



**Politecnico
di Torino**

POLITECNICO DI TORINO

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA AEROSPAZIALE

**Valutazione di un codice CFD per
flussi ipersonici in non equilibrio
chimico e termico**

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Relatore

Prof. D'Ambrosio Domenic

Candidato

Antonio Iannello

ANNO ACCADEMICO 2024/2025

Sommario

Lo studio e l'analisi del volo ipersonico rappresentano un campo di ricerca attivo da oltre mezzo secolo, coniugando tecnologie consolidate e ambiti sperimentali in continua evoluzione. Le indagini nel settore dell'ipersonica hanno consentito il raggiungimento di traguardi significativi sia in ambito civile – come lo sviluppo di capsule di rientro e di prototipi di velivoli ipersonici a propulsione – sia in ambito militare, con la progettazione di sistemi missilistici ipersonici. L'avanzamento di tali ricerche è stato reso possibile dall'implementazione delle tecniche di *Computational Fluid Dynamics* (CFD), oggi ampiamente diffuse e impiegate nei diversi settori dell'ingegneria.

Il presente lavoro di tesi si propone di valutare le prestazioni e la competitività di un codice CFD sviluppato presso il Politecnico di Torino per l'analisi di flussi ipersonici, scritto in linguaggio Fortran. Per una più approfondita comprensione dei risultati ottenuti, il lavoro si apre con una trattazione teorica sugli aspetti fisici e termochimici caratteristici dei flussi ipersonici, con particolare attenzione alle condizioni di non equilibrio. Successivamente, viene fornita una panoramica sui modelli e le metodologie implementate nel codice CFD oggetto di studio.

Indice

| | |
|--|-----------|
| Sommario | IV |
| Elenco delle figure | VI |
| Elenco delle tabelle | VIII |
| Introduzione | 1 |
| 1 Fondamenti del flusso ipersonico | 3 |
| 1.1 Aerodinamica Ipersonica Inviscida | 9 |
| 1.1.1 Comportamento del flusso a valle di un urto | 11 |
| 1.1.2 Flussi supersonici assialsimmetrici 2D | 13 |
| 1.1.3 Il problema del <i>blunt body</i> in regime ipersonico | 13 |
| 1.1.4 Equazioni di Eulero per flussi inviscidi | 14 |
| 1.1.5 Principio di indipendenza del numero di Mach di Oswatitsch | 15 |
| 1.2 Aerodinamica ipersonica viscosa | 17 |
| 1.2.1 Equazioni di governo | 17 |
| 1.2.2 Condizioni al contorno | 17 |
| 1.2.3 Strato limite comprimibile | 20 |
| 1.2.4 Interazioni viscoso ipersoniche: interazione di pressione | 22 |
| 1.2.5 Interazioni viscoso ipersoniche: interazione urto-strato limite | 24 |
| 1.3 Effetti delle alte temperature | 27 |
| 1.3.1 Miscele chimicamente reattive di gas termicamente perfetti | 28 |
| 1.3.2 Proprietà termodinamiche di una singola specie chimica | 30 |
| 1.3.3 Composizione di equilibrio di gas chimicamente reattivi | 39 |
| 1.3.4 Calore di reazione | 44 |
| 1.3.5 Proprietà termodinamiche di un gas chimicamente reattivo in equilibrio | 44 |
| 1.3.6 Non-equilibrio | 48 |
| 1.3.7 Non-equilibrio vibrazionale | 49 |
| 1.3.8 Non-equilibrio chimico | 51 |
| 1.3.9 Equazioni di governo per flussi inviscidi in equilibrio ad alta temperatura | 56 |
| 1.3.10 Equazioni di governo per flussi inviscidi in non-equilibrio ad alta temperatura | 56 |
| 1.3.11 Flusso congelato | 58 |
| 1.3.12 Flussi viscosi ad alta temperatura | 58 |
| 1.3.13 Reazioni a parete | 61 |
| 2 Modelli CFD | 63 |
| 2.1 Metodi <i>upwind</i> | 63 |
| 2.2 Il problema di Riemann per le equazioni di Eulero | 64 |
| 2.2.1 Soluzione esatta del problema di Riemann | 65 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 2.3 | Metodo <i>Splitting</i> per le differenze di flusso - FDS | 67 |
| 2.4 | Risolutori di Riemann approssimati | 68 |
| 2.4.1 | Metodi FDS approssimati di tipo Osher | 68 |
| 2.5 | Metodi ad alta risoluzione | 69 |
| 2.5.1 | Oscillazioni | 71 |
| 2.6 | Metodi TVD e di variazione totale | 72 |
| 2.6.1 | Limitatori di pendenza | 73 |
| 2.7 | Metodi per la simulazione numerica di flussi ipersonici | 76 |
| 2.7.1 | Estensione a campi di flusso assialsimmetrici 2D | 79 |
| 2.7.2 | Valutazione dei flussi convettivi per flussi 2D utilizzando schemi Flux-Difference Splitting (FDS) | 81 |
| 3 | Codice NSA | 83 |
| 3.1 | Procedura di Installazione delle Librerie CGNS | 83 |
| 3.2 | Aggiornamento del Codice NSA | 84 |
| 3.3 | Struttura di NSA | 86 |
| 3.3.1 | Calcolo dei flussi convettivi | 86 |
| 3.3.2 | Calcolo dei flussi diffusivi | 92 |
| 3.3.3 | Implementazione dell'equazione di governo | 94 |
| 3.3.4 | Calcolo dei termini di sorgente | 95 |
| 3.3.5 | Condizioni al contorno | 96 |
| 3.4 | Simulazioni | 102 |
| | Conclusioni | 104 |
| | Bibliografia | 104 |

Elenco delle figure

| | | |
|------|---|----|
| 1 | Lancio della <i>Vostok 1</i> [23] | 1 |
| 2 | Capsula di rientro Apollo [4] | 2 |
| 3 | Space Shuttle [4] | 2 |
| 1.1 | Fenomeni fisici caratteristici del regime ipersonico [1] | 4 |
| 1.2 | Profilo della temperatura in uno strato limite ipersonico [1] | 5 |
| 1.3 | Onde d'urto attaccate e staccate | 9 |
| 1.4 | Forma dell'onda d'urto di veicoli <i>RV</i> e <i>CAV</i> | 10 |
| 1.5 | Interazione urto/urto/strato limite | 11 |
| 1.6 | Schema di una presa d'aria a tre rampe per motore ramjet. | 11 |
| 1.7 | Relazioni geometriche e diagramma δ , β e M | 11 |
| 1.8 | Comportamento del campo di flusso in funzione dell'angolo di rampa | 12 |
| 1.9 | Andamento dell'angolo d'urto β in funzione di M_∞ , M_2 , δ | 12 |
| 1.10 | Diagramma $\delta - \beta - M$ Urto forte e Urto debole | 12 |
| 1.11 | Linee di corrente per urto forte | 12 |
| 1.12 | Angolo d'urto di una rampa e di un cono a confronto | 13 |
| 1.13 | Coefficiente di resistenza C_D per una sfera e un cilindro conico [1] | 15 |
| 1.14 | Flussi termici a parete | 19 |
| 1.15 | Esempio di piano trasformato | 21 |
| 1.16 | Schema geometrico nell'intorno del punto di stagnazione | 21 |
| 1.17 | Schema descrittivo dell'interazione di pressione | 22 |
| 1.18 | Interazione di pressione forte e debole | 23 |
| 1.19 | Interazione di tipo rampa | 25 |
| 1.20 | Punto triplo dell'interazione di tipo rampa | 26 |
| 1.21 | Interazione Edney di tipo III | 26 |
| 1.22 | Interazione Edney di tipo IV | 26 |
| 1.23 | Schema della partizione del modello energetico | 30 |
| 1.24 | Livelli energetici di diversi modi di energia molecolare | 32 |
| 1.25 | Confronto tra energie vibrazionali e temperature in caso di equilibrio e non equilibrio | 50 |
| 1.26 | Pareti catalitiche e non-catalitiche | 61 |
| 2.1 | Schema delle regioni del piano suddivise dalle onde acustiche | 64 |
| 2.2 | Configurazioni d'onda | 65 |
| 2.3 | Applicazione della soluzione di Riemann al metodo Godunov | 66 |
| 2.4 | Espansione transonica | 66 |
| 2.5 | Soluzione esatta del problema di Riemann | 69 |
| 2.6 | Soluzione approssimata del problema di Riemann tramite Osher | 69 |
| 2.7 | Risolutore Osher per il problema di Riemann | 69 |
| 2.8 | Pendenza assegnata alla cella N secondo vari metodi | 71 |
| 2.9 | Ricostruzione lineare a tratti | 71 |
| 2.10 | Limitatori <i>minmod</i> e <i>superbee</i> | 74 |
| 2.11 | Diagramma $\theta - \phi$ | 75 |
| 2.12 | Diagramma di Sweby: regione ammissibile per i metodi <i>TVD</i> di secondo ordine. | 76 |
| 2.13 | Schema del dominio per l'analisi CFD - caso inviscido | 77 |
| 2.14 | Esempio discretizzazione di un dominio di calcolo 2D | 78 |
| 2.15 | Cella isolata per analisi CFD 2D | 80 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.16 | Sezione sul piano di una cella per analisi CFD 2D | 80 |
| 2.17 | Forze agenti su una cella - caso 2D assialsimmetrico | 80 |
| 2.18 | Schemi FDS | 81 |
| 3.1 | Schema di flusso della procedura di aggiornamento del codice <i>NSA</i> . | 85 |
| 3.2 | Celle regolari | 86 |
| 3.3 | Celle non regolari | 86 |
| 3.4 | Cambiamento del sistema di riferimento da cartesiano a locale | 87 |
| 3.5 | Problema di Riemann | 89 |
| 3.6 | Casistiche della soluzione del Problema di Riemann: go to 20-10 | 91 |
| 3.7 | Casistiche della soluzione del Problema di Riemann | 92 |
| 3.8 | Schema cella ausiliaria | 93 |
| 3.9 | Assegnazione delle variabili alla superficie al contorno | 96 |
| 3.10 | Problema delle condizioni al contorno per ingresso subsonico | 97 |
| 3.11 | Simmetria al centro-cella | 99 |
| 3.12 | Simmetria a una superficie di una cella | 99 |

