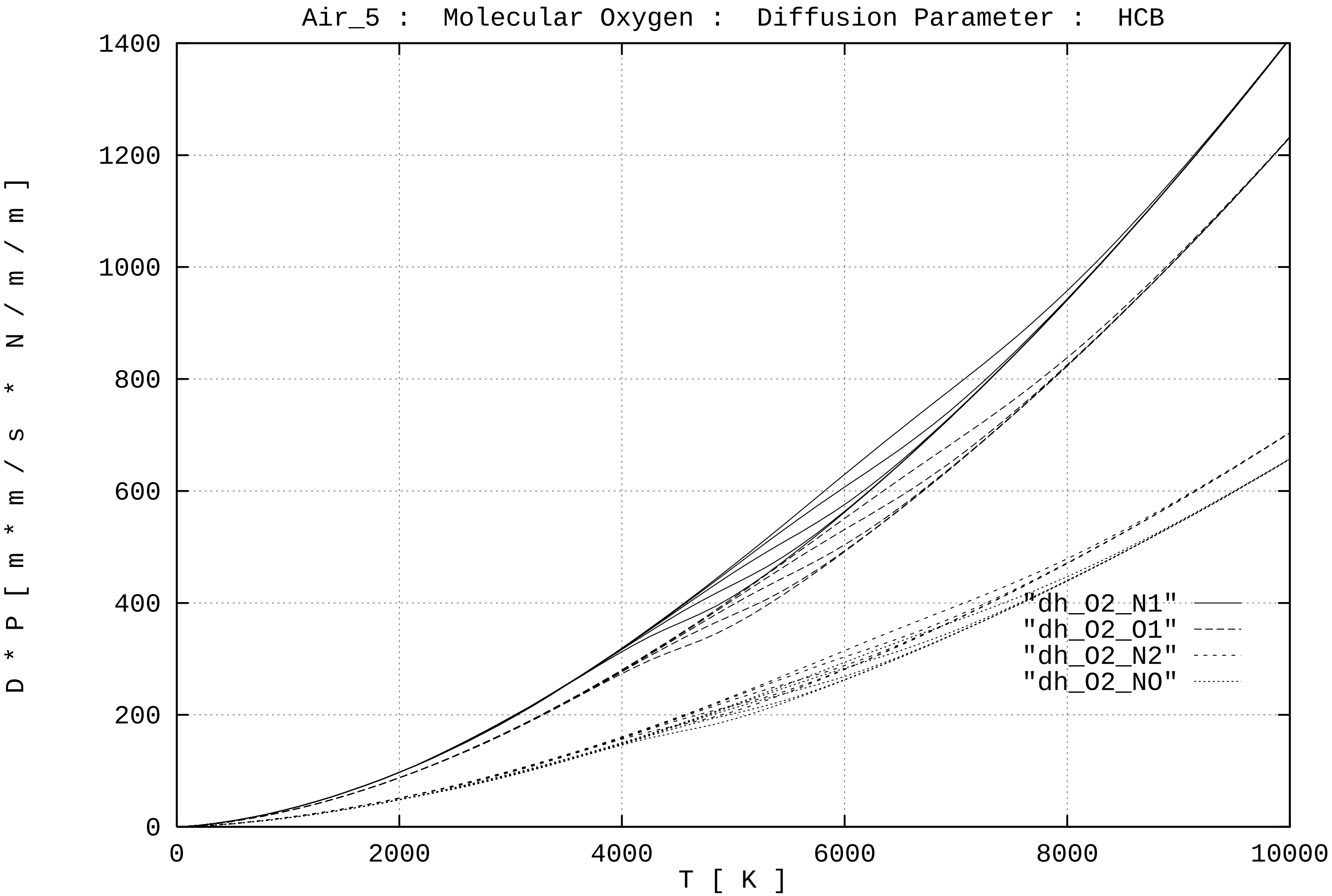

Abbildung 18:

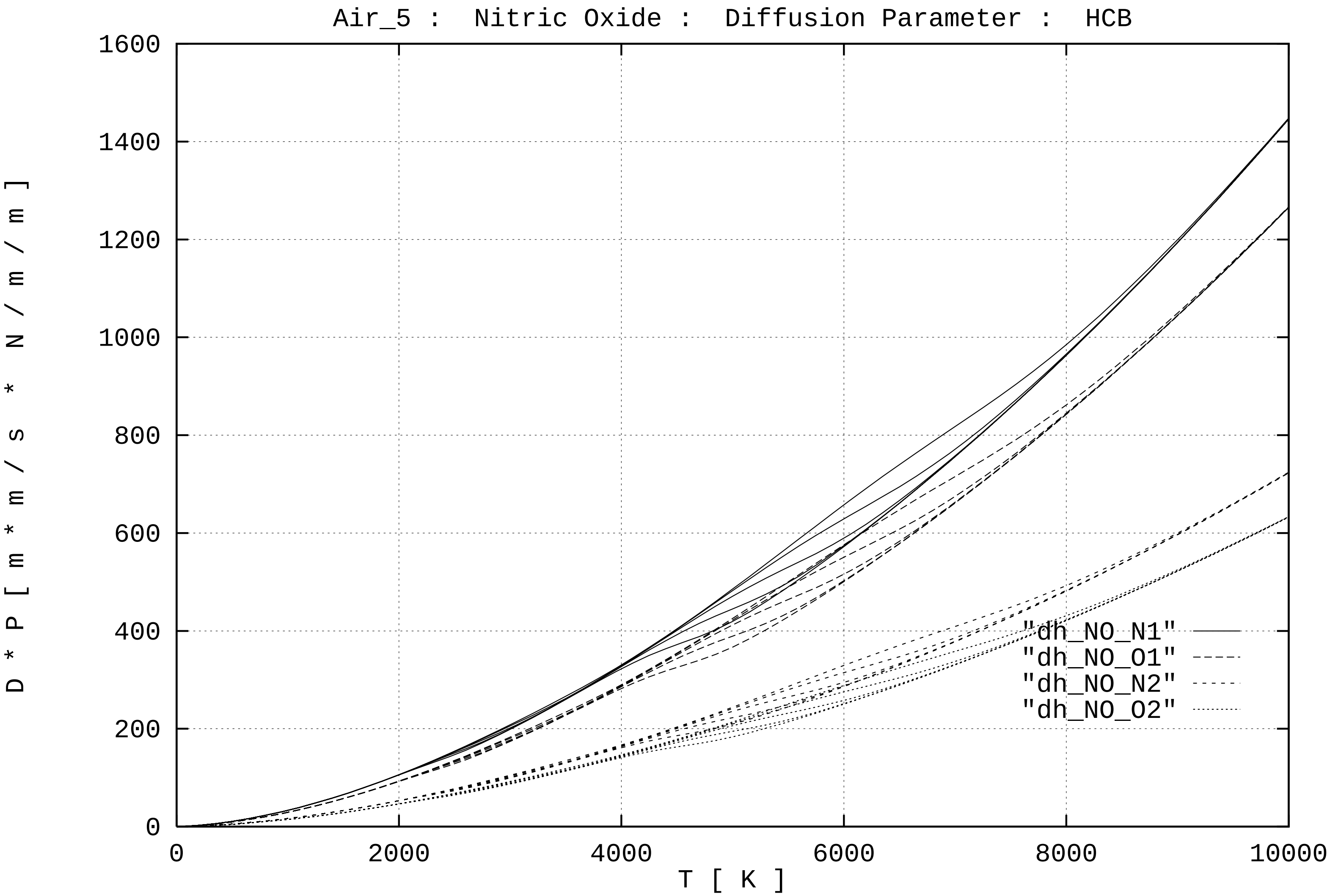

Abbildung 19:

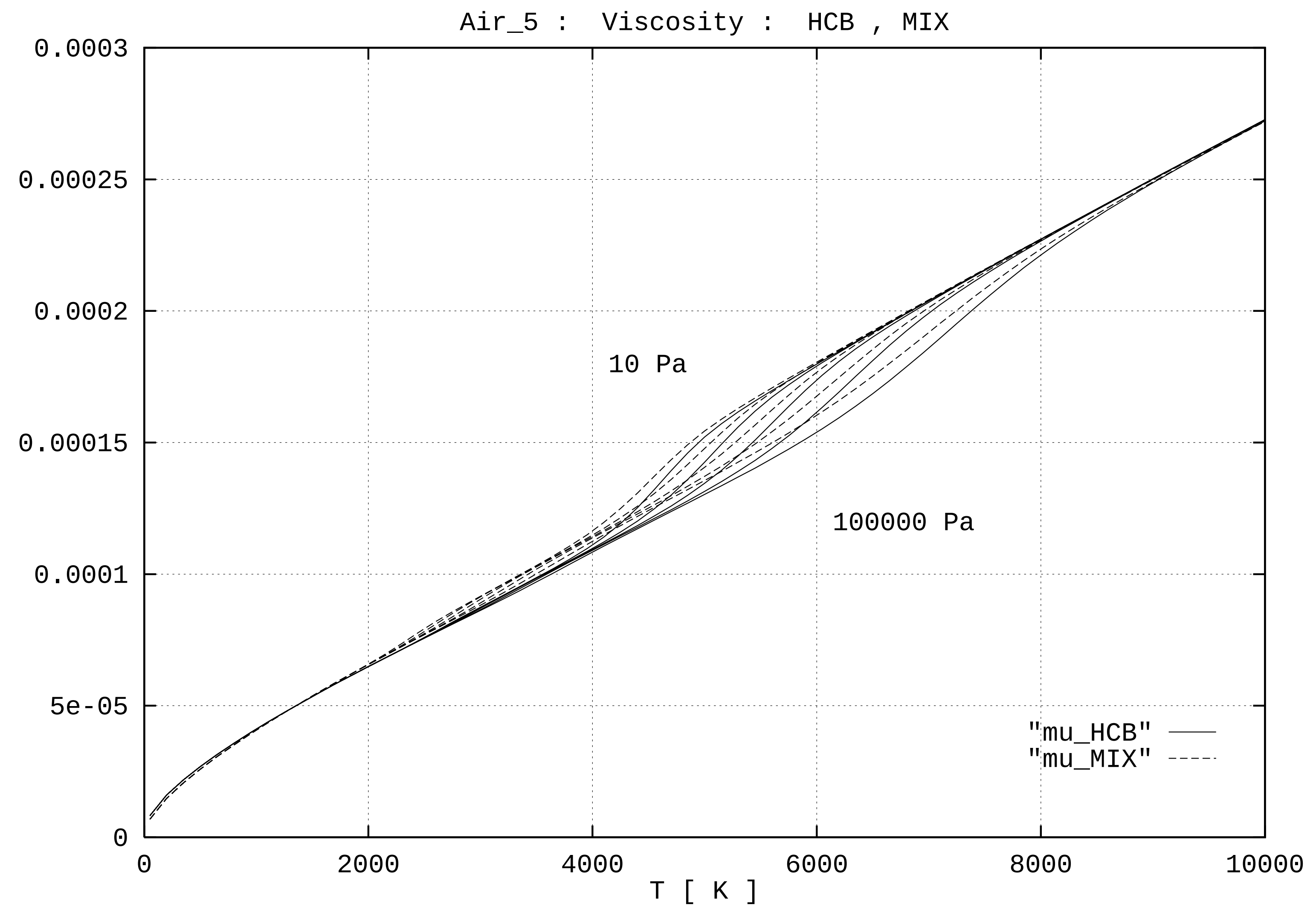

Abbildung 20:

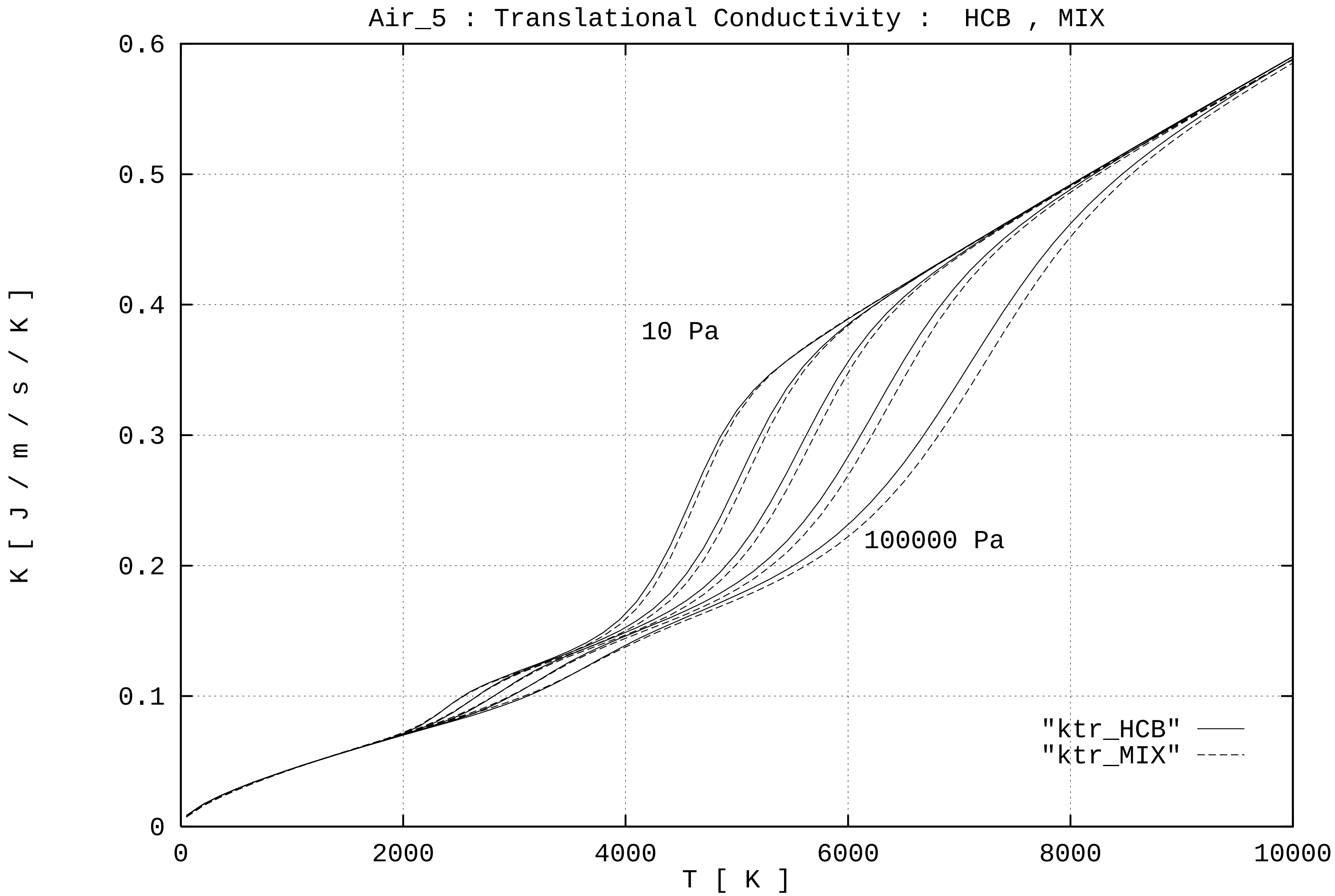

Abbildung 21:

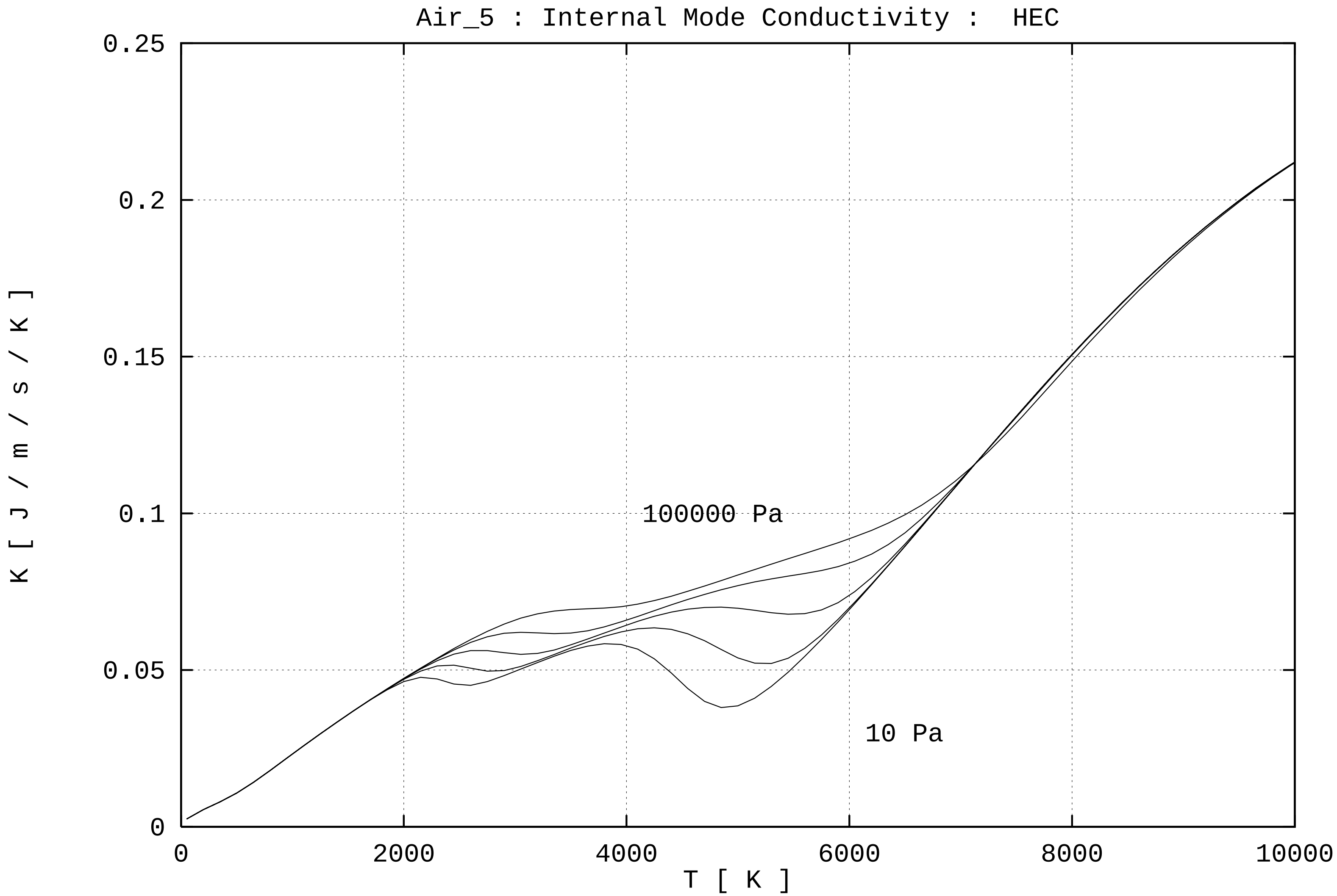

Abbildung 22:

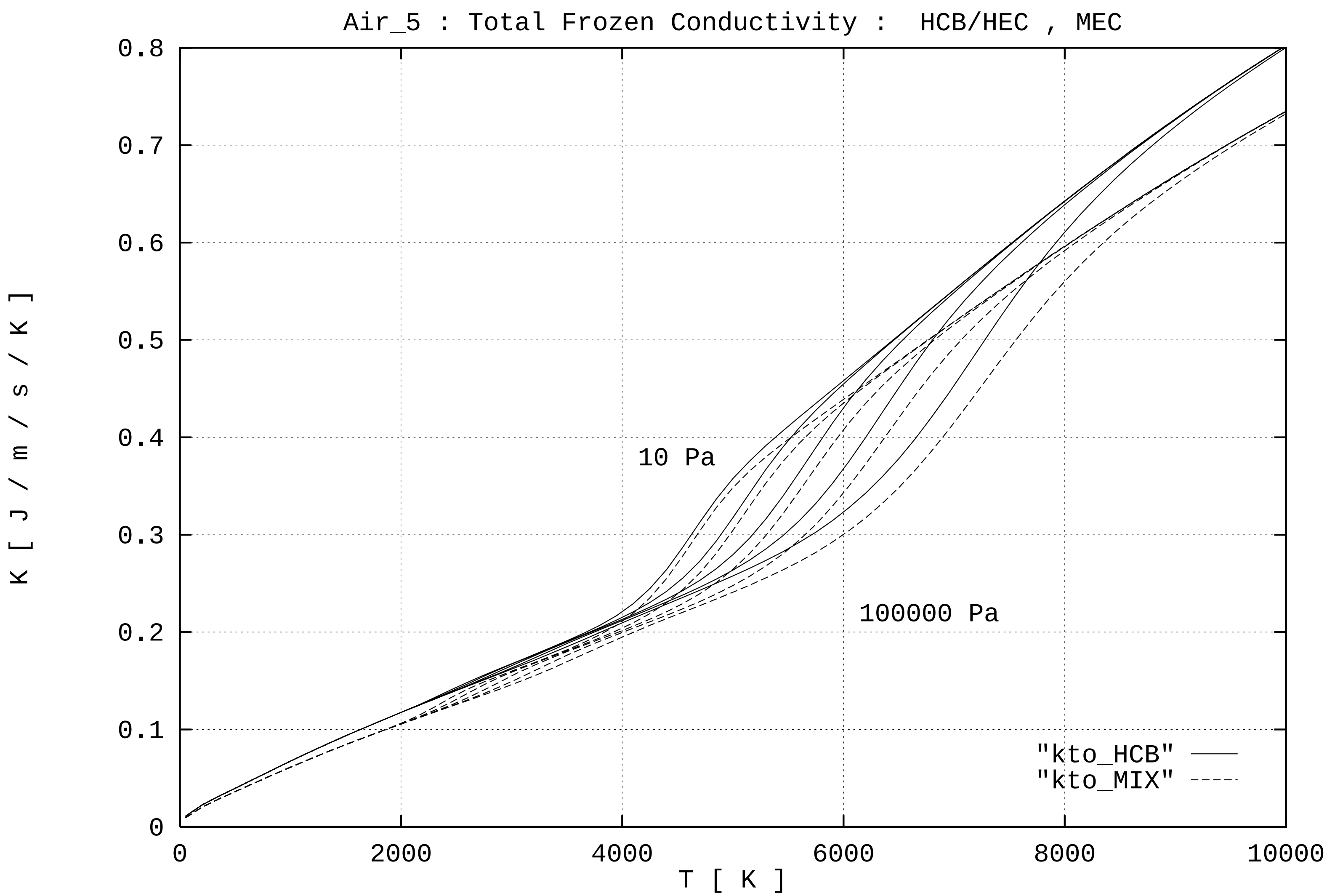

Abbildung 23:

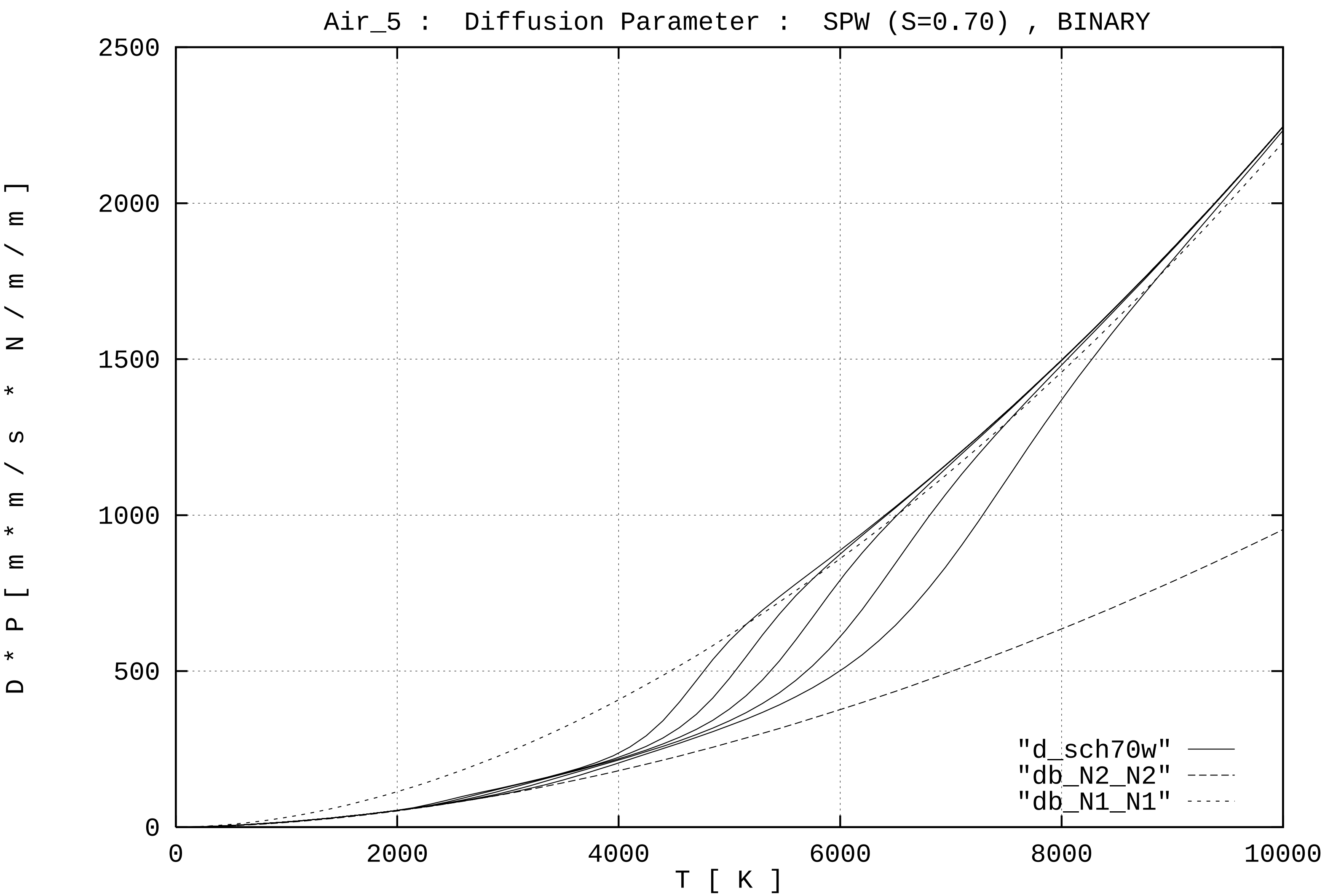

Abbildung 24:

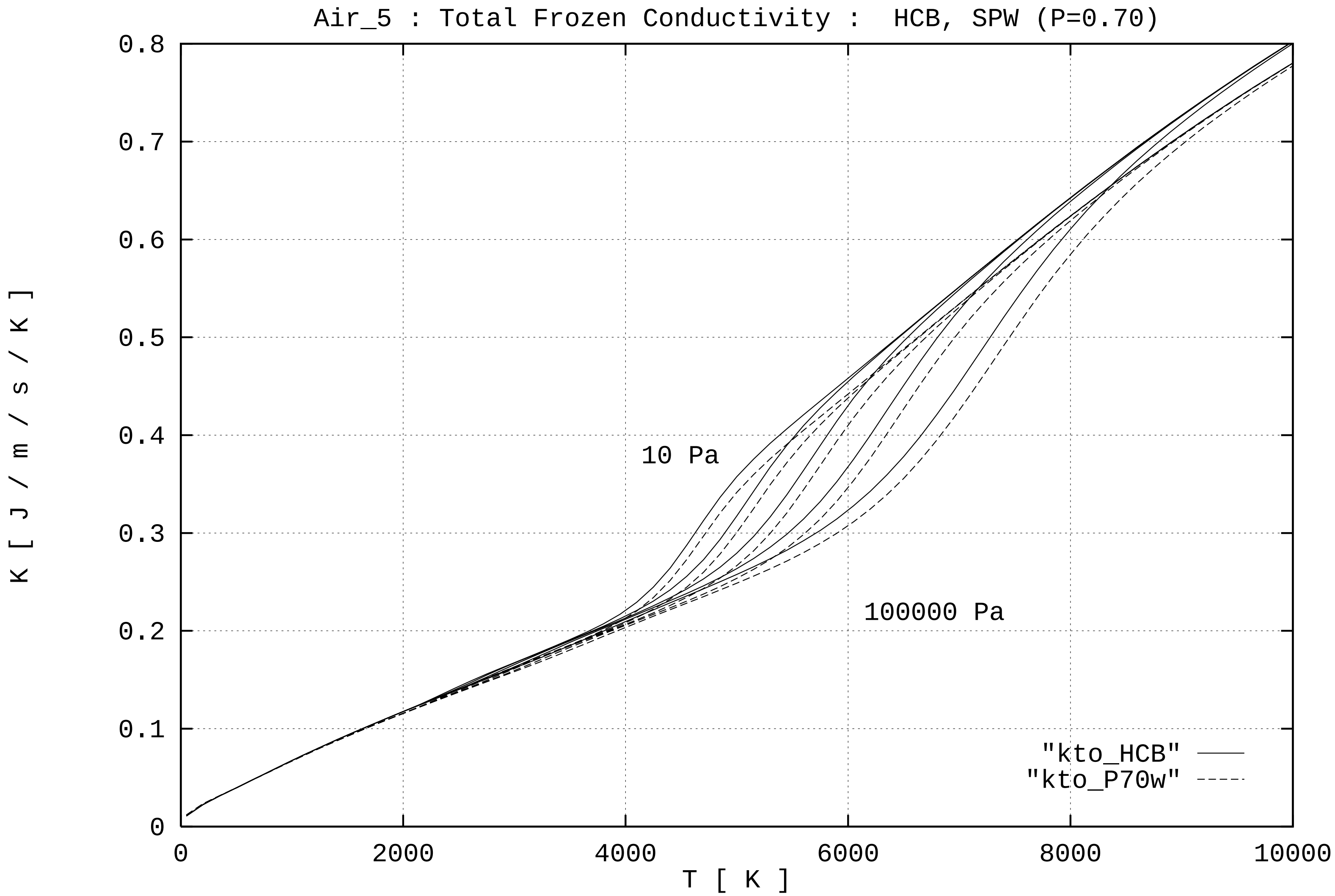

Abbildung 25:

A. Klomfaß, S. Müller, J. Ballmann

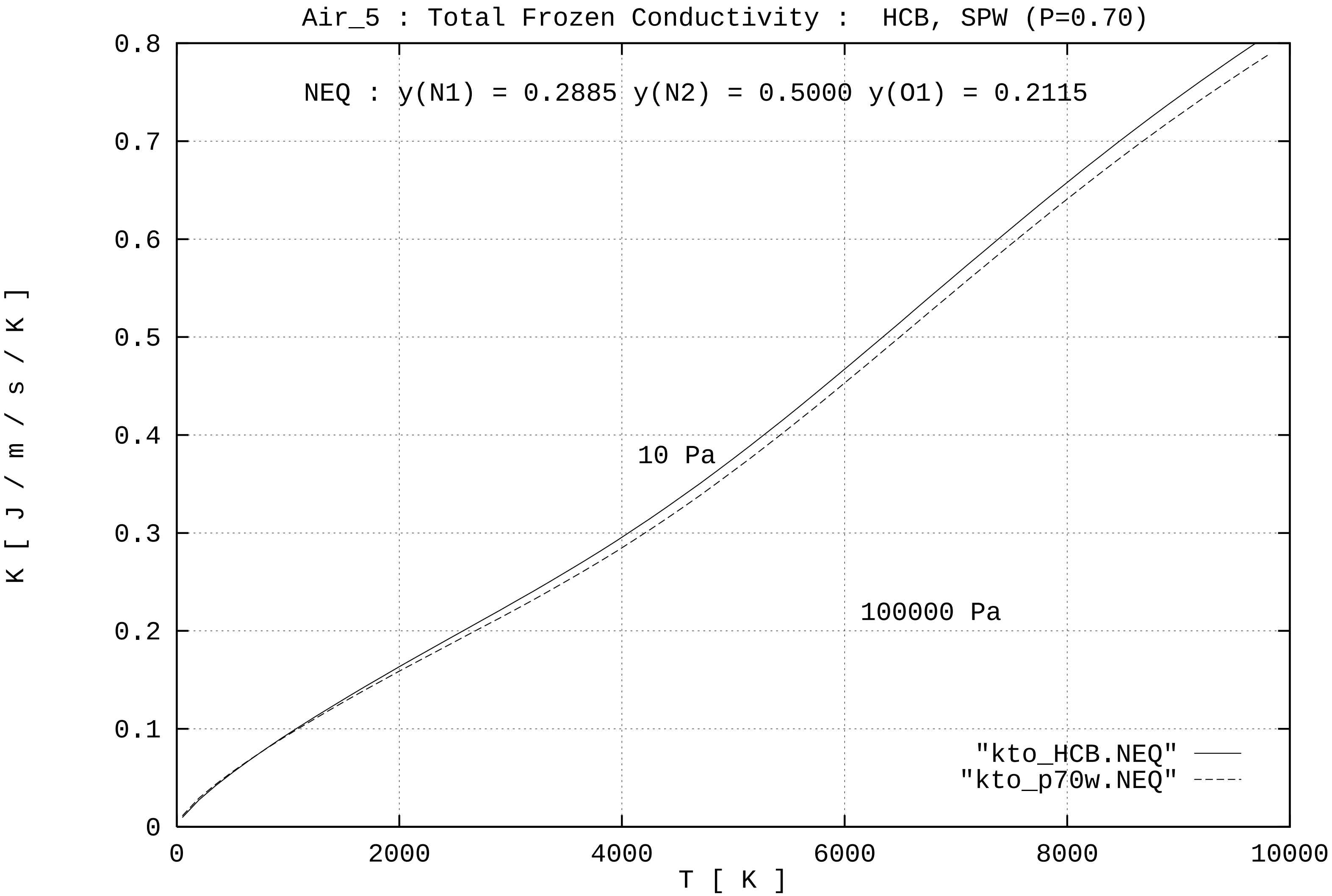

Abbildung 26:

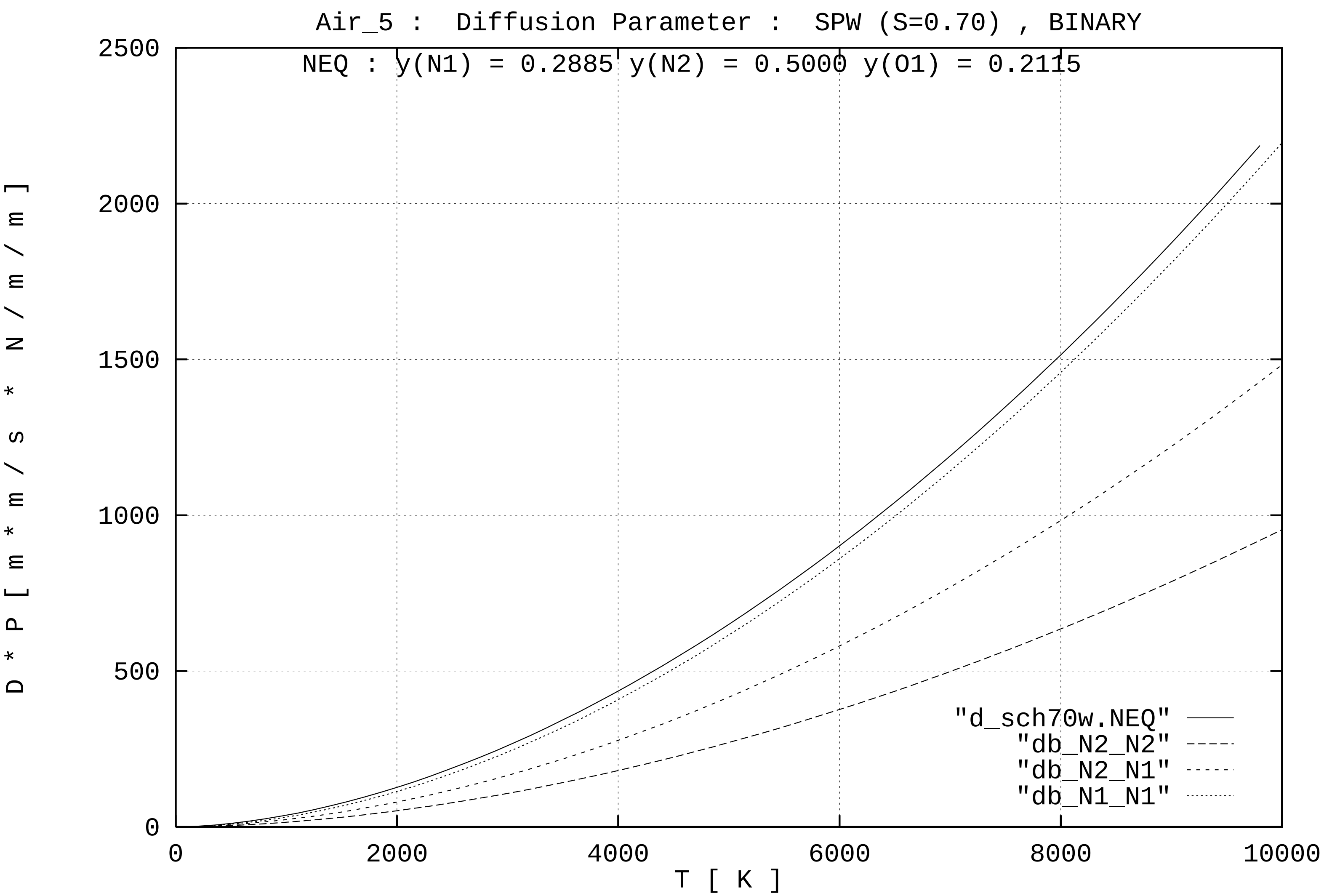

Abbildung 27:

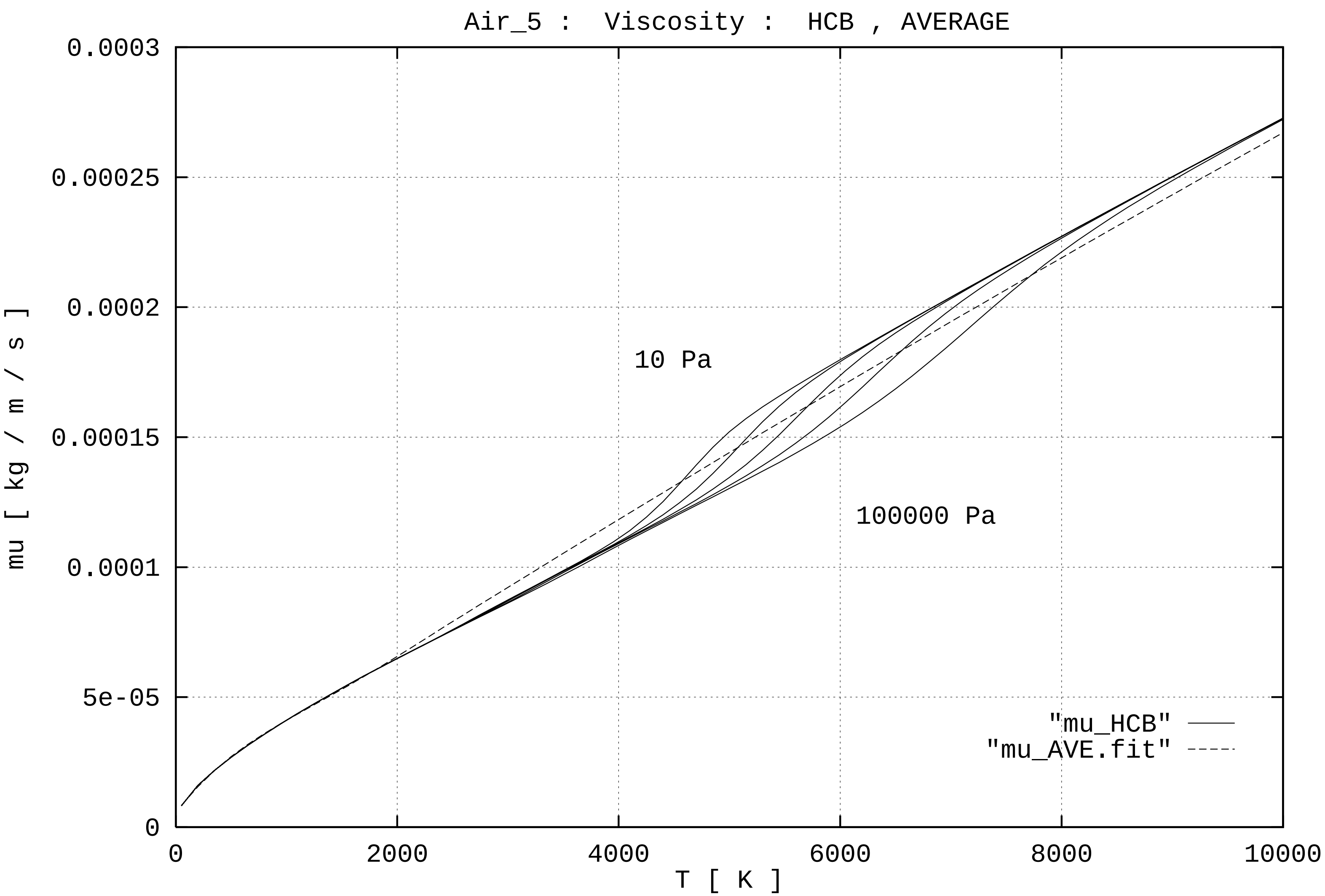

Abbildung 28:

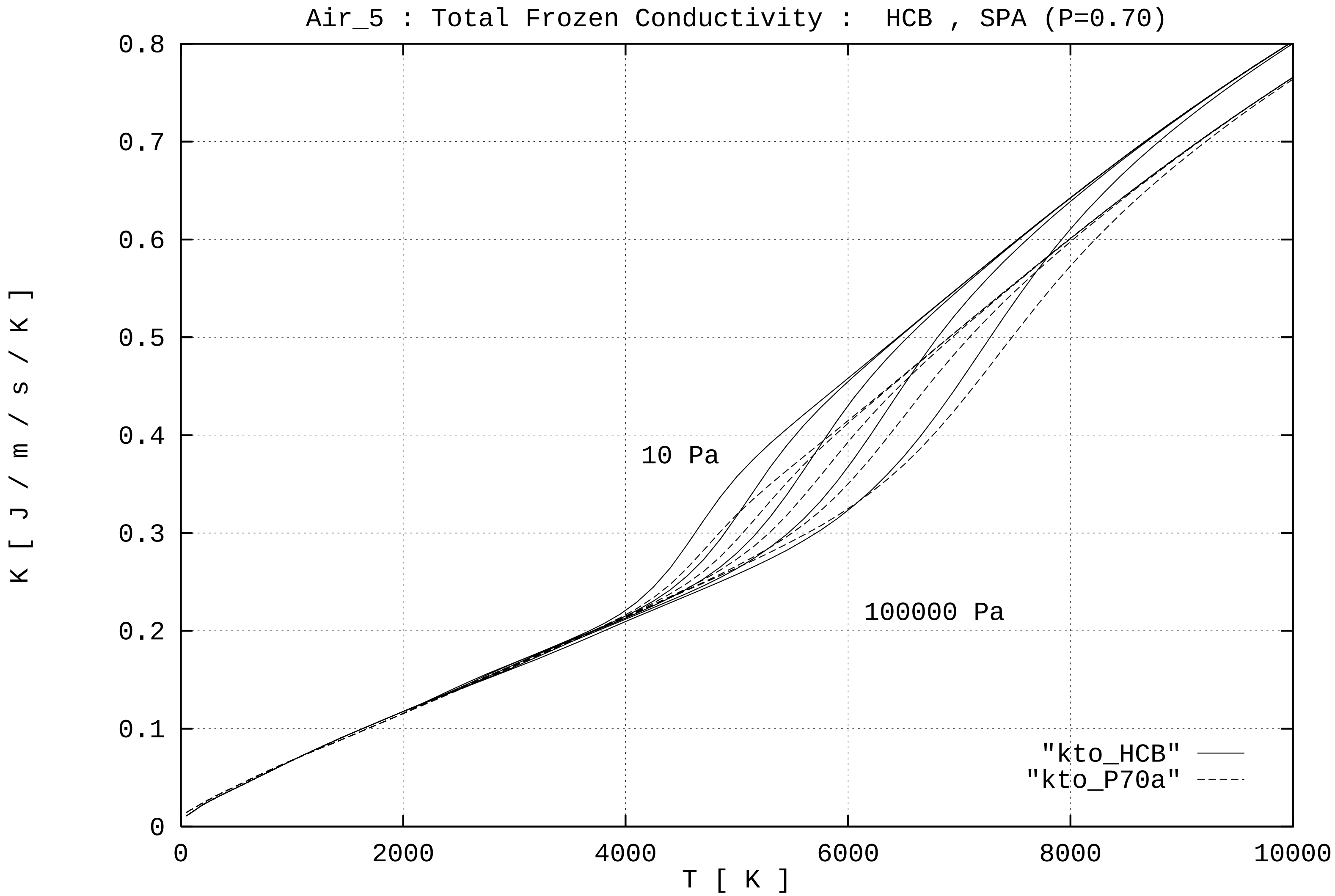

Abbildung 29:

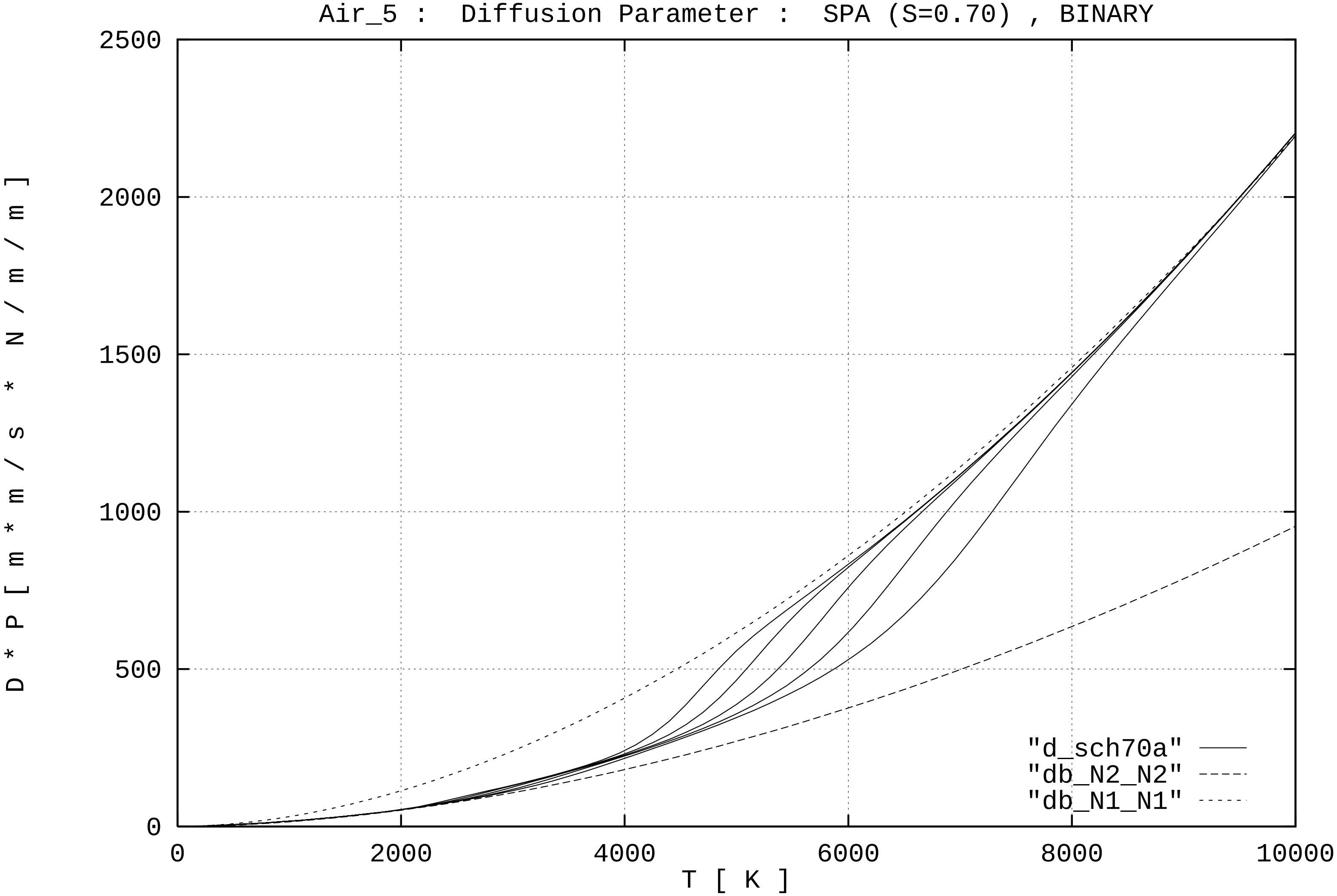

Abbildung 30:

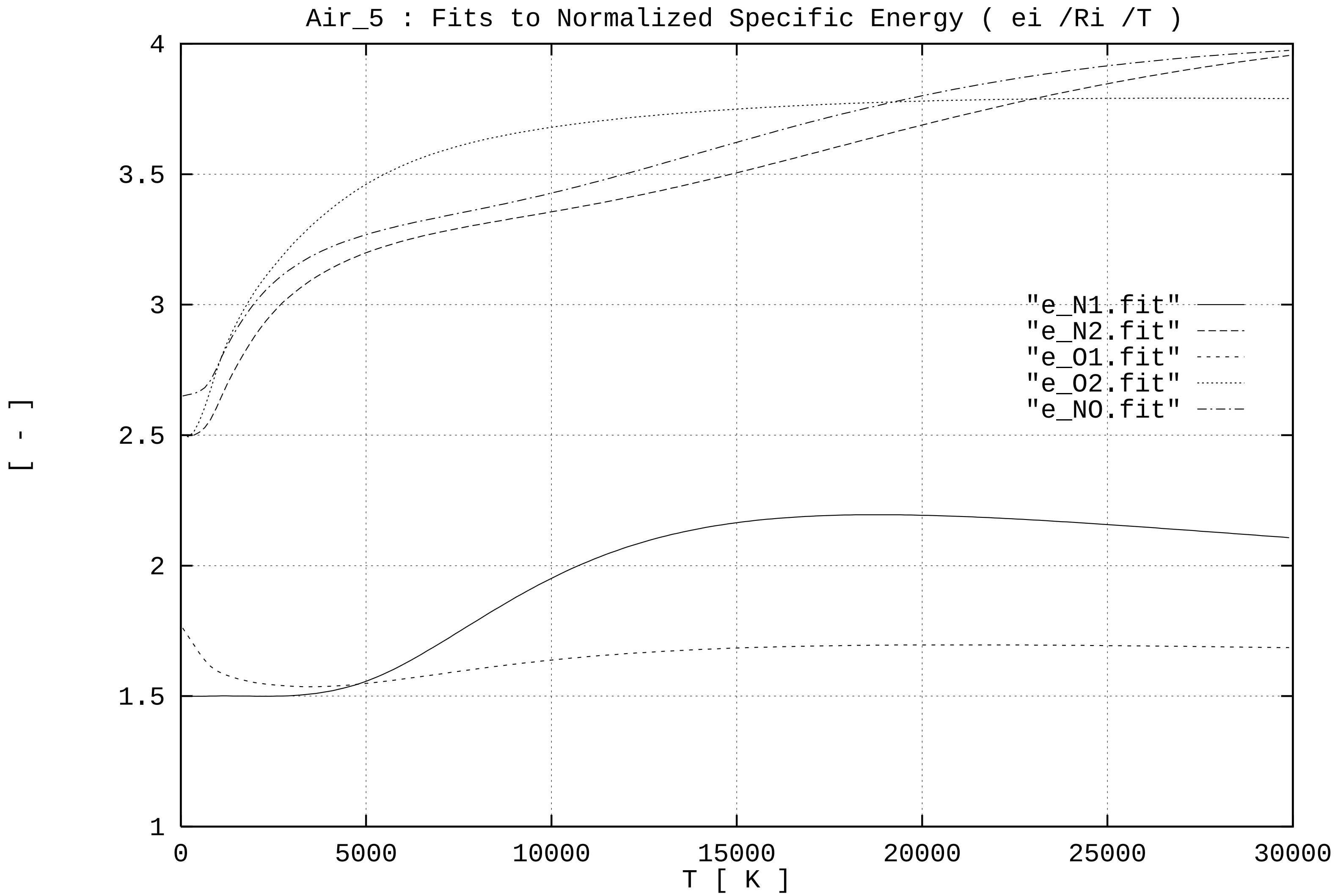

Abbildung 31:

A. Klomfaß, S. Müller, J. Ballmann

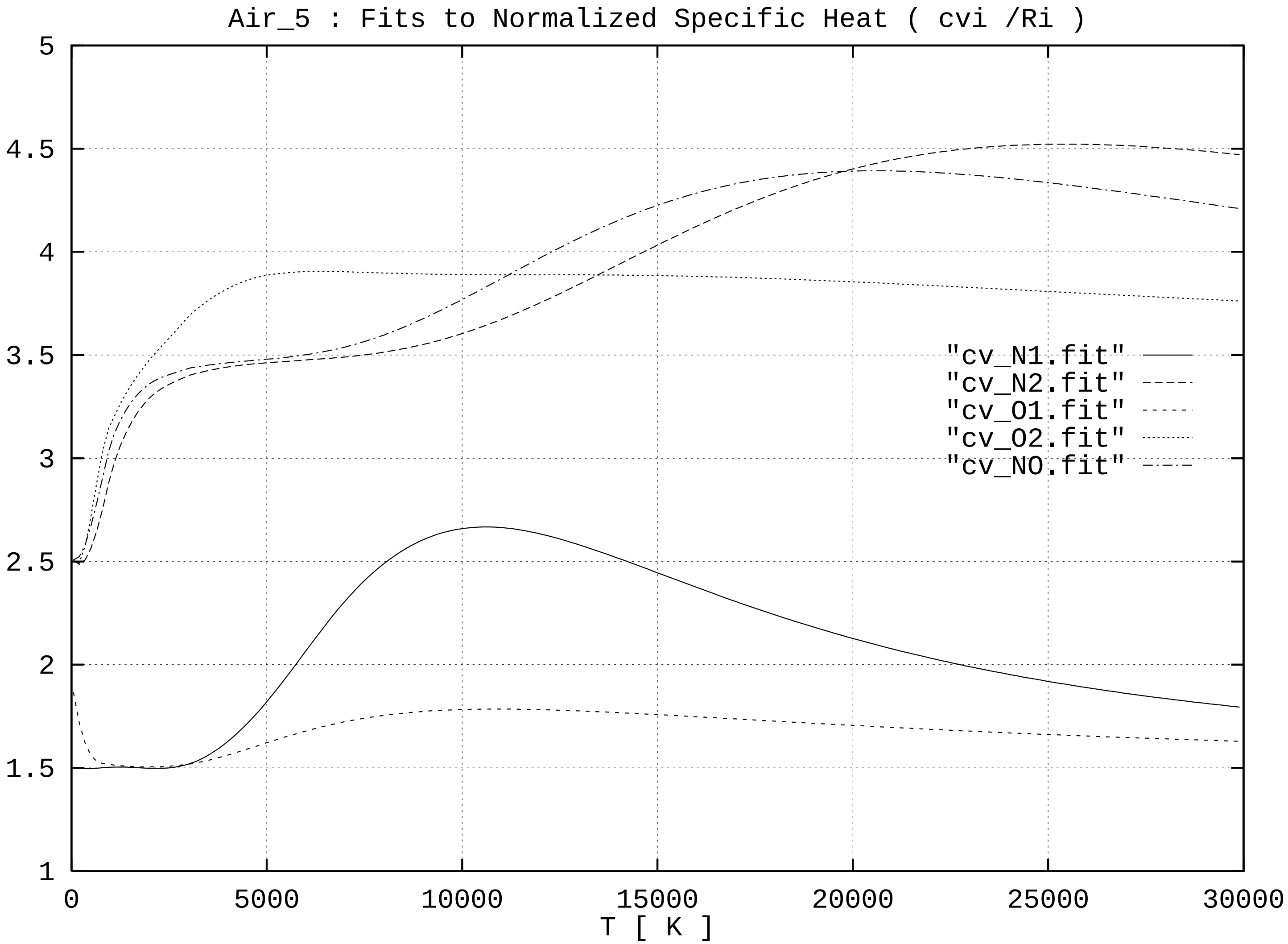

Abbildung 32:

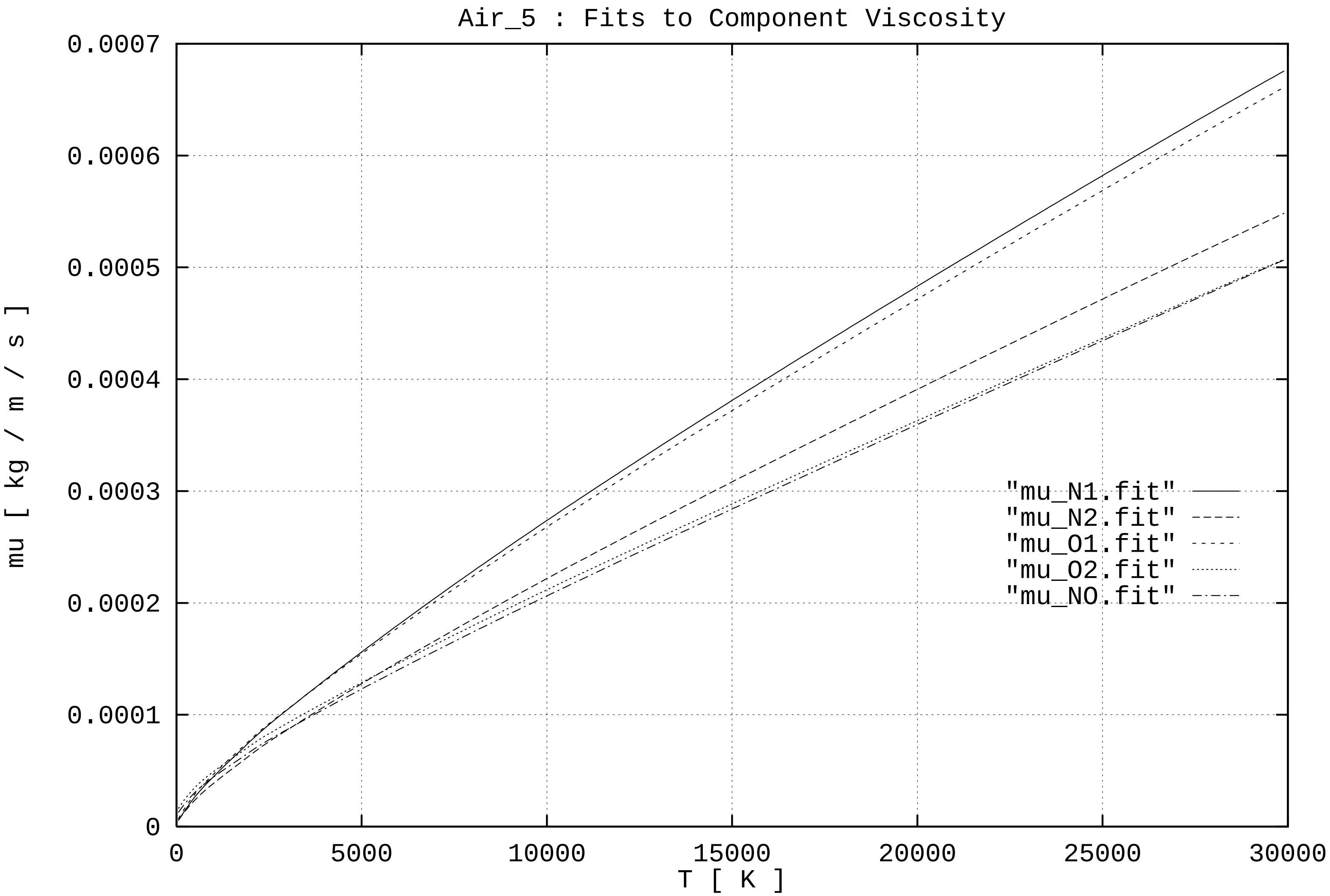

Abbildung 33:

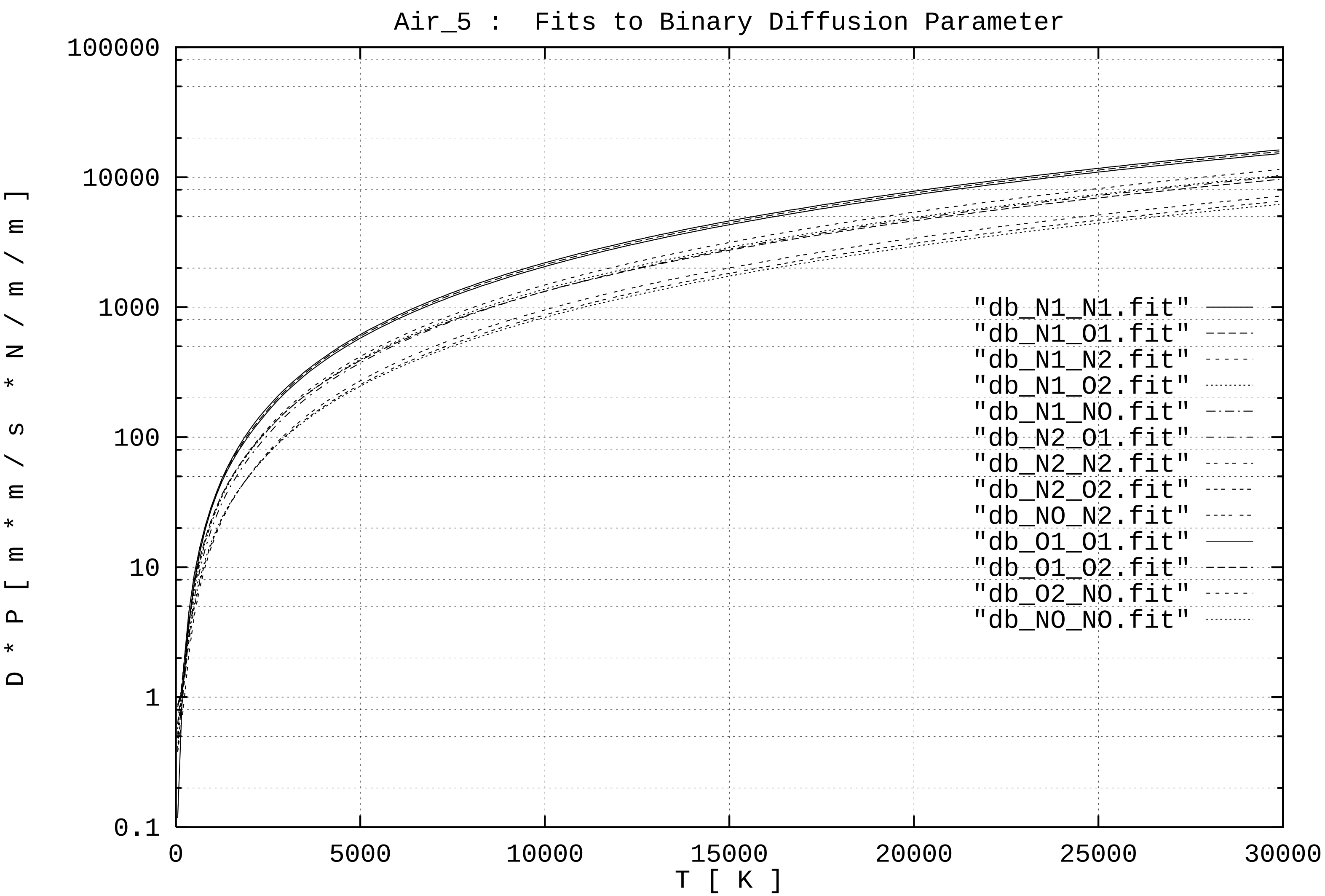

Abbildung 34:

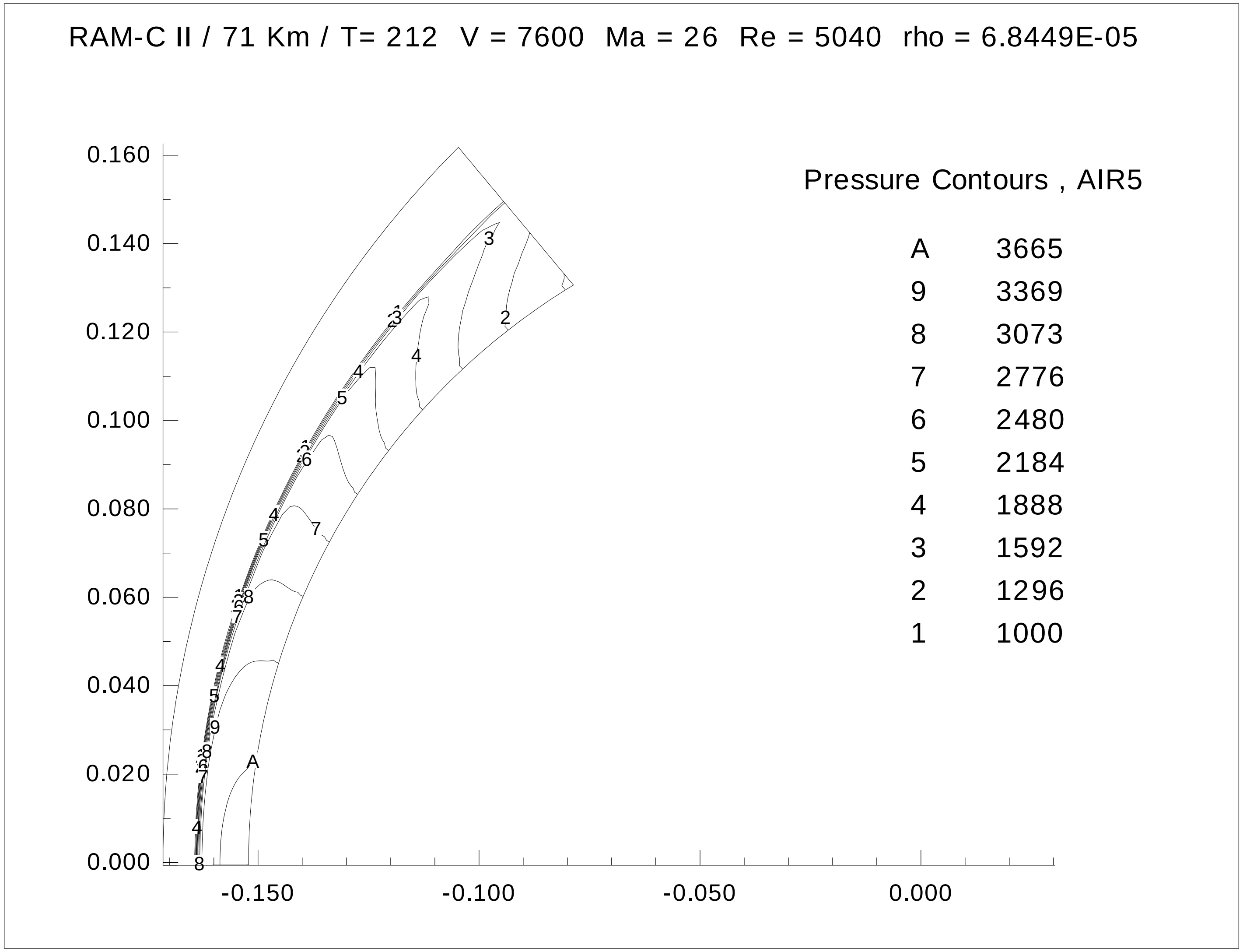

Abbildung 35:

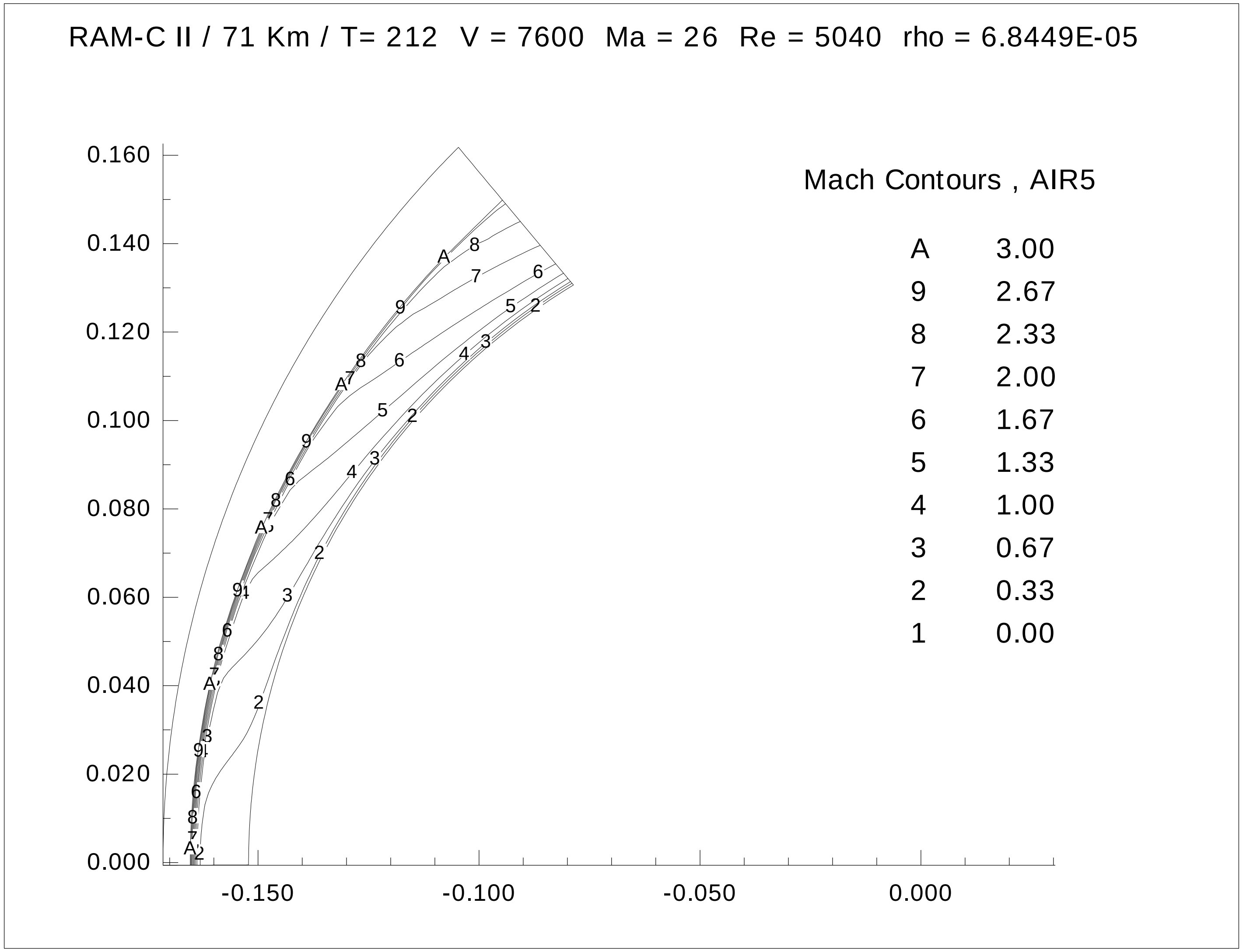

Abbildung 36:

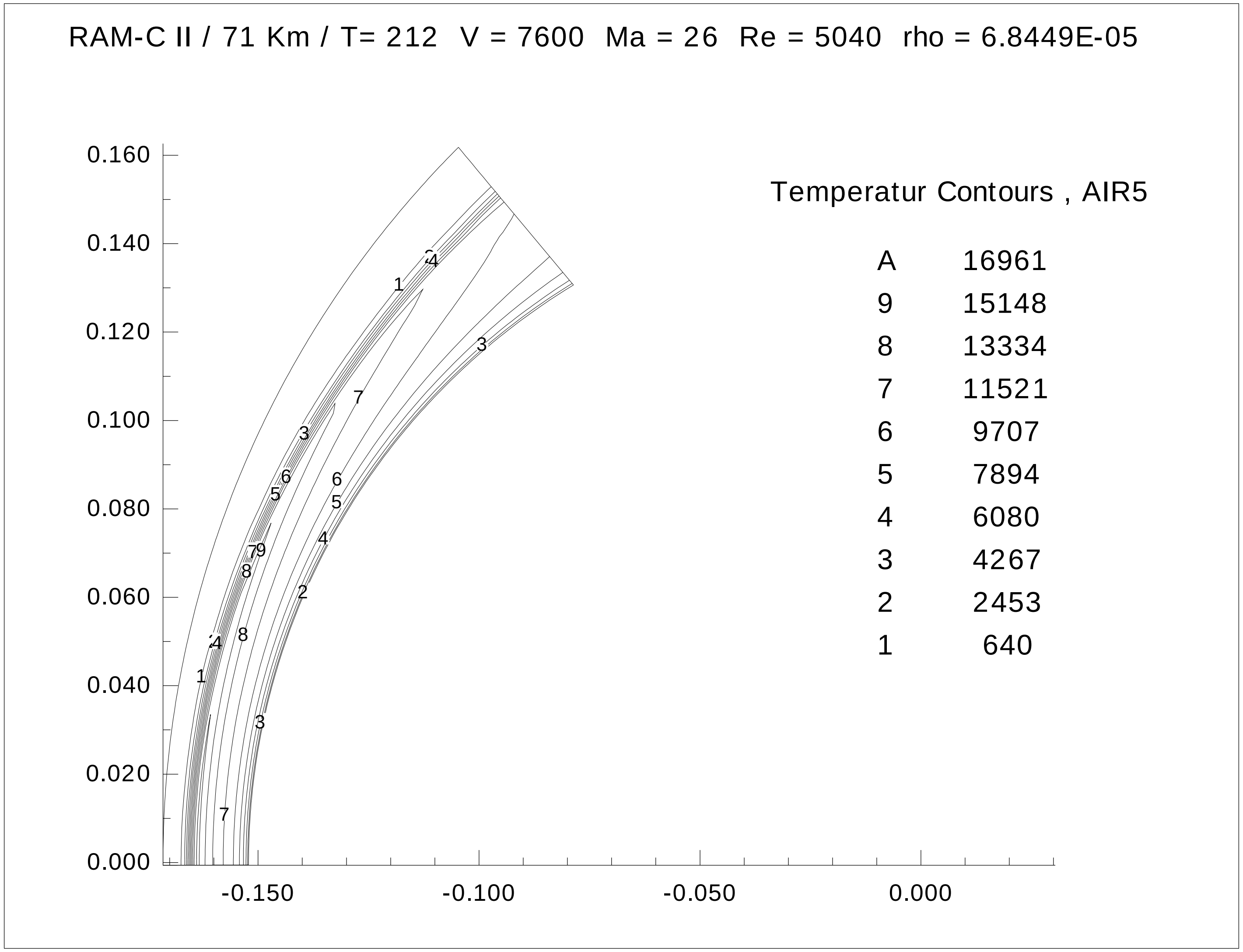

Abbildung 37:

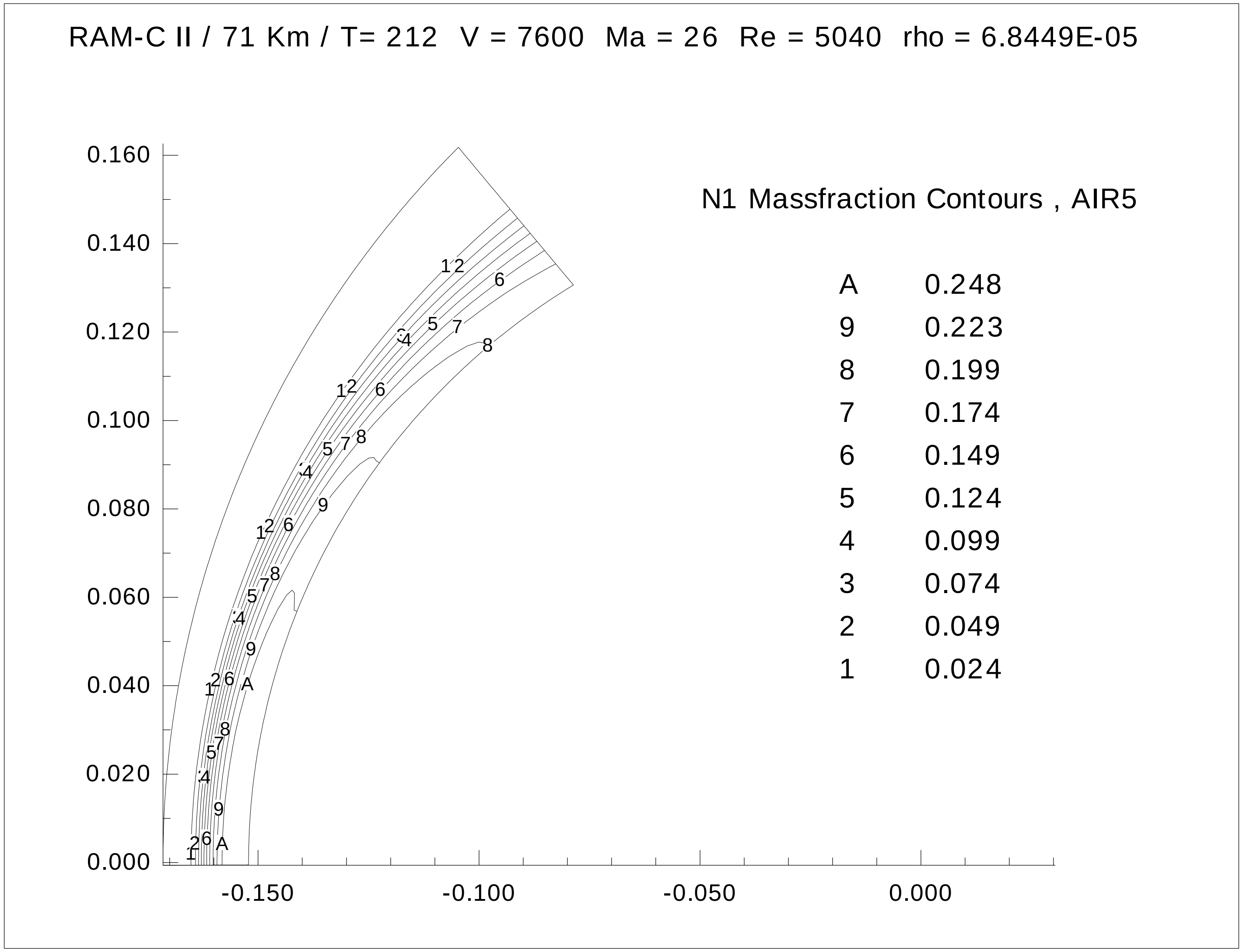

Abbildung 38:

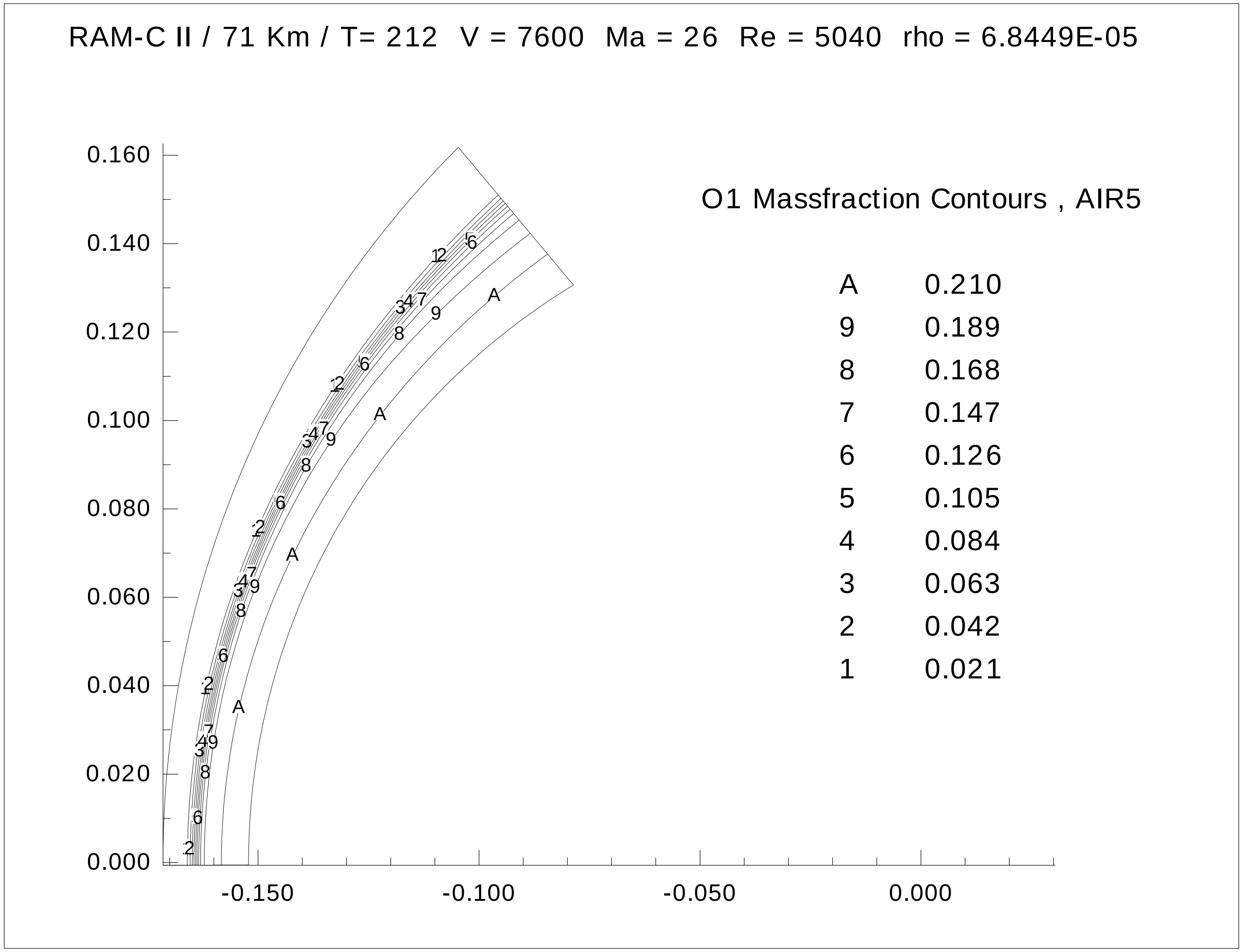

Abbildung 39:

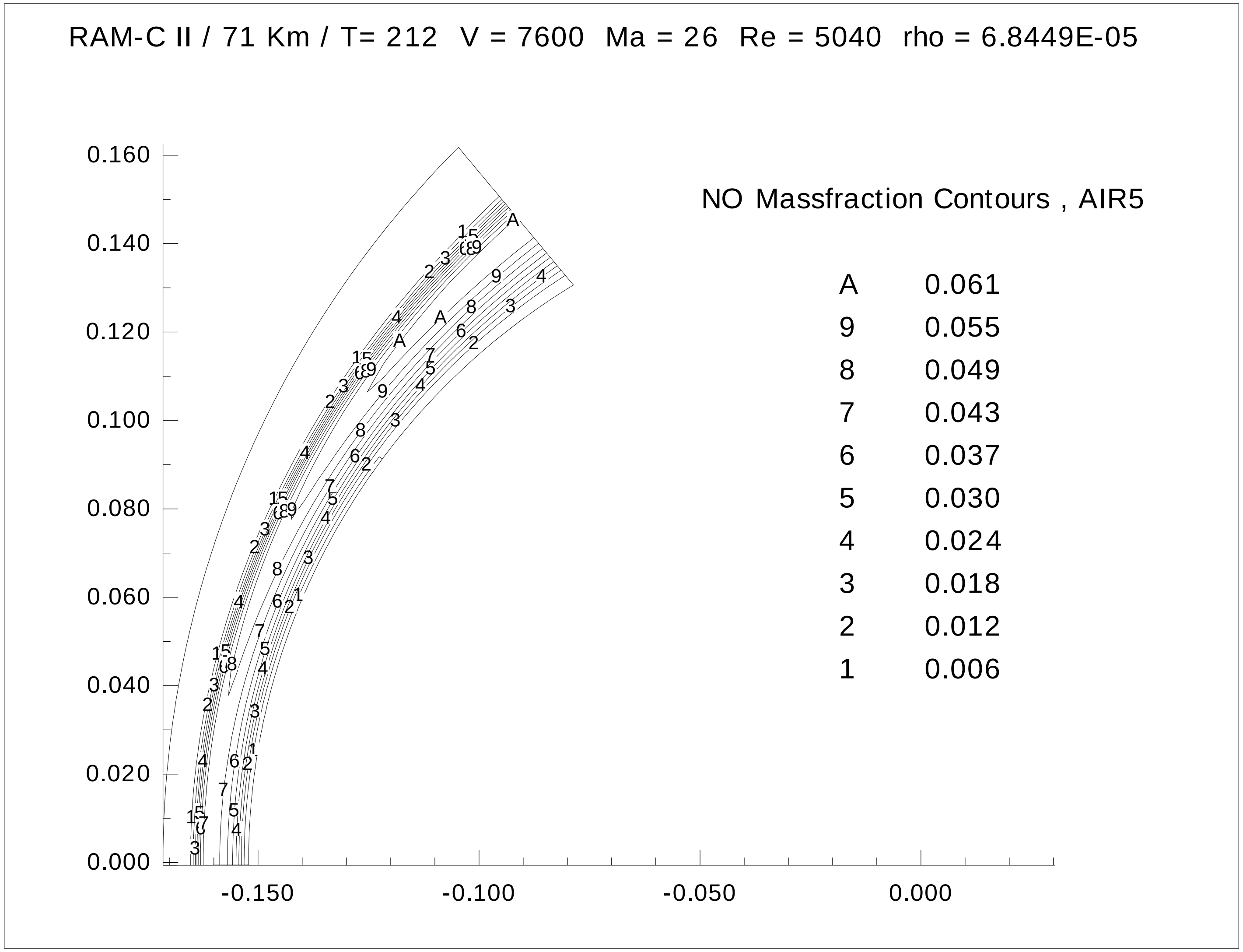

Abbildung 40:

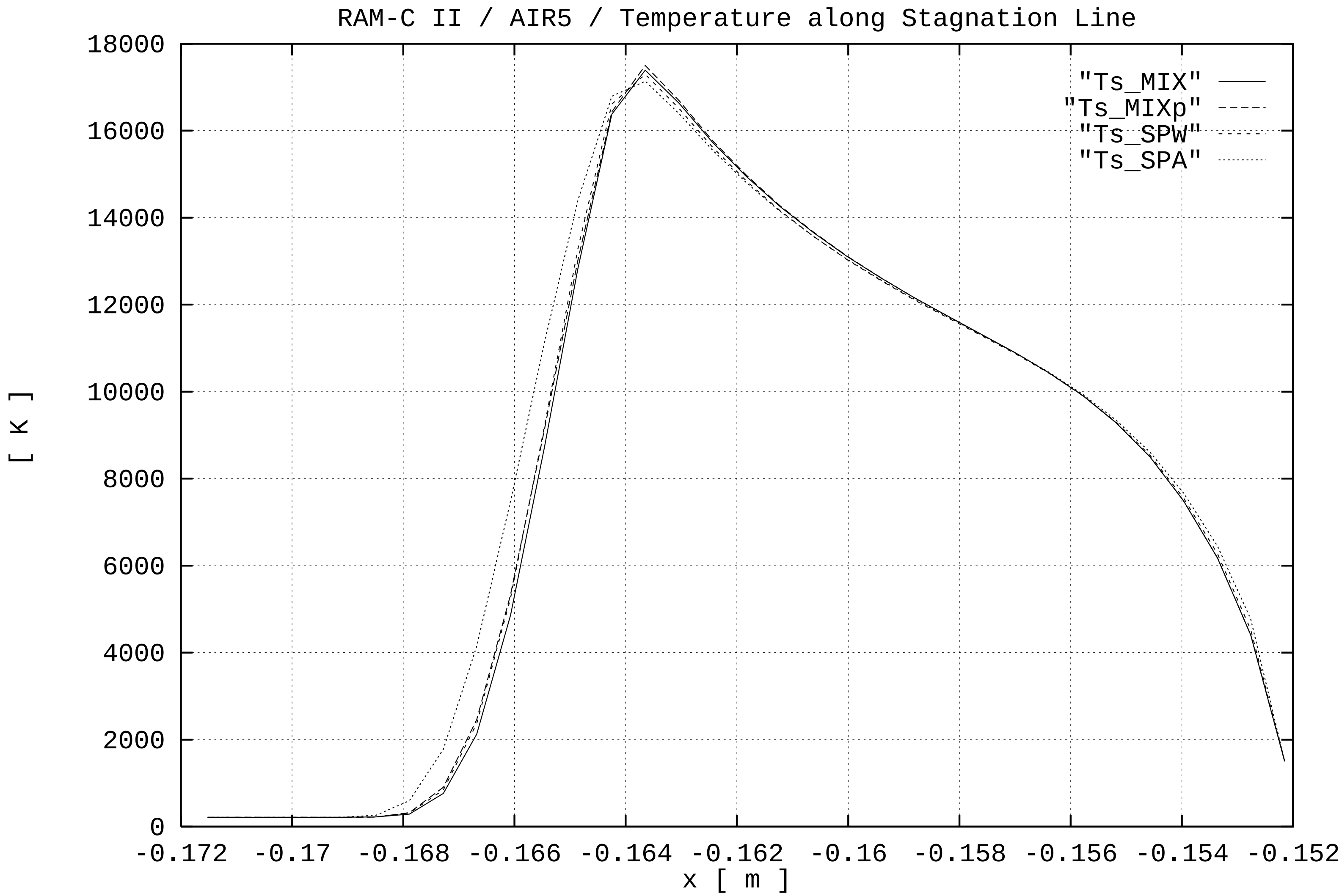

Abbildung 41:

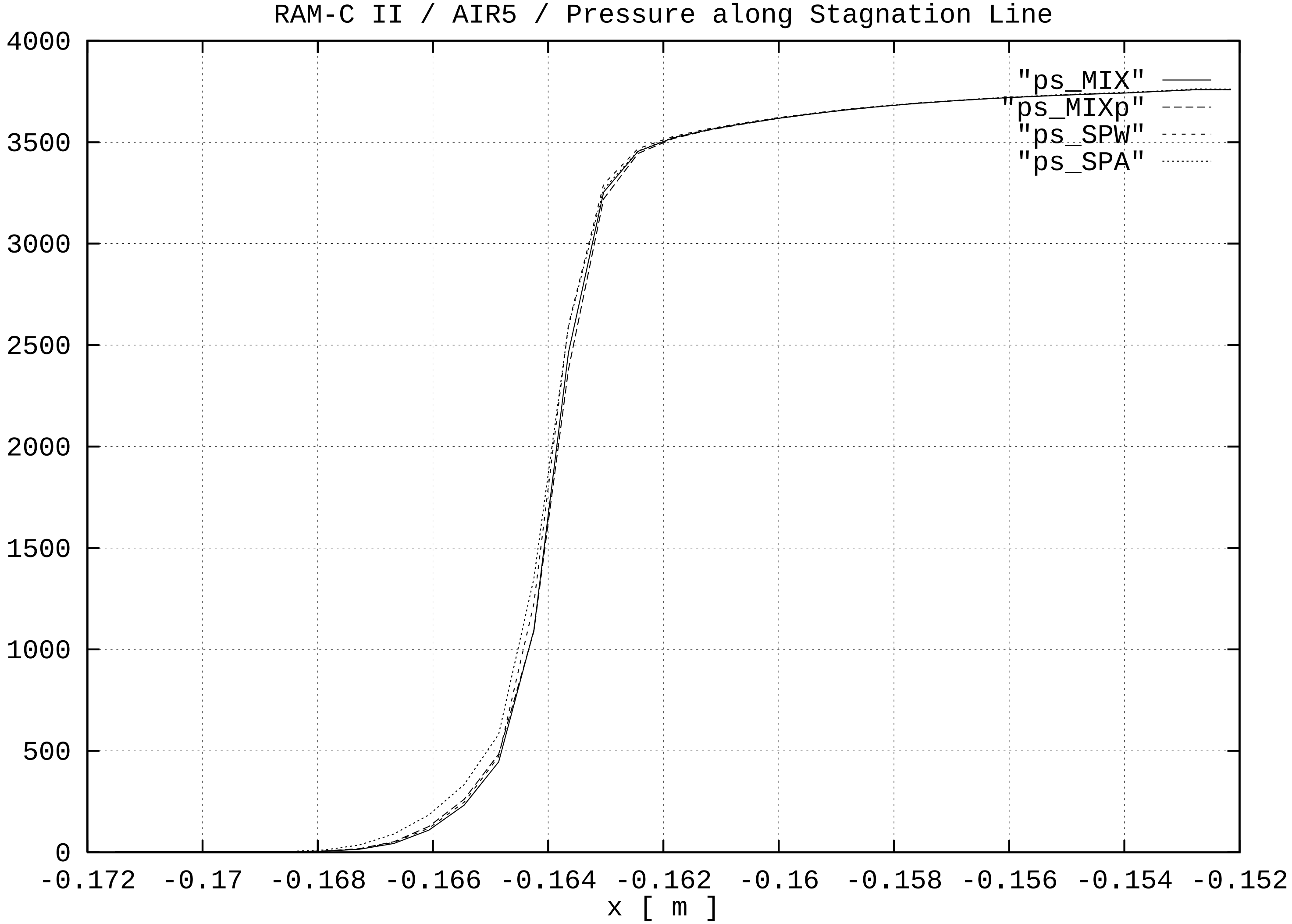

Abbildung 42:

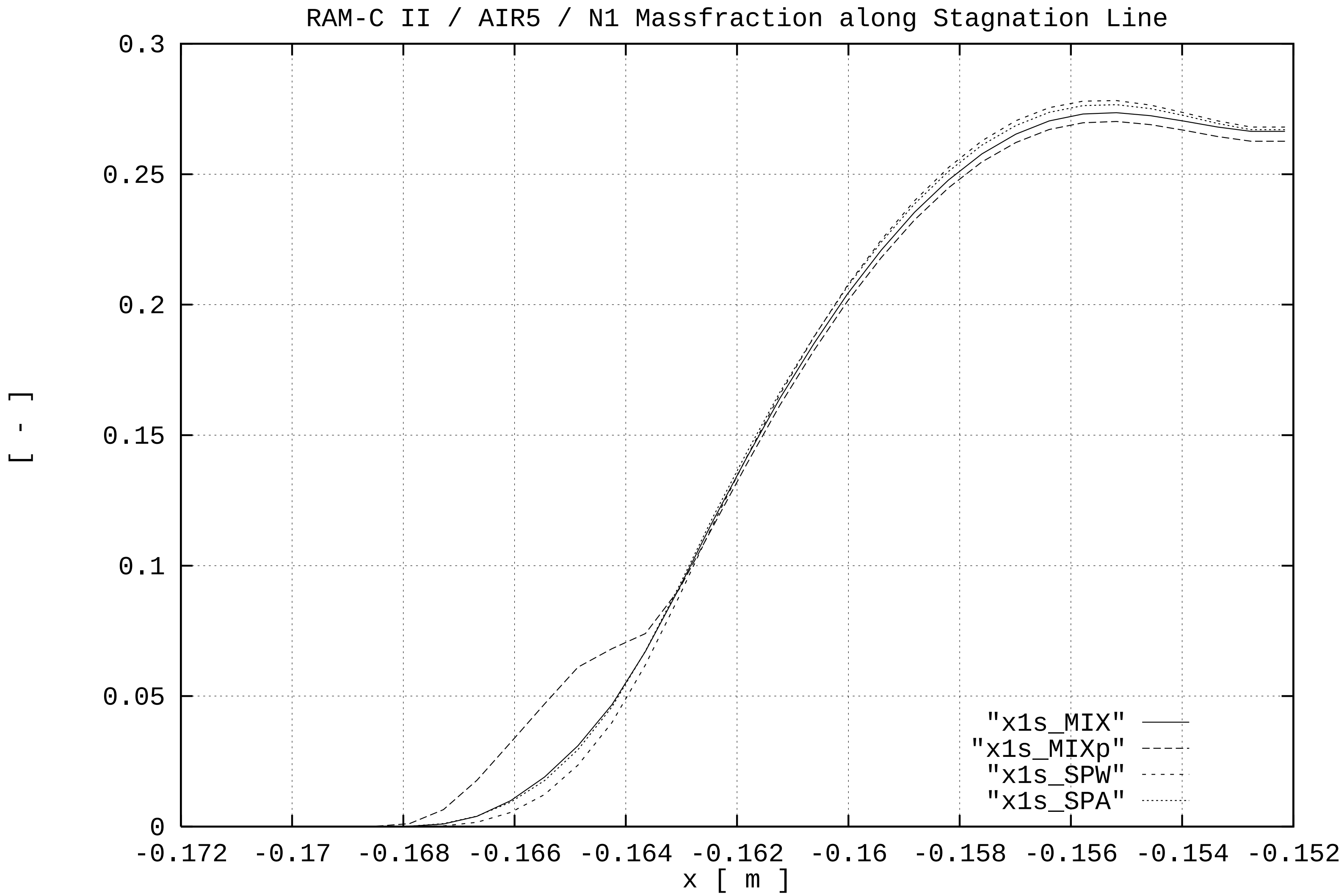

Abbildung 43:

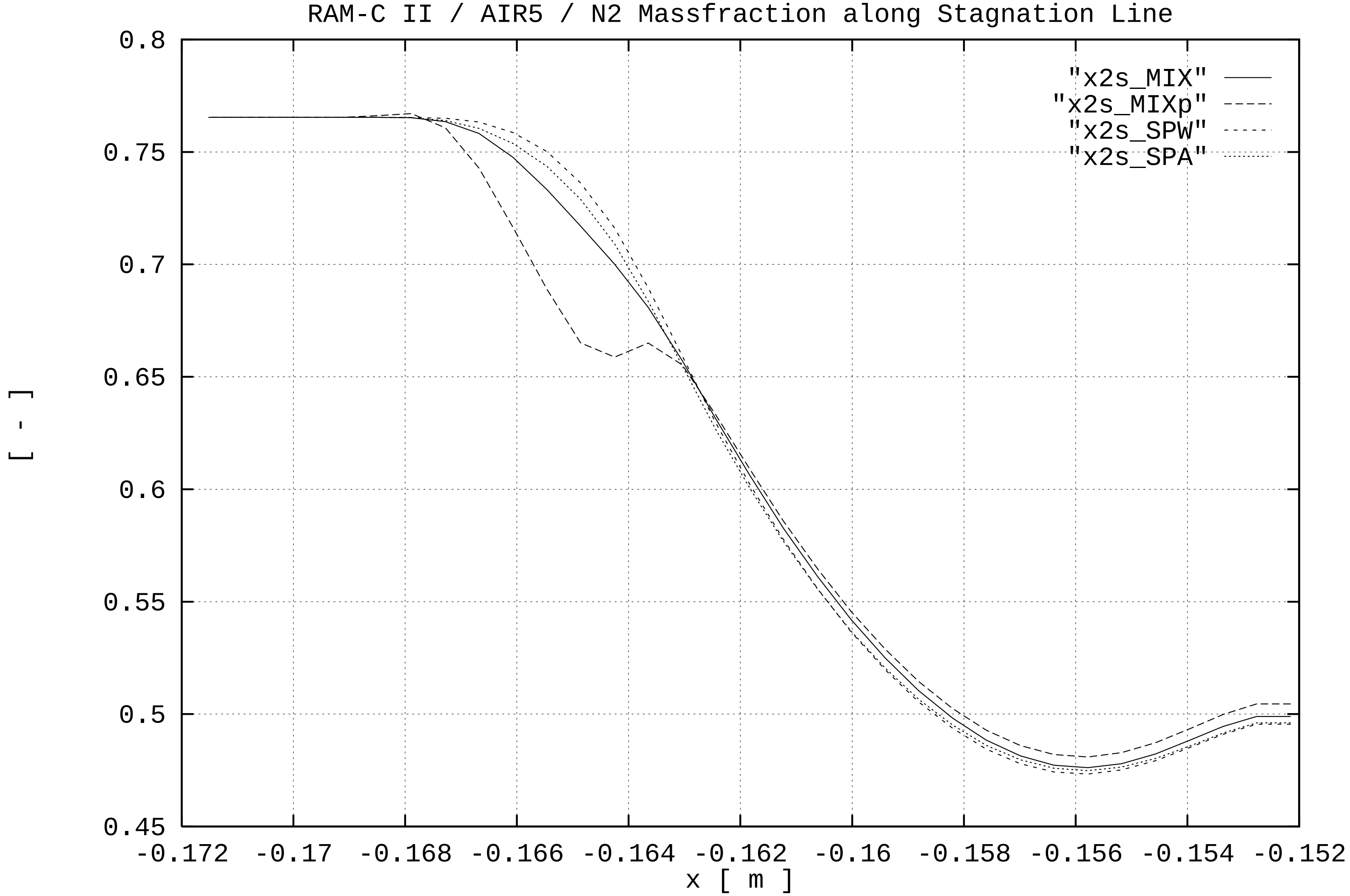

Abbildung 44:

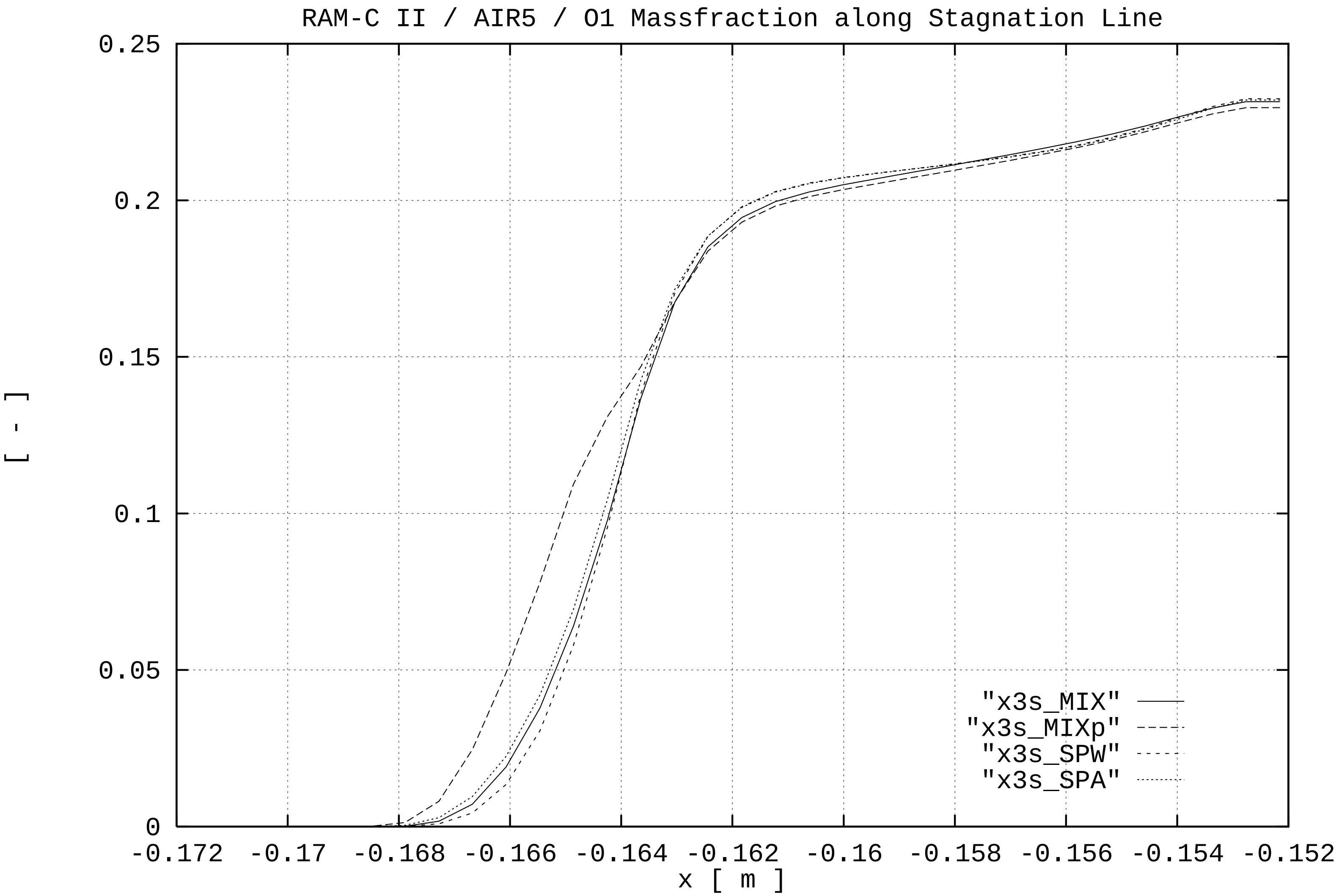

Abbildung 45:

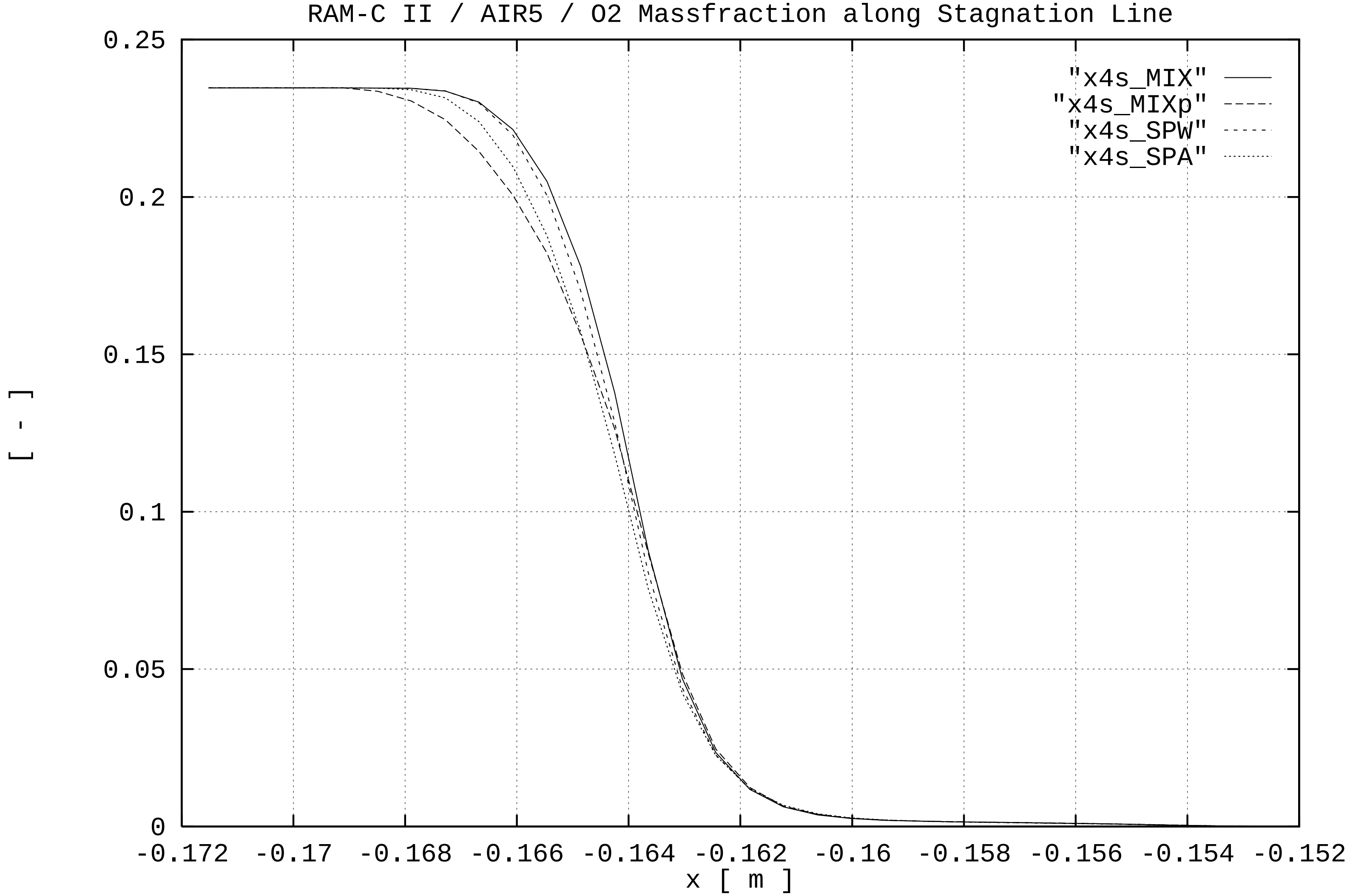

Abbildung 46:

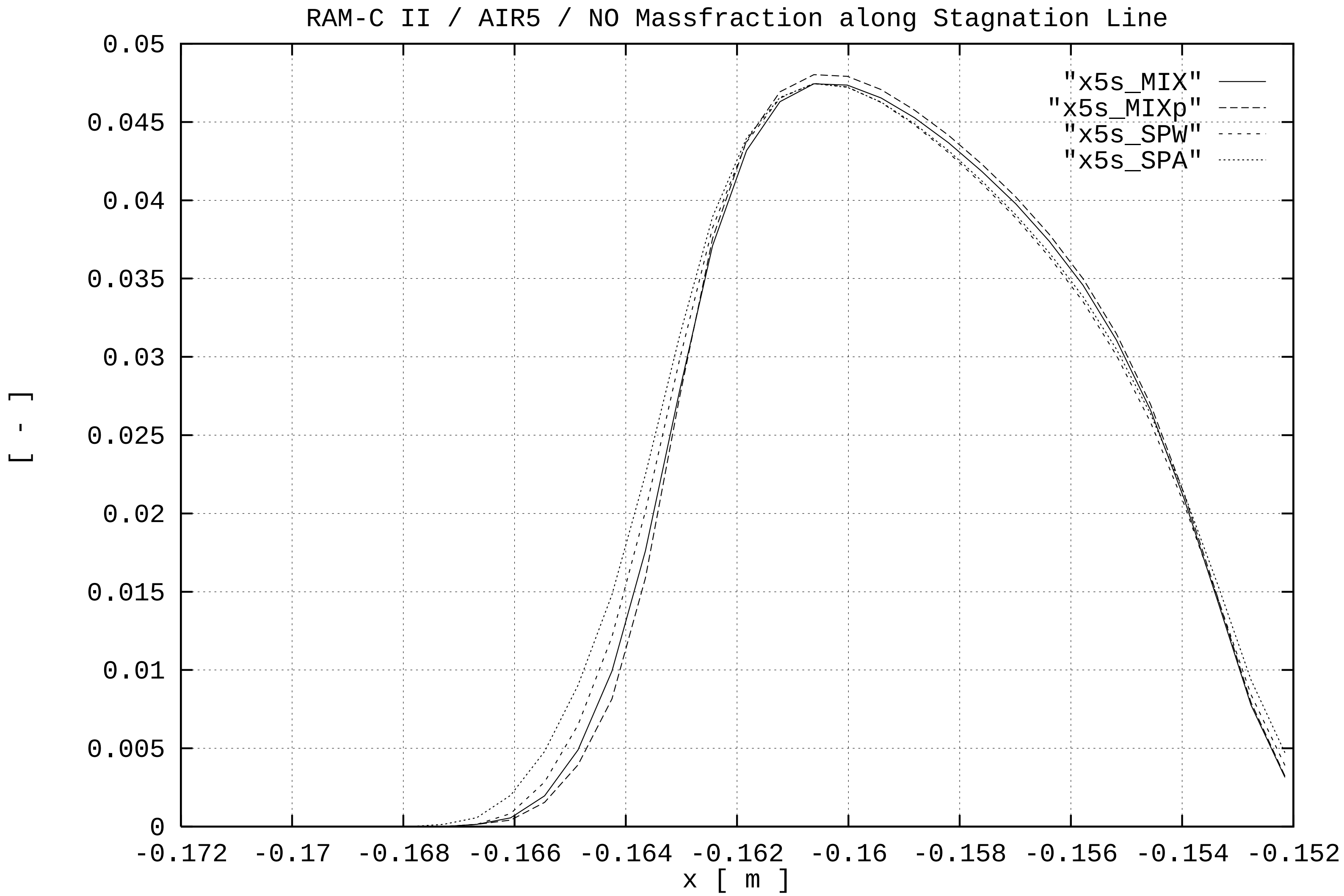

Abbildung 47:

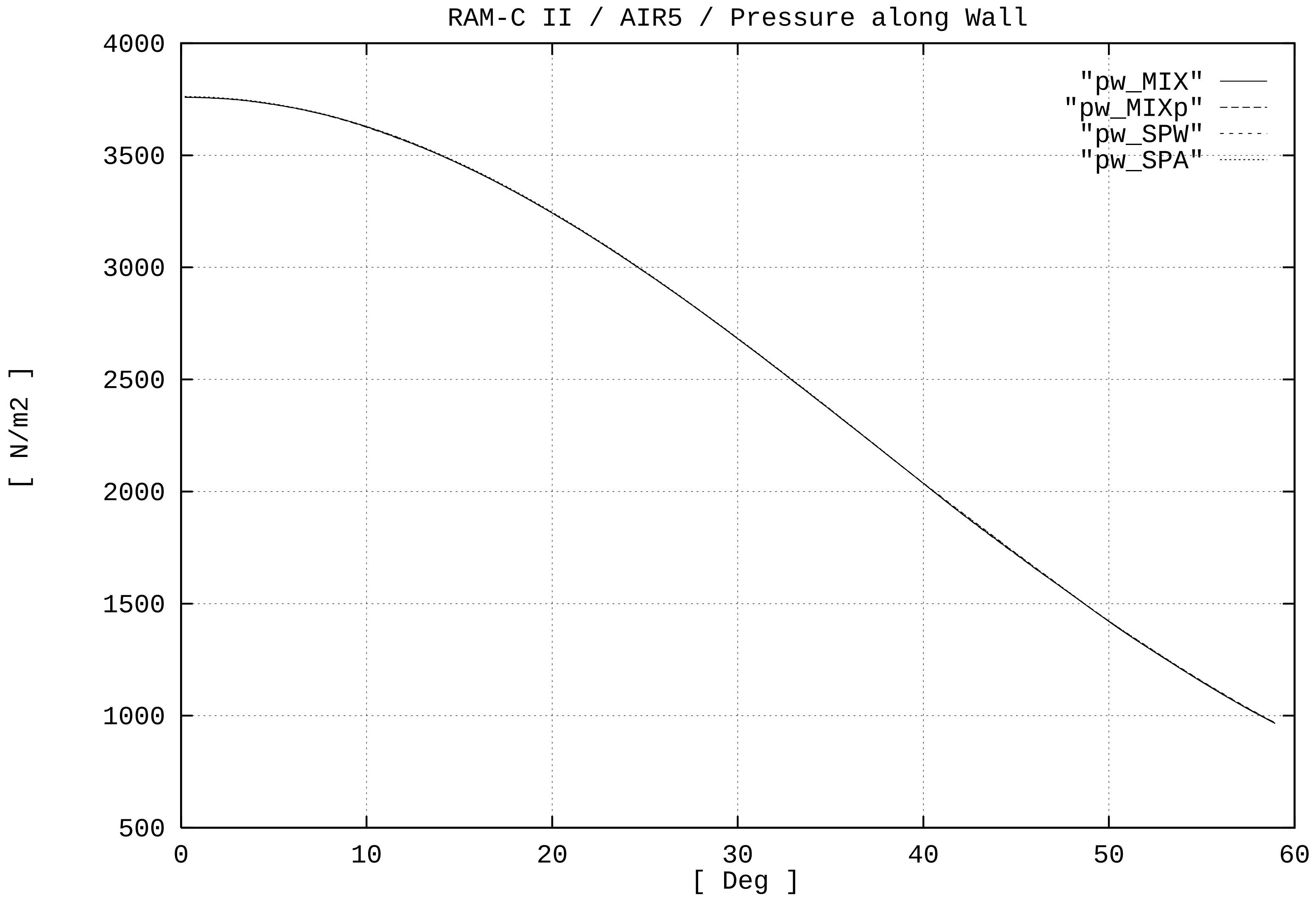

Abbildung 48:

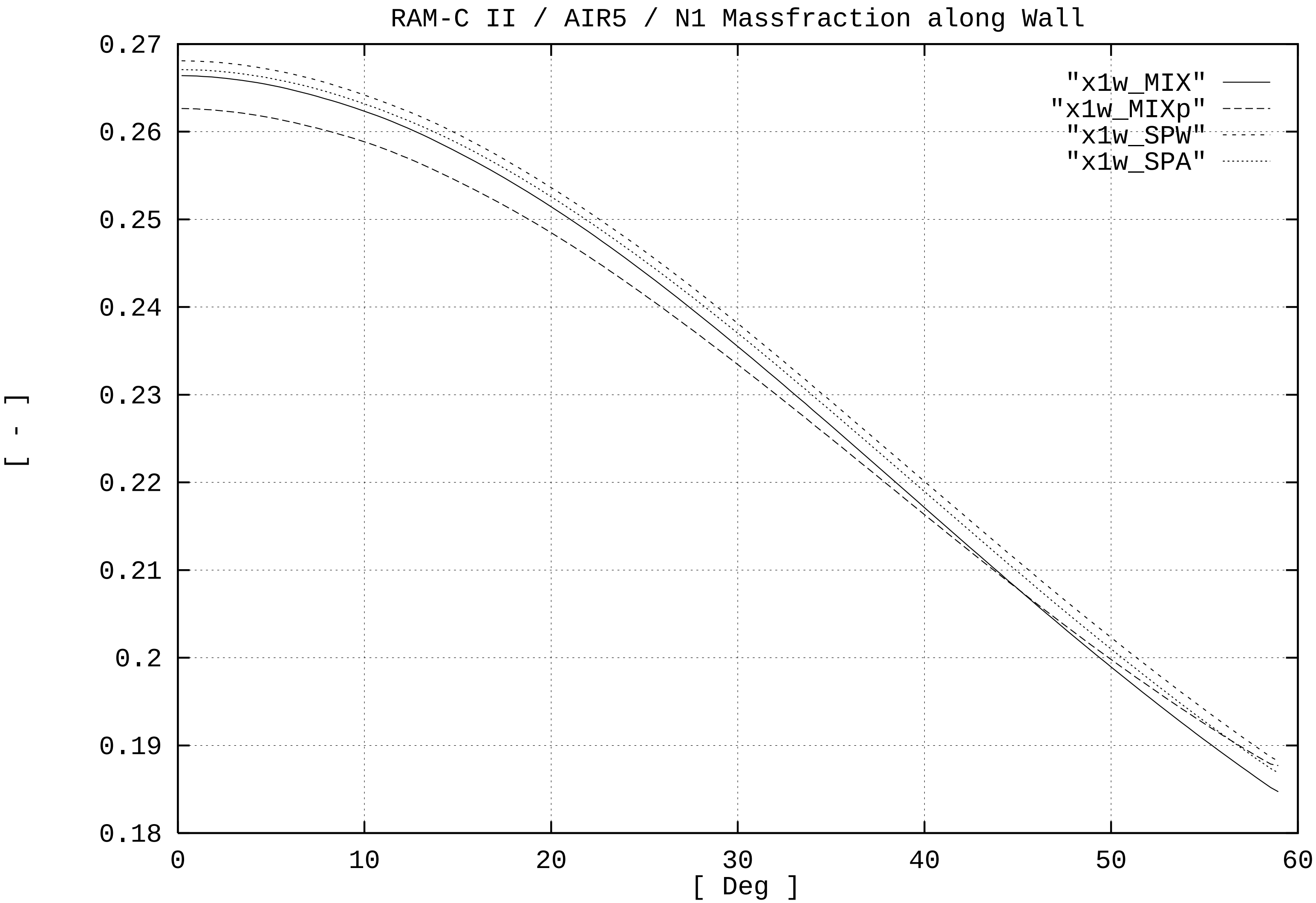

Abbildung 49:

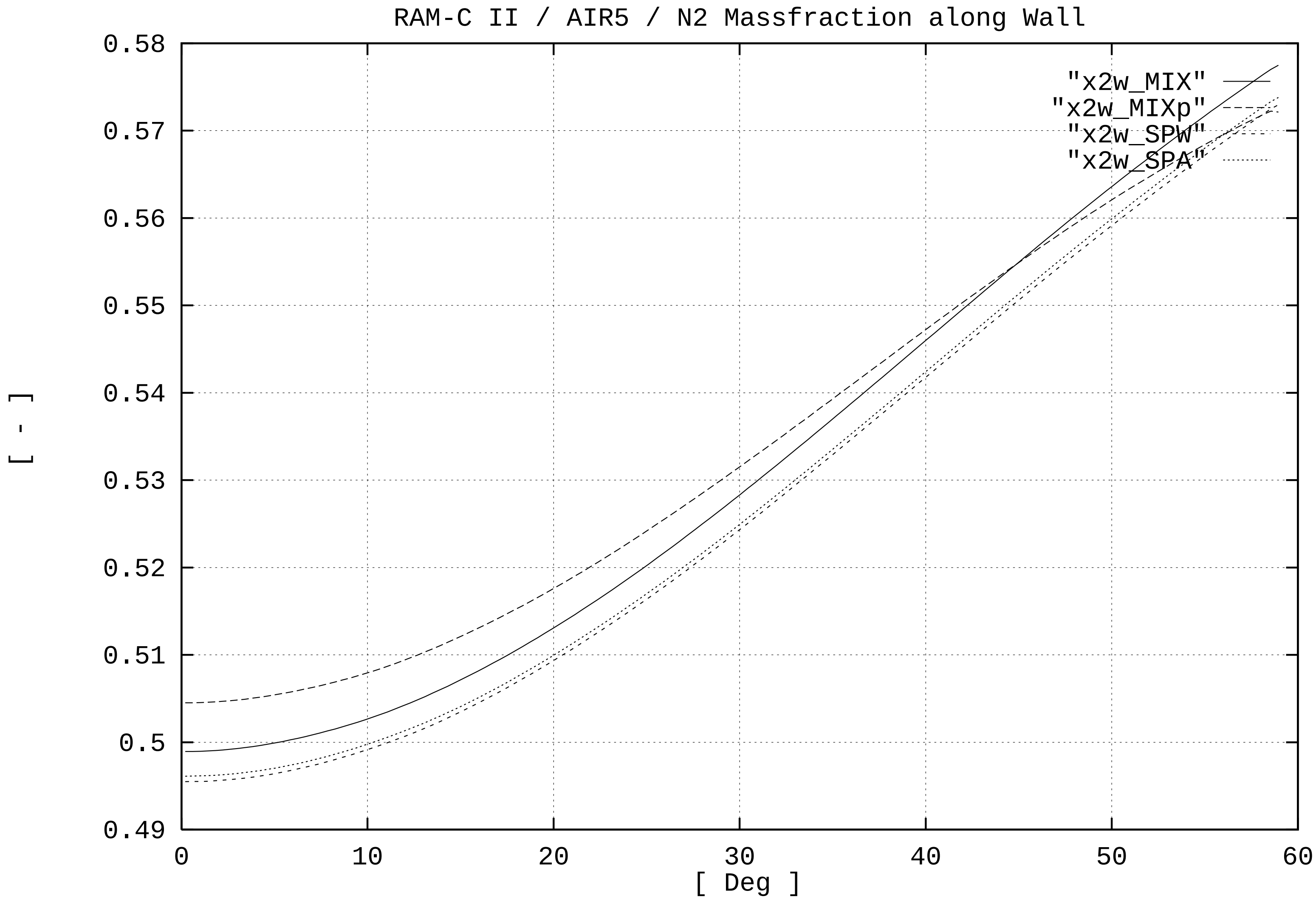

Abbildung 50:

A. Klomfaß, S. Müller, J. Ballmann

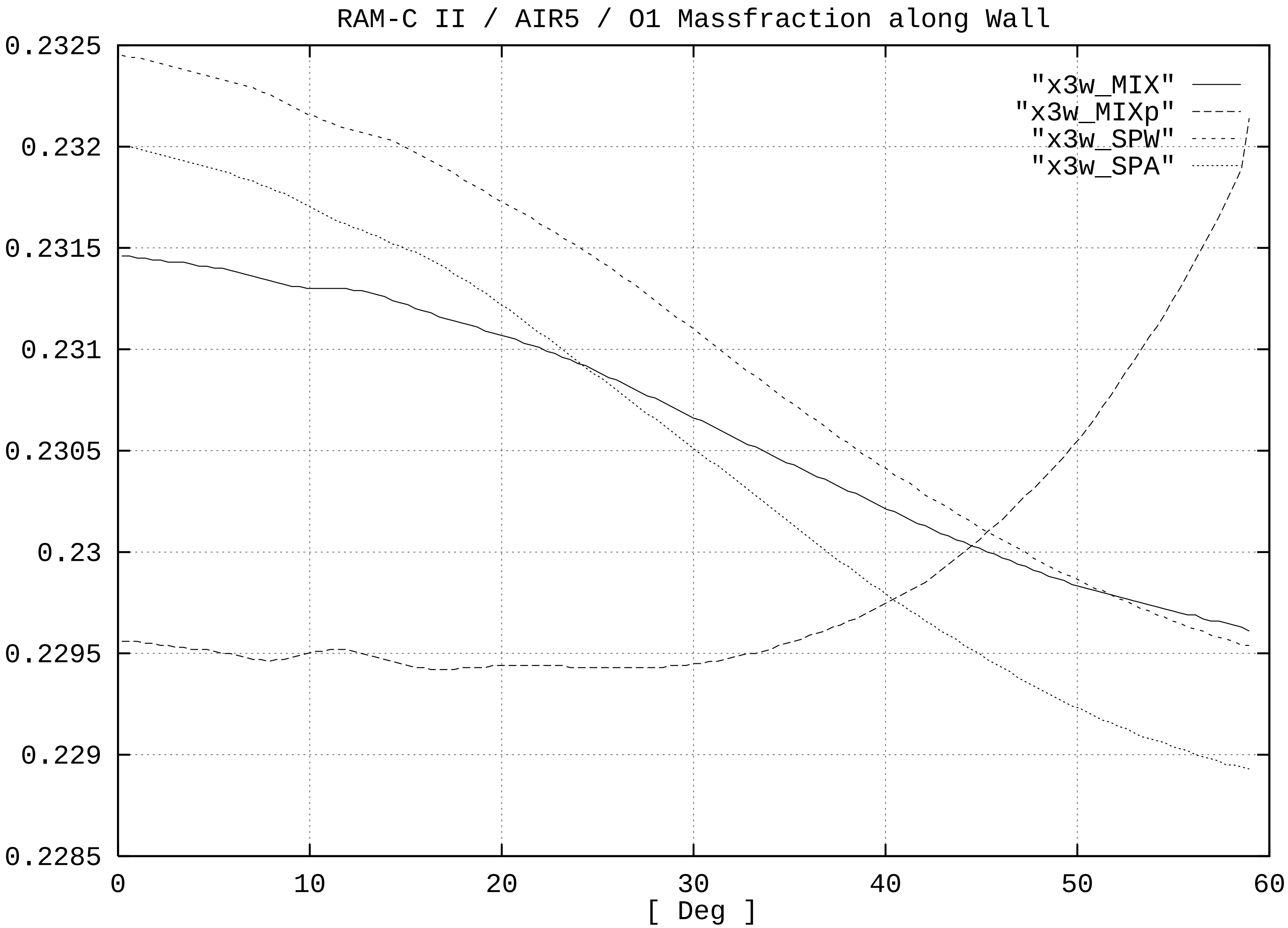

Abbildung 51:

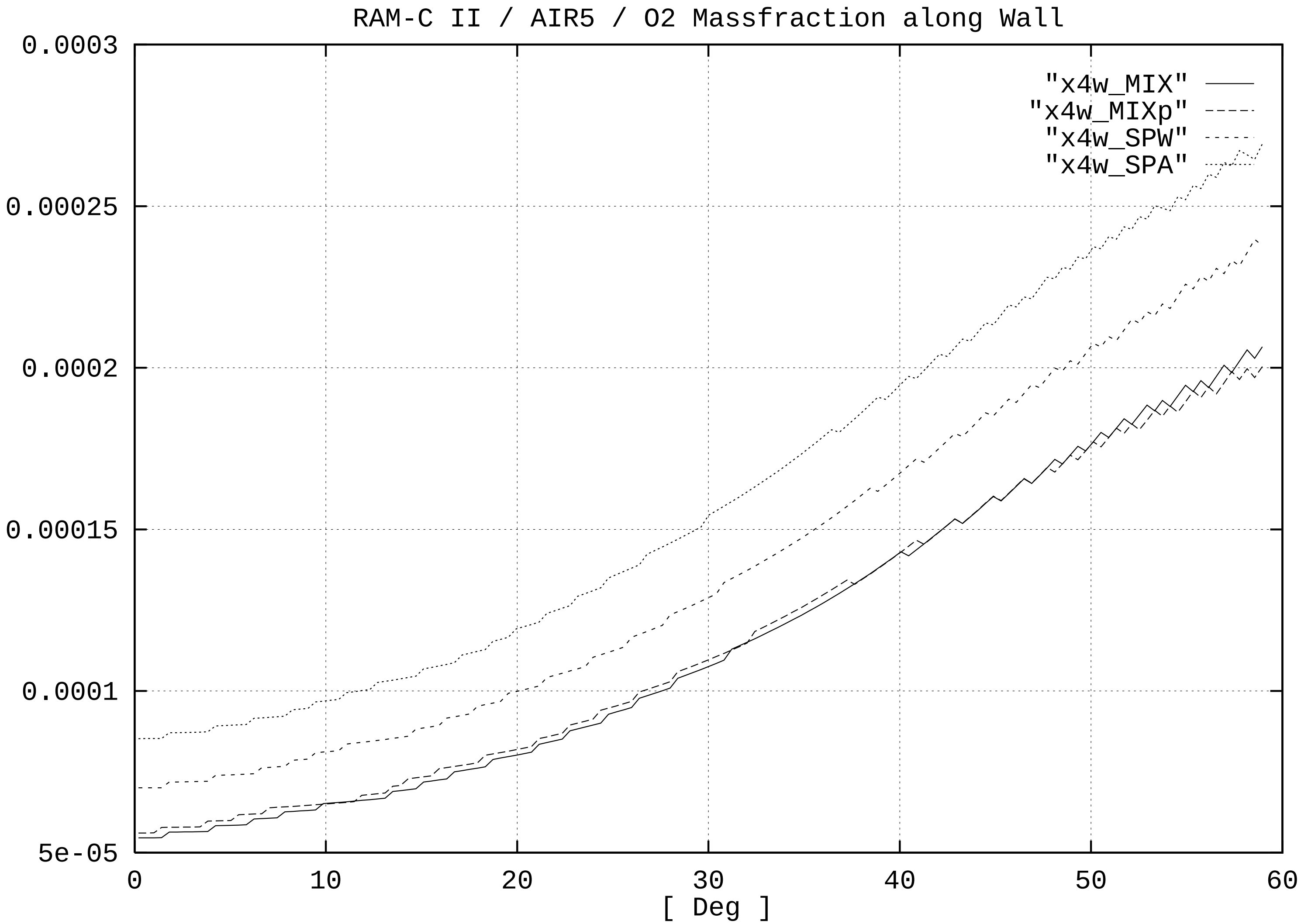

Abbildung 52:

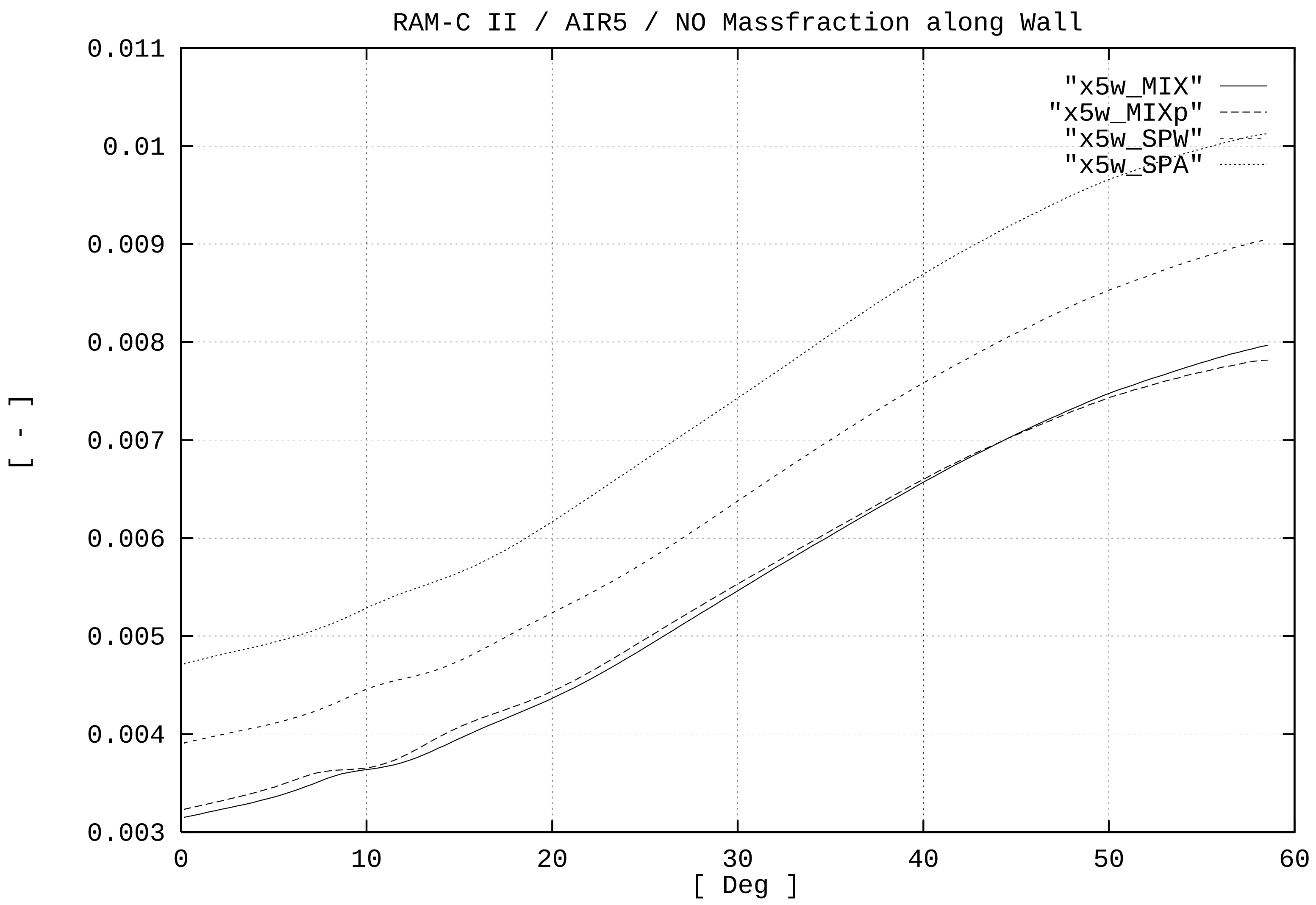

Abbildung 53:

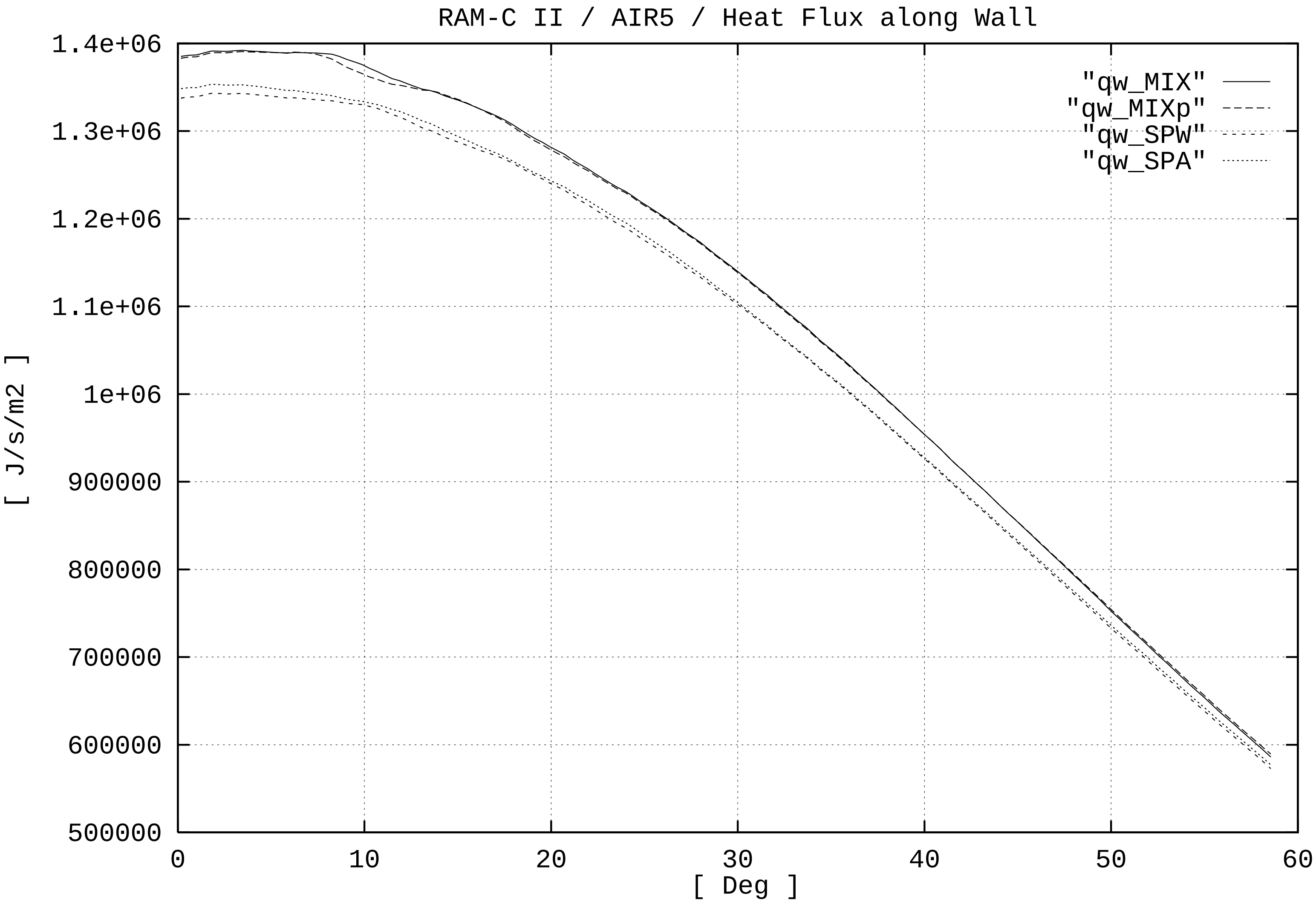

Abbildung 54:

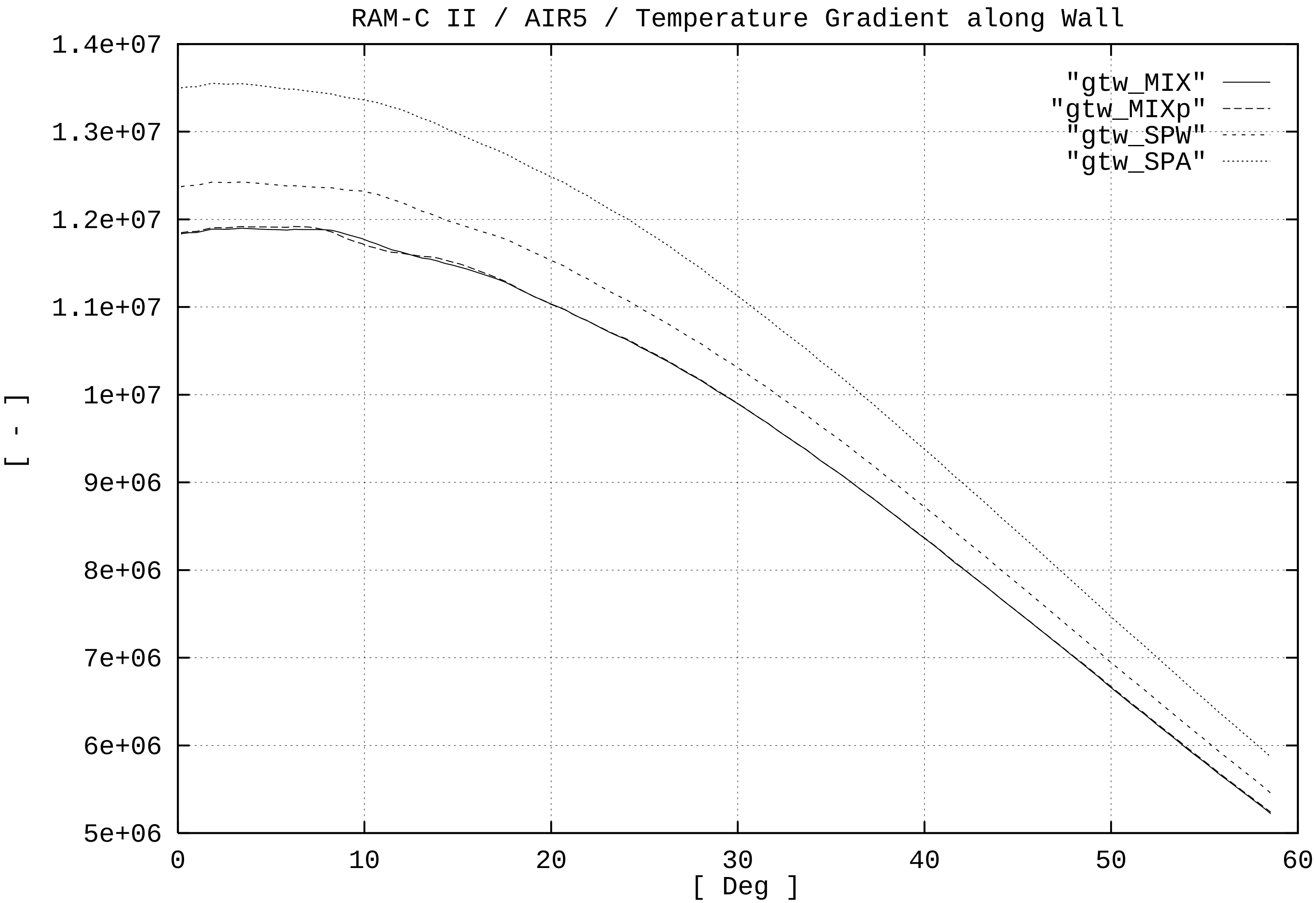

Abbildung 55:

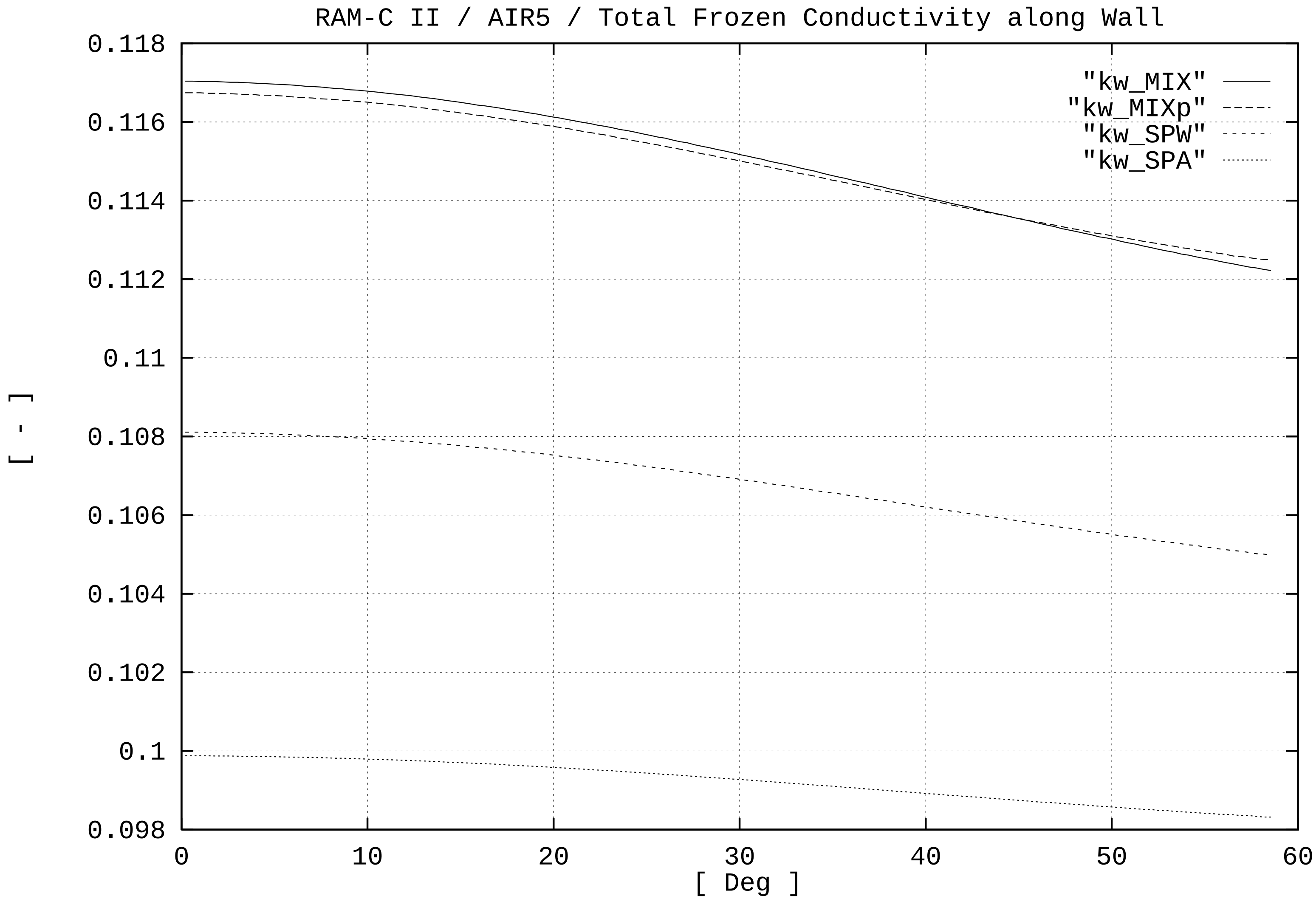

Abbildung 56:

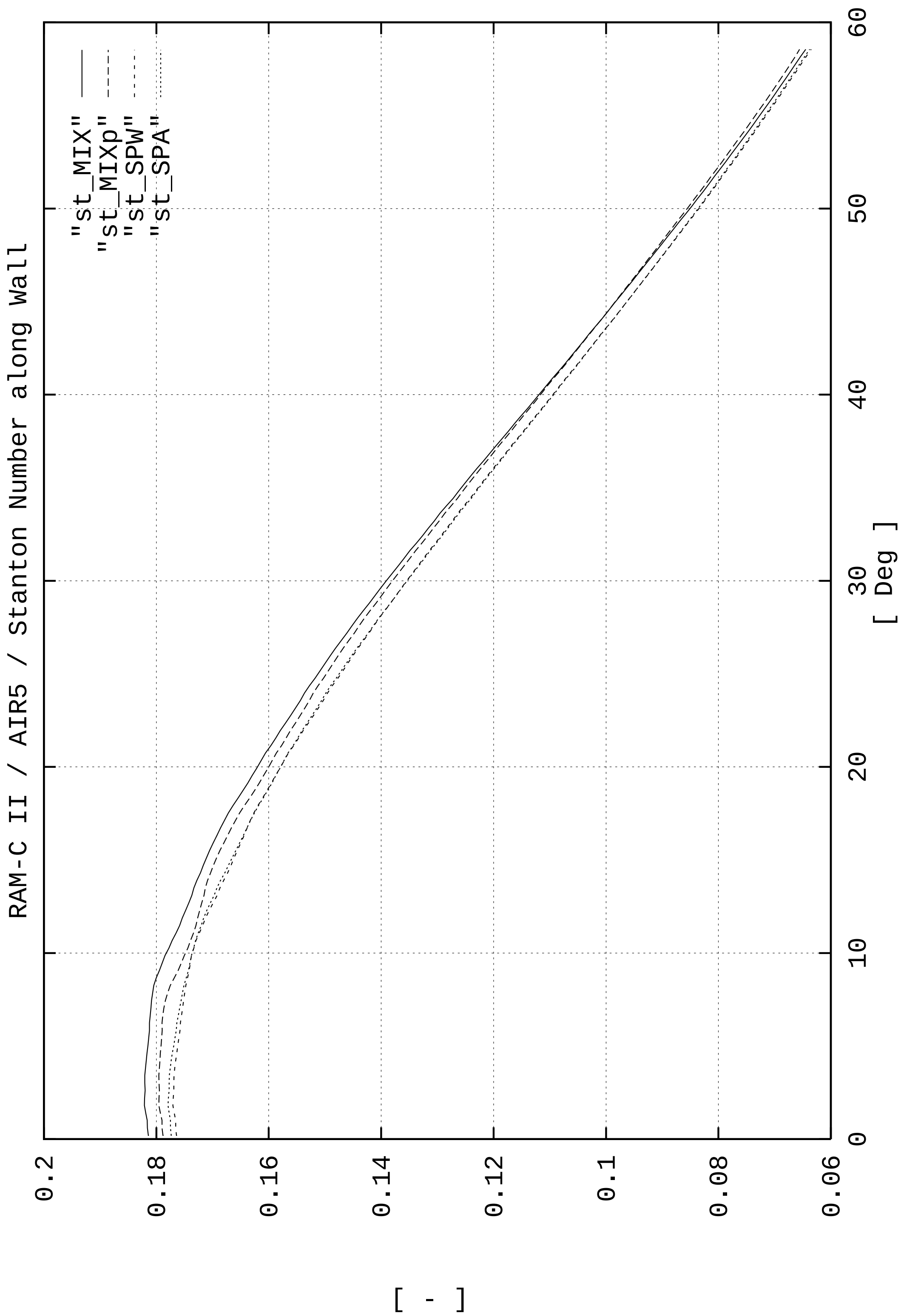

Abbildung 57:

Literatur

[1] Vincenti W.G., Kruger Ch.H., *"Introduction to Physical Gas Dynamics"*, Wiley, 1965

[2] Hirschfelder J.O., Curtiss Ch.F., Bird R.B., *"Molecular Theory of Gases and Liquids"*, Wiley, 1965

[3] Park C., *"Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics"*, Wiley, 1990

[4] Clarke J.F., McChesney M., *"Dynamics of Relaxing Gases"*, Butterworths, 1976

[5] Williams F.A., *"Combustion Theory"*, Addison–Wesley, 1985

[6] Moore W.J., Hummel D.O., *"Physikalische Chemie"*, de Gruyter, 1986

[7] Davidson N., *"Statistical Mechanics"*, McGraw–Hill, 1962

[8] Herzberg G., *"Spectra of Diatomic Moleculs"*, van Nortrand, 1979

[9] Deiwert G.S., Candler G.V., *"Reacting Flows"*, AGARD Report No.764, 1989

[10] Hill T.L., *"Introduction to Statistical Thermodynamics"*, Addison–Wesley, 1962

[11] Dahlquist G., Björck A., *"Numerical Methods"*, Prentice–Hall, 1974

[12] Anderson J.D., *"Hypersonic and High Temperature Gasdynamics"*, McGraw–Hill, 1989

[13] Park C., Yoon S., *"Calculation of Real Gas Effects on Blunt Body Trim Angles"*, AIAA Journal, April 1992, pp.999

[14] Eisberg R.H., *"Fundamentals of Modern Physics"*, Wiley, 1961

[15] Esser B., *"Die Zustandsgrößen im Stoßwellenkanal als Ergebnisse eines exakten Riemannlösers"*, Dissertation, Stoßwellenlabor, RWTH Aachen, 1991

[16] Park C., *"On the Convergence of Computation of Chemically Reacting Flows"*, AIAA-Paper 085-0247, 1985

[17] Gupta R.N., Yos J.M., Thompson R.A., Lee K.-P., *"A Review of Reaction Rates and Thermodynamic and Transport Properties for an 11-Species Air Model for Chemical and Thermal Nonequilibrium Calculations to 30000 K"*, NASA Reference Publication 1232, 1990

[18] Obermeier E., Schaber A., "*A Simple Formula for Multicomponent Gaseous Diffusion Coefficients Derived from Mean Free Path Theory*", Int. J. Heat Mass Transfer, 20, 1977, pp. 1301-1306

[19] Chapman S., Cowling T., "*Mathematical Theory of Nonuniform Gases*", Cambridge University Press, 1952

[20] Ferzinger J.D., Kaper H.G., "*Mathematical Theory of Transport Processes in Gases*", North–Holland, 1972

[21] Candler C.V., MacCormack R.W., "*The Computation of Hypersonic Ionized Flows in Chemical and Thermal Nonequilibrium*", AIAA-Paper 88 0511, 1988

[22] Milikan R.C., White D.R., "*Systematics of Vibrational Relaxation*", J. of Chem. Phys., Vol. 39, No. 12, Dec. 1963, pp. 3209-3213

[23] Wang-Chang C.J., Uhlenbeck G.E., de Boer J., "*The Heat Conductivity and Viscosity of Polyatomic Gases*", Studies in Statistical Mechanics, (J. de Boer and G.E. Uhlenbeck (Eds.)), Vol. II, North–Holland, 1964

[24] Enskog D., "*Kinetische Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen*", Dissertation Uppsala (Schweden), Ahnquist und Wiksell, 1917

[25] Hirschfelder J.O., "*Generalization of the Eucken Correction for Mixtures of Polyatomic Gases*", Paper presented at the Conference on Thermodynamics and Transport Properties of Fluids (Session 3, Paper 5), July 1957

[26] Dorrance W.H., "*Viscous Hypersonic Flows*", McGraw–Hill, 1962

[27] Mason E.A., "*Transport in Neutral Gases*", Kinetic Processes in Gases and Plasmas (Hochstim A.R.(Ed.)), Academic Press, 1969

[28] Klomfaß A., *Unveröffentlichte Arbeitspapiere*

[29] Klomfaß A., "*Integration der Thermodynamischen und Transporteigenschaften von Gasgemischen in Navier–Stokes–Codes*", Diplomarbeit, Lehrstul für Dynamik der Flugkörper, RWTH Aachen, 1991

[30] Müller S., "*Erweiterung von ENO–Verfahren auf zwei Raumdimensionen und Anwendung auf hypersonische Staupunktprobleme*" , Dissertation, RWTH Aachen 1993, Verlag Shaker, Aachen

[31] Müller S., Dickopp Ch., Ballmann J., Jeltsch R., "*Computation of Viscous Hypersonic Nonequilibrium Blunt Body Flow*", ZFW Bd.17, 1993

[32] Liu Y. , Vinokur M. , *“Nonequilibrium Flow Computations I. An Analysis of Numerical Formulations of Conservation Laws”*, J. Comp. Phys., Vol. 83, 1989, pp. 373 - 397

[33] Lee J.H. , *”Basic Gouverning Equations for the Flight Regimes of Aeroassisted Orbital Transfer Vehicles ”*, Thermal Design of Aeroassisted Orbital Transfer Vehicles, H.F. Nelson (Ed.), Progress in Aeronautics and Astronautics, Vol.96, 1985, pp. 3 - 53