Elenco delle tabelle

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Temperature vibrazionali caratteristiche | 38 |
| 1.2 | Temperature di dissociazione caratteristiche | 38 |
| 1.3 | Reazioni chimiche per un modello di aria | 42 |
| 1.4 | Numero di elementi contenuti in ciascuna specie chimica | 43 |
| 1.5 | Reazioni chimiche elementari e coefficienti stechiometrici per modello d'aria a 5 specie | 55 |

Introduzione

L'inizio dell'era del volo ipersonico può essere fatto risalire al *24 febbraio 1949*, quando dalla base di lancio di *White Sands* negli Stati Uniti venne effettuato il primo tentativo significativo di impiegare un razzo multistadio al fine di raggiungere velocità e altitudini superiori rispetto a quelle precedentemente conseguite. Il primo stadio utilizzato era un *V-2* di origine tedesca, il quale raggiunse un'altitudine di 160 km e una velocità di 1565 m/s. Successivamente, venne attivato il secondo stadio, un razzo di forma sottile e aerodinamicamente ottimizzato denominato *WAC Corporal*, che proseguì l'accelerazione fino a raggiungere la quota record, per l'epoca, di 393 km.

Ciò che tuttavia si rivelò di particolare rilevanza e segnò il vero inizio dell'era del volo ipersonico fu la fase di rientro in atmosfera del secondo stadio. Durante tale fase, il *WAC Corporal* raggiunse la velocità di 5000 mph (2235 m/s), superando per la prima volta Mach 5 e diventando così il primo oggetto costruito dall'uomo a raggiungere il regime ipersonico, ossia una velocità pari ad almeno cinque volte quella del suono. Sfortunatamente, a causa delle estreme condizioni aerotermiche affrontate, il veicolo subì una distruzione pressoché totale durante il rientro, rendendo impossibile un'analisi diretta della sua condizione post-volo.

Il successivo passo fondamentale nella storia del volo ipersonico riguardò il primo essere umano ad attraversare tale regime. Il *12 aprile 1961*, dal cosmodromo di *Baikonur* in Unione Sovietica, il cosmonauta *Yuri Gagarin* divenne il primo uomo a oltrepassare la Linea di Kármán (~ 100 km) e a viaggiare nello spazio. Durante il rientro sulla Terra, la capsula *Vostok I* attraversò l'atmosfera terrestre a velocità superiori a Mach 25, rendendo *Gagarin* il primo uomo a sperimentare il volo ipersonico.



Figura 1: Lancio della *Vostok 1* [23]

L'inizio della corsa allo spazio e la conseguente evoluzione delle tecnologie aerospaziali permisero a nuovi soggetti di sperimentare il regime ipersonico. Il *5 maggio 1961*, l'astronauta americano *Alan B. Shepard*, a bordo della capsula *Freedom 7*, effettuò un volo suborbitale, rientrando in atmosfera a velocità superiori a Mach 5. Successivamente, il *23 giugno 1961*, il maggiore dell'*Air Force Robert White* pilotò l'aereo sperimentale X-15, raggiungendo per la prima volta Mach 5.3 in volo propulso. Questo primato venne ulteriormente migliorato il *9 novembre 1961*, quando White portò l'X-15 a Mach 6.

Con l'avvento delle missioni spaziali, il volo ipersonico iniziò a consolidarsi come un campo di ricerca autonomo. Alcuni dei più importanti sviluppi tecnologici includono:

- Le **capsule di rientro Apollo** (1966 – 1975), che raggiunsero velocità di rientro di circa 11 km/s, dimostrando la possibilità di resistere a carichi aerotermici estremi.
- Lo **Space Shuttle** (1981 – 2011), il cui programma, attraverso 135 missioni, migliorò la comprensione dell'aerotermodinamica ipersonica e introdusse l'impiego di sistemi di protezione termica riutilizzabili.
- I **missili intercettori moderni**, capaci di raggiungere velocità comprese tra 2 e 5 km/s, migliorando significativamente le capacità di guida e navigazione.
- Il **Falcon 9** di *SpaceX*, con separazione del primo stadio a circa 2 km/s e successivo recupero per la riutilizzazione, consentendo una drastica riduzione dei costi di lancio.



Figura 2: Capsula di rientro Apollo [4]



Figura 3: Space Shuttle [4]

Negli ultimi decenni, si è registrata un'intensa attività di ricerca e sviluppo sulle capacità ipersoniche, tra cui missili da crociera ipersonici, sistemi *boost-glide*, intercettori avanzati, veicoli riutilizzabili e proiettili balistici. Numerosi test e sviluppi hanno consolidato il progresso nel settore, tra cui il primo volo di uno scramjet a idrogeno con il veicolo russo *Kholod*, il test *HyShot* australiano a Mach 7.6 e le dimostrazioni di volo dei veicoli NASA X-43A e US Air Force X-51A. Il *26 maggio 2010*, il X-51A, dotato di un motore scramjet a idrocarburi, eseguì il suo primo volo operativo a velocità superiori a Mach 6.[22]

Alla luce degli sviluppi tecnologici, è probabile che il volo ipersonico continui a evolversi nei prossimi decenni, influenzando sia il settore della difesa che quello aerospaziale. La crescente enfasi sulla riutilizzabilità e sull'efficienza dei sistemi di propulsione rappresenta una delle sfide più rilevanti, con implicazioni che potrebbero rivoluzionare l'accesso allo spazio e le strategie militari future.

Capitolo 1

Fondamenti del flusso ipersonico

La presente trattazione teorica ripercorre i principali concetti esposti nel celebre testo di aerodinamica ipersonica di John D. Anderson, *Hypersonic and High Temperature Gas Dynamics* [1].

Un flusso ipersonico è caratterizzato da una velocità significativamente superiore a quella del suono, ovvero con un numero di Mach molto maggiore di uno ($Mach \gg 1$). Tuttavia, non esiste una soglia di velocità netta oltre la quale un flusso supersonico possa essere classificato inequivocabilmente come ipersonico. L'aggettivo "ipersonico" viene utilizzato per descrivere un flusso supersonico in cui si manifestano specifici fenomeni fisici distintivi, non osservabili a velocità inferiori.

Tali fenomeni costituiscono l'oggetto di analisi del codice CFD esaminato nel presente elaborato. Data la natura sfumata della definizione di "flusso ipersonico", non è possibile identificare un valore univoco del numero di Mach che segni la transizione dal regime supersonico a quello ipersonico. Tuttavia, in generale, si considera un flusso ipersonico quando il numero di Mach del *free-stream* supera un intervallo compreso tra 5 e 7.

I principali fenomeni fisici precedentemente menzionati, illustrati in Figura 1.1, sono stati analizzati in modo dettagliato e classificati da Anderson nel suo autorevole testo *Hypersonic and High Temperature Gas Dynamics* [1]. In particolare:

- **Strati d'urto sottili:** Una peculiarità fondamentale dei flussi ipersonici è la ridotta distanza tra l'onda d'urto e la superficie del corpo, che determina la formazione di uno strato d'urto sottile. Questa configurazione può generare specifiche complessità fisiche, come l'interazione tra l'onda d'urto e lo strato limite viscoso, che risulta particolarmente rilevante a bassi numeri di Reynolds, dove lo strato limite è più spesso e tende a fondersi con lo strato d'urto. Tuttavia, per numeri di Reynolds elevati, lo strato d'urto può essere considerato essenzialmente inviscido e il suo ridotto spessore consente di adottare un approccio analitico semplificato, noto come *teoria dello strato d'urto sottile*. Nel caso limite, un'onda d'urto molto sottile si avvicina alla modellizzazione fluidodinamica proposta da Isaac Newton nel 1687. Tale teoria newtoniana, di formulazione semplice e diretta, è frequentemente impiegata nell'aerodinamica ipersonica per stime approssimate delle caratteristiche di flusso.
- **Interazione di vorticità:** Questo fenomeno si manifesta attraverso l'interazione tra lo strato di entropia, caratterizzato da un'elevata vorticità, e lo strato limite. In particolare, la presenza dello strato di entropia introduce significative complessità analitiche nell'appli-

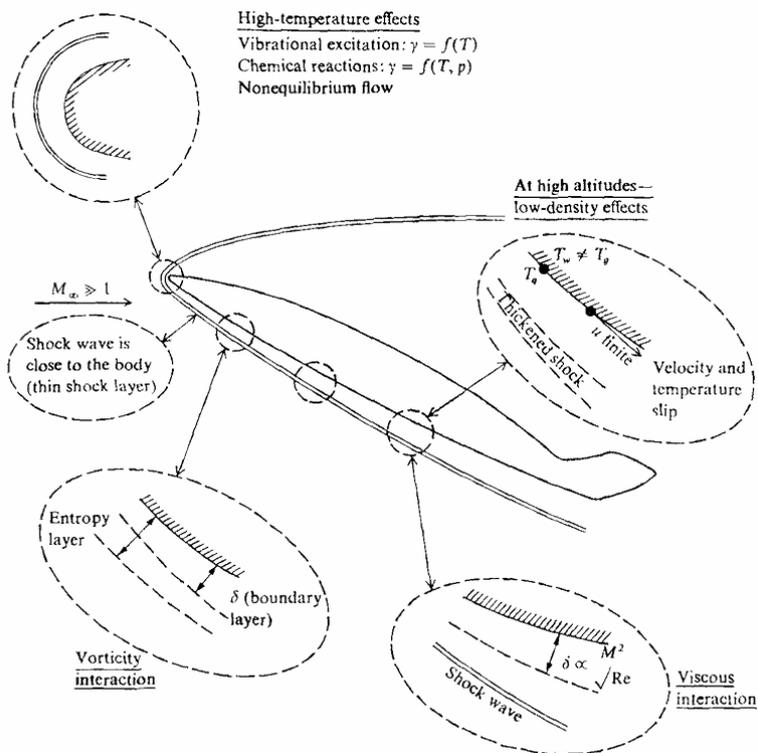


Figura 1.1: Fenomeni fisici caratteristici del regime ipersonico [1]

cazione dei modelli standard per il calcolo dello strato limite lungo la superficie del corpo, poiché risulta non banale determinare le condizioni al contorno appropriate da imporre al bordo esterno dello strato limite.

Si ricordi che l'entropia del flusso subisce un incremento attraverso l'onda d'urto, con un aumento tanto più marcato quanto maggiore è l'intensità dell'onda d'urto stessa. Una linea di corrente che attraversa la porzione più intensa e quasi normale dell'onda d'urto in prossimità dell'asse centrale del flusso sperimenterà un incremento di entropia superiore rispetto a una linea di corrente che attraversa una porzione più debole dell'onda d'urto, situata lontano dall'asse centrale. Questo fenomeno determina la formazione di forti gradienti di entropia nella regione del naso del corpo e la conseguente generazione di uno strato di entropia, il quale si propaga a valle, avvolgendo la superficie del corpo per una distanza significativa.

Lo strato limite che si sviluppa lungo la superficie evolve all'interno di questa regione di elevata entropia e risente direttamente della sua influenza, influenzando in modo significativo la dinamica del flusso ipersonico in prossimità della superficie del corpo.

- **Interazione viscosa:** Un flusso ipersonico, caratterizzato da elevate velocità, possiede una quantità significativa di energia cinetica. Quando tale flusso subisce un rallentamento a causa degli effetti viscosi all'interno dello strato limite, parte dell'energia cinetica dissipata viene convertita in energia interna del gas, in un processo noto come dissipazione viscosa. Di conseguenza, all'interno dello strato limite si verifica un incremento della temperatura. Un tipico profilo di temperatura attraverso lo strato limite è illustrato in Figura 1.2. Le caratteristiche degli strati limite ipersonici sono fortemente influenzate da tali aumenti di temperatura. Ad esempio, poiché il coefficiente di viscosità dipende dalla temperatura, il suo incremento determina un aumento dello spessore dello strato limite. Inoltre, considerando

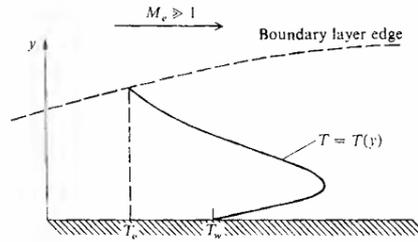


Figura 1.2: Profilo della temperatura in uno strato limite ipersonico [1]

che la pressione p rimane pressoché costante nella direzione normale allo strato limite, un aumento della temperatura T comporta una diminuzione della densità ρ , secondo l'equazione di stato dei gas perfetti $\rho = p/RT$, dove R rappresenta la costante specifica del gas. Per consentire il mantenimento del flusso di massa attraverso lo strato limite a densità ridotta, lo spessore dello strato limite deve necessariamente aumentare. Questi due effetti si combinano, determinando una crescita più rapida dello strato limite nei flussi ipersonici rispetto a quelli a velocità inferiori.

In particolare, lo spessore dello strato limite laminare su una piastra piana segue la relazione:

$$\delta \propto \frac{M_\infty^2}{\sqrt{Re_x}}$$

dove M_∞ rappresenta il numero di Mach del *free-stream*, mentre Re_x indica il numero di Reynolds locale.

Dalla relazione sopra riportata, si osserva chiaramente che, essendo δ proporzionale al quadrato di M_∞ , lo spessore dello strato limite può assumere valori considerevoli alle alte velocità caratteristiche dei regimi ipersonici.

Uno strato limite, significativamente più spesso, nei flussi ipersonici può generare un rilevante effetto di spostamento sul flusso inviscido esterno, determinando una percezione alterata della forma effettiva del corpo aerodinamico, che appare più spessa di quanto sia realmente. L'aumento dello spessore dello strato limite determina una modifica sostanziale del campo di moto inviscido esterno, il quale, a sua volta, influisce sulla crescita dello strato limite stesso. Questa interazione tra lo strato limite e il flusso esterno inviscido è chiamata interazione viscosa.

Le interazioni viscosse possono avere un impatto significativo sulla distribuzione della pressione superficiale, influenzando parametri aerodinamici fondamentali quali portanza, resistenza e stabilità dei veicoli ipersonici. Inoltre, l'attrito superficiale e il trasferimento di calore risultano amplificati dalla presenza dell'interazione viscosa.

In condizioni estreme, lo strato limite su un veicolo ipersonico può diventare talmente spesso da fondersi con l'onda d'urto, dando origine a una configurazione nota come strato d'urto fuso. In tali circostanze, l'onda d'urto non può più essere considerata inviscida, e lo strato d'urto deve essere trattato come una regione interamente governata dagli effetti viscosi. Di conseguenza, le tradizionali metodologie di analisi dello strato limite risultano inapplicabili e devono essere sostituite da approcci più complessi.

- **Effetti delle alte temperature:** La dissipazione viscosa estrema che si verifica all'interno degli strati limite ipersonici può determinare un incremento significativo della temperatura, raggiungendo valori tali da eccitare l'energia vibrazionale interna delle molecole e da

innescare fenomeni di dissociazione o, in condizioni ancora più estreme, di ionizzazione del gas.

Nel caso in cui la superficie di un veicolo ipersonico sia protetta da uno scudo termico ablativo, i prodotti dell'ablazione si diffondono all'interno dello strato limite, generando complesse reazioni chimiche.

Per entrambi questi motivi, la superficie di un veicolo ipersonico può essere interessata da uno strato limite chimicamente reattivo¹.

Negli studi introduttivi di termodinamica e fluidodinamica comprimibile, si assume generalmente che il gas sia caratterizzato da calori specifici costanti, e di conseguenza che il rapporto di calori specifici $\gamma = c_p/c_v$ rimanga costante. Questo approccio porta a modelli ideali per la determinazione della pressione, densità, temperatura e delle variazioni del numero di Mach in un flusso. Tuttavia, quando la temperatura del gas raggiunge valori elevati, il suo comportamento si discosta dall'approssimazione di gas ideale, presentando effetti di non idealità. In particolare:

- L'energia vibrazionale delle molecole viene eccitata, determinando una dipendenza dei calori specifici c_p e c_v dalla temperatura. Di conseguenza, anche il rapporto $\gamma = c_p/c_v$ diventa una funzione della temperatura. Per l'aria, questo effetto diventa significativo a partire da temperature dell'ordine di 800 K.
- Con l'ulteriore aumento della temperatura, possono avvenire reazioni chimiche. Per un gas chimicamente reattivo in equilibrio, i valori di c_p e c_v risultano funzione sia della temperatura che della pressione, ossia $\gamma = f(T, p)$. Per l'aria alla pressione di 1 atm, la dissociazione dell'ossigeno molecolare ($O_2 \rightarrow 2O$) inizia a circa 2000 K e risulta pressoché completa a 4000 K. A tali temperature, inoltre, ha inizio anche la dissociazione dell'azoto molecolare ($N_2 \rightarrow 2N$), che diviene completa a circa 9000 K. Al di sopra di questa soglia, si verifica la ionizzazione del gas, con la formazione di ioni ($N \rightarrow N^+ + e^-$, e $O \rightarrow O^+ + e^-$), dando origine a un plasma parzialmente ionizzato.

Tutti questi fenomeni sono noti come effetti ad alta temperatura.

Se l'eccitazione vibrazionale e le reazioni chimiche avvengono con una rapidità tale da risultare istantanee rispetto al tempo di attraversamento di un elemento fluido lungo il campo di moto, il flusso risulta in equilibrio vibrazionale e chimico. Al contrario, qualora tali processi siano caratterizzati da tempi di rilassamento comparabili o superiori al tempo di transito del fluido, il flusso si trova in non equilibrio, condizione che introduce notevoli complessità nell'analisi del problema.

I flussi ad alta temperatura e chimicamente reattivi possono influenzare parametri aerodinamici fondamentali, quali la portanza, la resistenza e i momenti aerodinamici di un veicolo ipersonico. Tuttavia, l'aspetto di maggiore rilevanza nell'analisi di tali flussi è l'elevato trasferimento di calore verso la superficie del corpo. Il riscaldamento aerodinamico rappresenta infatti un fattore dominante nella progettazione di qualsiasi sistema ipersonico, comprendendo veicoli di volo, motori *ramjet* destinati alla loro propulsione e gallerie del vento ipersoniche per la sperimentazione aerodinamica. Il trasferimento di calore derivante dal riscaldamento aerodinamico può manifestarsi secondo due meccanismi:

- **Riscaldamento convettivo:** Il calore è trasferito per convezione dallo strato limite ad alta temperatura alla superficie del veicolo, che risulta relativamente più fredda.

¹È bene precisare che lo strato limite non rappresenta l'unica regione del campo di moto in cui si sviluppano temperature elevate su un veicolo ipersonico.

- **Riscaldamento radiativo:** Se la temperatura nello strato d’urto raggiunge valori sufficientemente elevati, l’emissione termica radiativa del gas stesso diventa significativa, generando un flusso di calore per irraggiamento verso la superficie del corpo.

Un’ulteriore conseguenza della presenza di flussi ad alta temperatura nei veicoli ipersonici è il fenomeno del *blackout* delle comunicazioni, che si verifica in particolari condizioni di quota e velocità durante il rientro atmosferico. Questo effetto impedisce la trasmissione di onde radio tra il veicolo e le stazioni di terra, rendendo temporaneamente impossibili le comunicazioni. Il fenomeno è attribuibile alla presenza di un flusso ionizzato nella regione circostante il veicolo, che genera elettroni liberi in grado di assorbire le radiazioni elettromagnetiche nella banda delle radiofrequenze. Per questa ragione, una corretta previsione della densità elettronica nel campo di moto risulta cruciale per la caratterizzazione e la mitigazione del problema.

Gli effetti delle alte temperature costituiscono un aspetto dominante dell’aerodinamica ipersonica, influenzando profondamente la progettazione e l’analisi dei veicoli operanti in tali condizioni.

- **Effetti dei flussi a bassa densità:** La maggior parte dei problemi aerodinamici può essere adeguatamente trattato assumendo l’aria come mezzo continuo. A riprova di ciò, nella trattazione fin qui svolta si è assunto che il flusso possa essere descritto come un *continuum*. In condizioni standard al livello del mare, il libero cammino medio dell’aria² è dell’ordine di $\lambda \approx 10^{-7} m$, valore estremamente ridotto. Questo implica che, a tale altitudine, il gas possa essere considerato un mezzo continuo.

Si consideri ora un’altitudine superiore ai 100 km, dove la densità dell’aria risulta significativamente inferiore, determinando un incremento del libero cammino medio rispetto ai valori al livello del mare. A tale quota, infatti, si ha $\lambda \approx 10^{-1} m$. In queste condizioni, non è più possibile trattare l’aria come un *continuum*, bensì come un sistema costituito da particelle di materia spazialmente separate. In tali circostanze, i modelli aerodinamici convenzionali basati sull’assunzione di un *continuum* perdono progressivamente di validità, rendendo necessaria un’analisi fondata sui principi della teoria cinetica dei gas. Questo regime aerodinamico è noto come flusso a bassa densità.

Alcune applicazioni ipersoniche, in particolare quelle relative al volo ad alta quota, sono caratterizzate da flussi a bassa densità. Ad esempio, il flusso in prossimità del muso dello *Space Shuttle* o dello scudo termico di una capsula di rientro atmosferico non può essere descritto accuratamente mediante le sole assunzioni del *continuum* per altitudini superiori ai 100 km. In generale, all’aumentare dell’altitudine e, conseguentemente, alla diminuzione della densità dell’aria e all’incremento di λ , l’assunzione di flusso continuo diventa progressivamente meno adeguata. A un certo punto, le condizioni convenzionali di *no-slip* del flusso viscoso cessano di essere valide. In particolare, nelle condizioni di bassa densità, la velocità del flusso sulla superficie, che usualmente si assume nulla per effetto dell’attrito, assume un valore finito. Questo fenomeno è noto come *velocity slip condition*. Analogamente, la temperatura del gas sulla superficie, che si assume uguale alla temperatura superficiale del materiale, risulta differente, dando origine alla *temperature slip condition*.

Nella fase iniziale in cui si manifestano gli effetti di scivolamento, le equazioni che governano il flusso rimangono le equazioni del flusso continuo, integrate dalle condizioni al contorno di scivolamento della velocità e della temperatura. Tuttavia, con l’ulteriore aumento

²Il cammino libero medio è la distanza media percorsa da una particella (ad esempio un atomo, una molecola o un fotone) fra due urti successivi.

dell'altitudine, si raggiunge un punto oltre il quale anche le equazioni del flusso continuo perdono validità, richiedendo l'applicazione di metodi basati sulla teoria cinetica per una descrizione accurata del comportamento aerodinamico. In condizioni di densità estremamente ridotta, il numero di molecole che impattano la superficie per unità di tempo diviene esiguo. Una volta riflesse dalla superficie, tali molecole non interagiscono con le molecole incidenti, configurando un regime noto come flusso molecolare libero (*free molecule flow*).

Il parametro di similitudine che governa i differenti regimi di flusso è il numero di Knudsen, definito come: $Kn = \lambda/L$, dove L rappresenta una dimensione caratteristica del corpo. Il regime in cui risultano valide le equazioni di Navier-Stokes del *continuum* è descritto dalla condizione $Kn < 0.2$, mentre gli effetti di scivolamento iniziano a manifestarsi per $Kn > 0.03$. Il *free molecular regime* diviene significativo attorno a $Kn = 1$, estendendosi fino al limite in cui il numero di Knudsen tende a infinito. Di conseguenza, il regime di transizione è compreso nell'intervallo $0.03 < Kn < 1$.

Il numero di Knudsen costituisce pertanto un criterio di riferimento per valutare l'importanza degli effetti di bassa densità in un dato problema aerodinamico. Se Kn assume valori molto bassi, il flusso può essere considerato continuo, mentre per valori elevati ci si trova in regime di *free molecular flow*. Un veicolo ipersonico in fase di rientro atmosferico attraverserà progressivamente l'intero spettro degli effetti di bassa densità, fino a raggiungere un'altitudine alla quale il regime del *continuum* prevale completamente.

Poiché il numero di Knudsen è definito come $Kn = \lambda/L$, l'altitudine alla quale il flusso può essere considerato continuo dipende dalla lunghezza caratteristica L . Di conseguenza, veicoli di dimensioni maggiori sperimenteranno il regime del *continuum* a quote più elevate rispetto a veicoli di dimensioni inferiori. Inoltre, considerando la lunghezza caratteristica come la distanza di percorrenza x dal muso o dal bordo d'attacco del veicolo, si ottiene $Kn = \lambda/x$, che tende a infinito quando $x = 0$. Pertanto, per qualsiasi veicolo e a qualsiasi altitudine, il flusso in prossimità del bordo d'attacco è governato da effetti di bassa densità. Nella maggior parte delle applicazioni aerodinamiche, questa regione del bordo d'attacco è molto piccola e solitamente trascurabile. Tuttavia, nel caso di veicoli ipersonici operanti ad alta quota, un'analisi dettagliata del flusso nella zona del bordo d'attacco mediante modelli a bassa densità può risultare necessaria.

Considerare gli effetti di bassa densità come parte integrante della definizione di aerodinamica ipersonica potrebbe risultare un'estensione eccessiva di tale concetto. L'aerodinamica ipersonica è definita come il regime in cui determinati fenomeni di flusso assumono progressiva rilevanza con l'aumentare del numero di Mach. Gli effetti di bassa densità non sono intrinsecamente correlati all'incremento del numero di Mach. Tuttavia, essi sono di notevole importanza poiché alcuni veicoli ipersonici, a causa della loro elevata velocità, attraversano le regioni superiori dell'atmosfera, sperimentando tali effetti in misura più o meno significativa.

1.1 Aerodinamica Iperonica Inviscida

Il numero di Reynolds per unità di lunghezza di un veicolo ipersonico è sufficientemente elevato in una porzione estesa della traiettoria di volo, rendendo possibile l'analisi del flusso suddividendolo in due regioni distinte: una inviscida e una viscosa. In aerodinamica, questa separazione è giustificata quando il numero di Reynolds è sufficientemente alto, permettendo di trattare le due componenti del flusso separatamente.

Tuttavia, l'approssimazione del flusso inviscido non è sufficiente per determinare completamente le caratteristiche aerodinamiche di un veicolo ipersonico. Essa, però, consente di ottenere una buona stima della distribuzione di pressione lungo la superficie del corpo, almeno quando non ci sono effetti viscosi in grado di alterare in modo significativo il flusso inviscido esterno.

Onde d'urto

Le onde d'urto sono essenzialmente un fenomeno viscoso, ma, dato che il loro spessore è molto piccolo, possono essere intese come una discontinuità di flusso all'interno di un campo di flusso inviscido.

A velocità supersoniche, a seconda della configurazione del veicolo, è possibile avere un campo di flusso subsonico o supersonico, o entrambi dietro l'onda d'urto.

In un *blunt body*, si ha sempre un *bow shock* staccato con una bolla subsonica dietro di esso e una successiva espansione del flusso a velocità supersonica. Lontano dal veicolo, l'urto svanisce e la sua inclinazione rispetto alla direzione del flusso libero si avvicina asintoticamente all'angolo di Mach: $\mu_\infty = \arcsin(1/M_\infty)$

In un cono con naso non smussato, la configurazione dell'urto dipende dall'angolo di apertura. Se quest'ultimo è sufficientemente piccolo, l'onda d'urto è attaccata al corpo (angolo di apertura subcritico). Se, al contrario, è sufficientemente grande (angolo di apertura supercritico), l'urto è staccato, con una tasca subsonica e una successiva espansione a flusso supersonico, che è dettata dalla geometria del corpo dietro il cono.

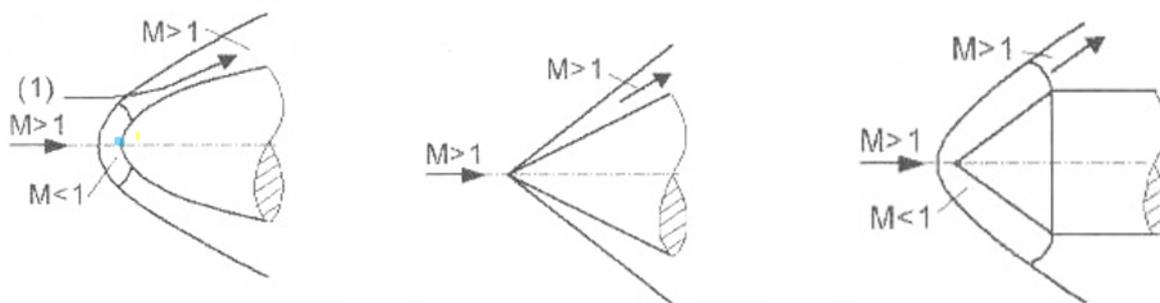


Figura 1.3: Onde d'urto attaccate e staccate

Le forme dei *bow shock* sui veicoli ipersonici dipendono dalla loro geometria. In particolare, è possibile osservare una differenza significativa tra la configurazione dell'onda d'urto generata da un veicolo da rientro (*RV*) e quella associata a un veicolo *cruise-and-acceleration* (*CAV*)

I veicoli di tipo *RV* hanno una forma smussata e volano a grandi angoli di attacco. Di conseguenza, si forma una regione subsonica estesa sul lato del veicolo esposto al vento.

D'altro canto, i veicoli di tipo *CAV* sono caratterizzati da una geometria più affusolata e operano a piccoli angoli di attacco. Pertanto, la regione subsonica che si sviluppa di fronte al muso smussato è di dimensioni ridotte.

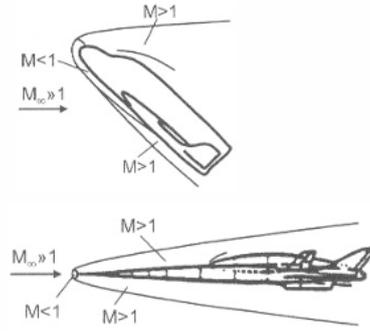


Figura 1.4: Forma dell'onda d'urto di veicoli *RV* e *CAV*

L'aumento dell'entropia, e di conseguenza la perdita di pressione totale a valle di un'onda d'urto, dipendono dalla forma del *bow shock*. La diminuzione della pressione totale comporta un incremento della resistenza d'onda, che si somma alle altre componenti della resistenza aerodinamica, quali la resistenza da attrito a parete, la resistenza di forma dovuta alla pressione indotta dalla viscosità e la resistenza indotta.

L'aumento dell'entropia è particolarmente marcato quando l'onda d'urto è normale al *free-stream* e si riduce progressivamente con il diminuire della sua inclinazione rispetto alla direzione del flusso.

In linea generale, maggiore è la porzione del *bow shock* caratterizzata da elevata inclinazione, maggiore sarà la resistenza d'onda generata. Questo principio spiega perché i veicoli di tipo *RV*, concepiti essenzialmente come sistemi frenanti che richiedono un'elevata resistenza aerodinamica, presentano forme smussate e operano a grandi angoli di attacco. Al contrario, i veicoli di tipo *CAV*, per i quali è fondamentale minimizzare la resistenza totale, sono caratterizzati da una geometria sottile e volano a incidenze ridotte.

Le forme delle onde d'urto rivestono un ruolo di particolare interesse in quanto possono generare interazioni urto/urto/strato limite e urto/urto/strato limite. Tali interazioni solitamente portano a carichi termici e meccanici criticamente grandi sulla superficie del veicolo.

Un classico esempio di interazione urto/urto/strato limite è la forte interazione tra l'onda d'urto di prua del veicolo e un'onda d'urto presente nella seconda sezione a delta dell'ala di un veicolo ipersonico. Tale problematica è comune sia ai veicoli di tipo *RV* che *CAV*, i quali richiedono una seconda configurazione a delta dell'ala per motivi di controllo a bassa velocità subsonica e angoli di attacco elevati.

Un'ulteriore configurazione tipica in cui si verificano interazioni urto/urto/strato limite è correlata alle prese d'aria dei sistemi di propulsione ipersonici *air-breathing*. Dato che nella camera di combustione il numero di Mach deve essere molto più piccolo del numero di Mach del flusso libero (circa 0,4 – 0,6 per i *ramjet* e circa 2 – 3 per gli *scramjet*), il flusso indisturbato a monte deve essere precompressa.

Questo compito viene realizzato utilizzando onde d'urto oblique, poiché le onde d'urto normali produrrebbero perdite di pressione totali troppo grandi. Nella Figura 1.6, si osserva che i tre urti obliqui convergono sul bordo anteriore del condotto di ingresso, che è smussato per resistere ai carichi meccanici e termici. L'interazione tra le onde d'urto generate sulle rampe e l'onda d'urto situata di fronte al bordo del condotto di ingresso risulta particolarmente critica, in quanto può dar luogo a un carico termico eccezionalmente elevato sulla superficie del bordo stesso.

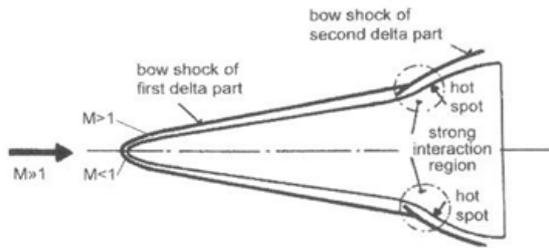


Figura 1.5: Interazione urto/urto/strato limite

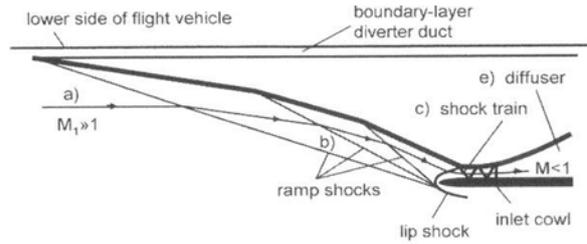


Figura 1.6: Schema di una presa d'aria a tre rampe per motore ramjet.

1.1.1 Comportamento del flusso a valle di un urto

È bene, ora, analizzare come si comporta un flusso ipersonico a valle di un'onda d'urto. In particolare, nel caso di numeri di Mach molto elevati, le onde d'urto presentano comportamenti caratteristici:

- **Urto retto:** i rapporti di densità, velocità, numero di Mach e coefficiente di pressione a valle rimangono finiti. Al contrario, pressione, temperatura e salto entropico tendono all'infinito. La variazione di pressione totale tende a zero, mentre il coefficiente di pressione nel punto di stagnazione può rimanere finito assumendo una compressione isoentropica.
- **Urto obliquo:** le relazioni sono simili a quelle dell'urto retto, se si considera il numero di Mach normale. Tuttavia, si osservano differenze nei valori a valle e nel coefficiente di pressione in stagnazione, che risulta maggiore rispetto al caso di urto retto.

L'angolo di rampa δ , l'angolo dell'urto β e il numero di Mach a monte sono legati tra loro da una relazione non banale. Per questo motivo si utilizza comunemente il diagramma δ - β - M per visualizzare graficamente tale legame.

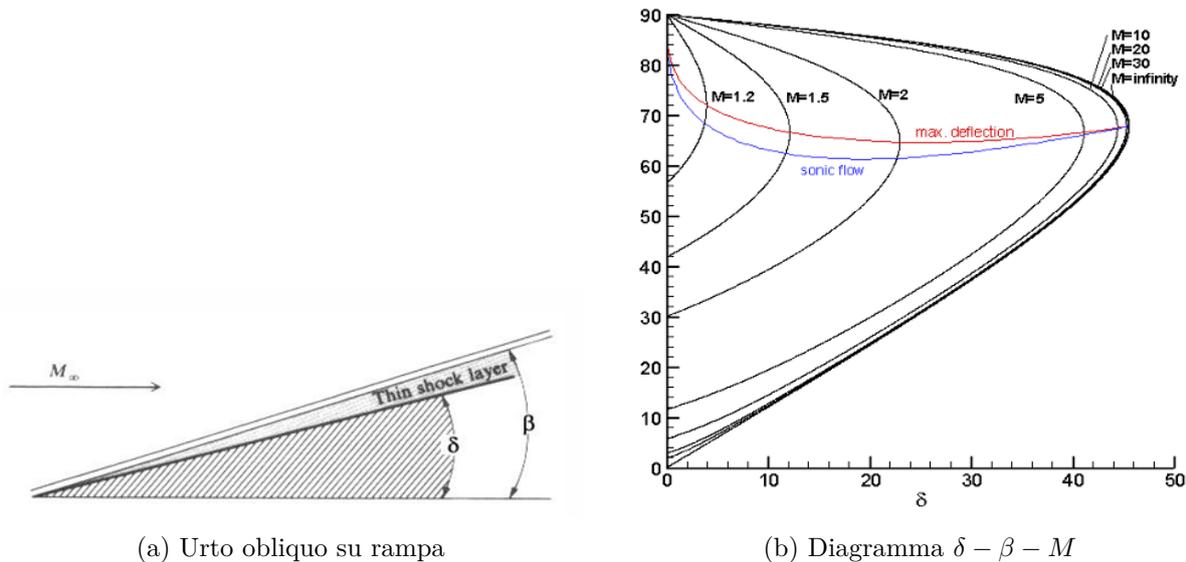


Figura 1.7: Relazioni geometriche e diagramma δ , β e M

A seconda del valore dell'angolo di rampa δ , il flusso a valle può essere:

- **supersonico e attaccato**, se $\delta < \delta^*$
- **subsonico ma attaccato**, se $\delta^* < \delta < \delta_{max}$
- **con urto staccato**, se $\delta > \delta_{max}$

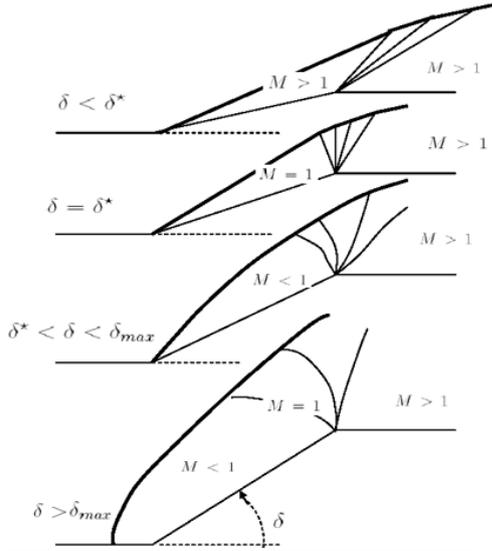


Figura 1.8: Comportamento del campo di flusso in funzione dell'angolo di rampa

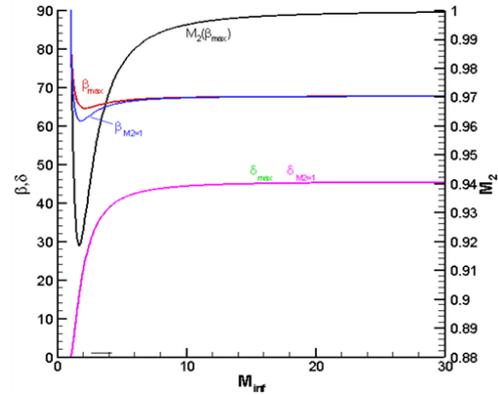


Figura 1.9: Andamento dell'angolo d'urto β in funzione di M_∞ , M_2 , δ

A valle dell'urto obliquo, il numero di Mach normale è sempre subsonico, ma quello complessivo può essere ancora supersonico o meno, a seconda dell'angolo β . In particolare, è possibile definire i seguenti valori limite in funzione degli angoli β e δ :

- Angolo massimo d'urto: $\beta_{max} \rightarrow 67.79^\circ$
- Angolo per flusso post-urto sonico: $\beta_{(M_2=1)} \rightarrow 67.79^\circ$
- Angolo massimo di rampa per onda d'urto attaccata: $\delta_{max} \rightarrow 45.58^\circ$

Il diagramma δ - β - M (Figura 1.7b) mostra anche un ramo superiore, detto **urto forte**, che rappresenta una soluzione fisicamente possibile ma meno probabile. In genere, la natura privilegia l'**urto debole**, che garantisce l'attacco dell'onda d'urto.

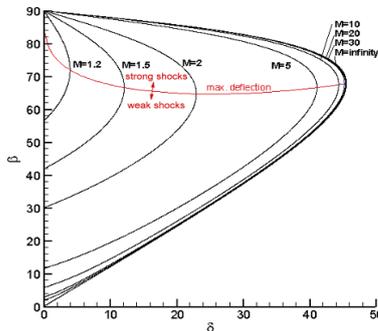


Figura 1.10: Diagramma $\delta - \beta - M$ | Urto forte e Urto debole

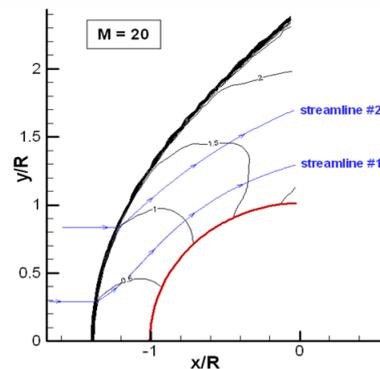


Figura 1.11: Linee di corrente per urto forte

Gli urti forti si verificano tipicamente in presenza di onde d'urto staccate, come nel caso di urti curvi davanti a bolle subsoniche. La Figura 1.11 mostra un esempio numerico per flusso a Mach 20 attorno a un cilindro, con linee di corrente rappresentative di diverse condizioni a valle dell'urto.

1.1.2 Flussi supersonici assialsimmetrici 2D

Il campo di flusso su un cono si distingue da quello che investe una rampa per la sua natura tridimensionale. A parità di Mach di *free-stream*, una rampa bidimensionale e un cono circolare con lo stesso semi-angolo (δ) generano angoli d'urto differenti (β). In particolare, nel caso bidimensionale, l'angolo di shock risulta maggiore. Ciò è dovuto al fatto che, nella configurazione assialsimmetrica, la terza dimensione fornisce spazio supplementare al gas, quindi è sufficiente un angolo d'urto minore per garantire la stessa portata di massa.

Il flusso a valle di un'onda d'urto attaccata a una rampa è uniforme e parallelo alla superficie della rampa. Invece, per un cono con angolo di attacco nullo, il flusso a valle dell'urto attaccato subisce inizialmente una deflessione secondo le equazioni degli urti obliqui. Successivamente, le *streamlines* tendono asintoticamente a disporsi nella direzione della superficie conica, corrispondente al semi-angolo del cono s . Inoltre, tutte le grandezze del flusso rimangono costanti su ciascuna superficie conica concentrica compresa tra l'onda d'urto e la superficie del corpo.

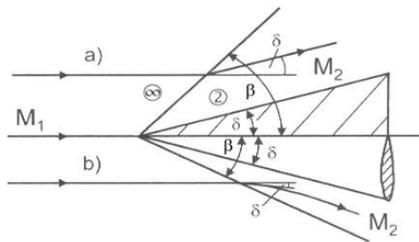


Figura 1.12: Angolo d'urto di una rampa e di un cono a confronto

Anche nel caso di flusso supersonico che lambisce un cono il numero di Mach M_2 può essere subsonico o supersonico, in funzione di (M_∞, δ) .

1.1.3 Il problema del *blunt body* in regime ipersonico

Il *blunt body* è un corpo con raggio di curvatura ampio e riveste un ruolo di particolare importanza nell'aerodinamica ipersonica, in quanto tutti i veicoli che operano in questo regime presentano un muso smussato al fine di ridurre il riscaldamento aerodinamico. Una comprensione approfondita del campo di flusso nella regione del muso smussato è essenziale per una previsione accurata della distribuzione del trasferimento di calore, nonché per la caratterizzazione della struttura dello strato di entropia generato in tale regione. Inoltre, le proprietà dello strato d'urto associato al *blunt-body*, così come la geometria dell'onda d'urto nella regione del muso, possono influenzare significativamente le condizioni del flusso lungo la superficie del corpo, anche molto a valle del muso.

Lo studio del flusso inviscido attorno a un *blunt-body* è cruciale per la previsione della distribuzione della pressione superficiale, della forma dell'onda d'urto, della struttura dello strato di entropia e per il calcolo delle condizioni al contorno dello strato limite. Tuttavia, la risoluzione analitica del problema del *blunt body* si è rivelata particolarmente complessa.

La prima soluzione numerica di rilevanza pratica fu presentata da Moretti e Abbett nel 1966. In passato, durante gli anni '50 e i primi anni '60, il flusso ipersonico attorno a un *blunt body* costituiva una dei principali ambiti di ricerca nell'ambito della fluidodinamica computazionale. La difficoltà nella risoluzione del problema del *blunt body* in regime supersonico risiede nella natura delle equazioni di governo del flusso.

Ipotizzando un *blunt body* investito da un flusso supersonico uniforme, si osserva la presenza di una regione subsonica a valle delle porzioni normali o quasi normali dell'onda d'urto, mentre il flusso rimane supersonico dietro le porzioni più oblique dell'onda d'urto. Ne consegue che lo strato d'urto del *blunt body* è caratterizzato da un campo di moto misto subsonico-supersonico, in cui le due regioni sono separate da una linea sonica. Tale flusso è governato dalle equazioni di Eulero stazionarie, che sono matematicamente ellittiche nella regione subsonica e iperboliche nelle regioni supersoniche. Questa caratteristica rende i metodi numerici concepiti per la risoluzione delle porzioni di flusso subsonico inadeguati per le regioni supersoniche e viceversa.

Un progresso significativo nella risoluzione di questo problema si verificò con il lavoro di Moretti e Abbett [14], i quali introdussero un metodo numerico basato sull'integrazione alle differenze finite con approccio *time-marching* (o *time-dependent*) delle equazioni di Eulero non stazionarie. Il loro metodo consiste nell'assegnare condizioni iniziali arbitrarie e calcolare iterativamente il campo di flusso stazionario come limite asintotico a tempi grandi. Un aspetto fondamentale di questa tecnica risiede nel fatto che le equazioni di Eulero non stazionarie sono iperboliche rispetto al tempo, indipendentemente dal fatto che il flusso sia localmente subsonico o supersonico. Di conseguenza, un metodo *time-marching* che parte da una soluzione iniziale assegnata arbitrariamente risulta ben posto in tutte le regioni del campo di flusso.

Oggi, i metodi *time-marching* costituiscono lo standard per la risoluzione accurata dei campi di flusso attorno a *blunt body*, e il loro utilizzo nelle simulazioni numeriche di problemi aerodinamici in regime ipersonico è ampiamente consolidato e considerato una prassi comune.

1.1.4 Equazioni di Eulero per flussi inviscidi

Le equazioni che governano un flusso inviscido sono le equazioni di Eulero.

$$\rho_t + (\rho u)_x + (\rho v)_y + (\rho w)_z = 0$$

Bilancio di massa

$$\begin{cases} (\rho u)_t + (p + \rho u^2)_x + (\rho uv)_y + (\rho uw)_z = 0 \\ (\rho v)_t + (\rho vu)_x + (p + \rho v^2)_y + (\rho vw)_z = 0 \\ (\rho w)_t + (\rho wu)_x + (\rho wv)_y + (p + \rho w^2)_z = 0 \end{cases}$$

Bilancio di quantità di moto

Le tre componenti, una per ciascuna equazione, sono espresse in forma conservativa. A completamento, si riporta di seguito una forma alternativa dell'equazione di bilancio della quantità di moto, scritta in notazione vettoriale e nota come equazione di Crocco [3].

$$\mathbf{v}_t + \nabla h^o - \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{v}) - T \nabla S = 0 \quad (1.1)$$

Il bilancio dell'energia è descritto da un'unica equazione; tuttavia, di seguito vengono presentate diverse formulazioni alternative, ciascuna delle quali può risultare utile in particolari contesti applicativi.

$$E_t + [u(E + p)]_x + [v(E + p)]_y + [w(E + p)]_z = 0$$

$$S_t + uS_x + vS_y + wS_z = 0$$

$$\left(\frac{p}{\rho^\gamma}\right)_t + u\left(\frac{p}{\rho^\gamma}\right)_x + v\left(\frac{p}{\rho^\gamma}\right)_y + w\left(\frac{p}{\rho^\gamma}\right)_z = 0$$

Bilancio dell'energia

$$h_t^o + uh_x^o + vh_y^o + wh_z^o = \frac{p_t}{\rho}$$

dove E rappresenta l'energia totale per unità di volume³ e h^o l'entalpia totale per unità di massa⁴.

Condizioni al contorno

Le condizioni al contorno a parete sono:

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = 0 \rightarrow un_x + vn_y + wn_z = 0$$

Mentre lontano dalla parete abbiamo delle condizioni di *free-stream*. Nel caso in cui si consideri un flusso supersonico, le condizioni di *free-stream* sono sostituite dalle condizioni post-urto fornite dalle formule Rankine-Hugoniot per gli urti obliqui.

1.1.5 Principio di indipendenza del numero di Mach di Oswatitsch

In Figura 1.13 è possibile osservare come, per elevati numeri di Mach e definita la geometria del corpo, alcuni coefficienti di forza tendono ad essere indipendenti dal numero di Mach. Questo principio è valido anche per la forma dell'onda d'urto, il pattern delle *streamlines*, le linee soniche, le linee di Mach nella regione supersonica del flusso, il coefficiente di pressione e, in generale, tutti i coefficienti di forza e momento.

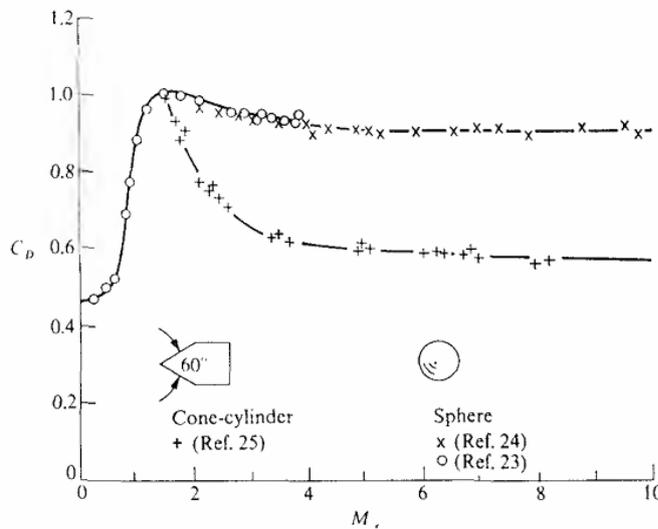


Figura 1.13: Coefficiente di resistenza C_D per una sfera e un cilindro conico [1]

È necessario definire in che modo cambia il numero di Mach di *free-stream*, quando si impone la condizione $M_\infty \rightarrow \infty$. Se cambia in modo tale che ρ_∞ e V_∞ sono fissi e $a_\infty \rightarrow \infty$, allora il flusso a valle dell'urto dipende solo da ρ_∞ e V_∞ , ed è indipendente dalla pressione di *free-stream*, dall'entalpia, dalla temperatura e dalla velocità del suono.

Fisicamente, ciò può essere interpretato affermando che, quando $a_\infty \rightarrow \infty$, il campo di flusso si "congela" in un campo di flusso limite. In linguaggio matematico, il principio di indipendenza del numero di Mach afferma che, fissati ρ_∞ e V_∞ , la soluzione all'interno di un determinato dominio finito si avvicina uniformemente a una soluzione limite nel limite di $M_\infty \rightarrow \infty$.

³ $E = \rho c_v T + \frac{1}{2} \rho (u^2 + v^2 + w^2)$

⁴ $h^o = c_p T + \frac{1}{2} (u^2 + v^2 + w^2)$

Il principio di indipendenza dal numero di Mach può essere dimostrato adimensionalizzando le equazioni di Eulero rispetto a grandezze di riferimento legate al flusso indisturbato, come densità, velocità e lunghezza caratteristiche. In questo modo, le equazioni di governo e le condizioni al contorno conservano la loro forma, pur riferendosi a variabili adimensionali.

Nel caso di un *blunt body* investito da un flusso ipersonico, imponendo il limite di Mach tendente all'infinito, è possibile osservare che le principali variabili fluidodinamiche a valle dell'urto raggiungono valori limite. Di conseguenza, il campo di moto assume una configurazione asintotica indipendente dal numero di Mach: la forma dell'onda d'urto, il pattern delle *streamlines*, le linee soniche, le linee di Mach nella regione supersonica del flusso, il coefficiente di pressione e, in generale, tutti i coefficienti di forza e momento restano invariati.

Questa indipendenza è valida non solo per uno specifico sistema di riferimento, ma anche adottando normalizzazioni diverse, ad esempio mantenendo costanti i parametri termodinamici e utilizzando la velocità del suono per l'adimensionalizzazione. In questo caso, pur restando invariati i profili delle variabili, i loro valori scalano con il numero di Mach, secondo leggi proporzionali a M_∞ o M_∞^2 .

1.2 Aerodinamica ipersonica viscosa

Il riscaldamento aerodinamico e l'attrito di parete sono fenomeni molto importanti nella pratica dell'aerodinamica ipersonica.

L'analisi e la comprensione di questi aspetti si basano sullo studio degli effetti viscosi. In questo paragrafo vengono riportati solo i risultati dei flussi viscosi ipersonici "freddi", mentre la combinazione di questi con gli effetti ad alta temperatura, così frequenti nell'aerodinamica ipersonica, è trattata nel paragrafo successivo.

1.2.1 Equazioni di governo

I flussi viscosi sono descritti dalle equazioni di *Navier-Stokes*. In forma integrale e conservativa, tali equazioni si esprimono nel modo seguente:

$$\begin{aligned}
 \int_{\mathcal{V}} \mathbf{W}_t dV + \int_S \mathbf{F}_I \cdot \mathbf{n} dS + \int_S \mathbf{F}_V \cdot \mathbf{n} dS &= 0 \\
 \mathbf{W} &= \{\rho, \rho \mathbf{v}, E\}^T \\
 \mathbf{F}_I &= \{\rho \mathbf{v}, p \bar{\mathbf{I}} + \rho \mathbf{v} \mathbf{v}, (E + p) \mathbf{v}\}^T \\
 \mathbf{F}_V &= \{0, -\bar{\boldsymbol{\tau}}, -\bar{\boldsymbol{\tau}} \cdot \mathbf{v} - k \nabla T\}^T
 \end{aligned} \tag{1.2}$$

dove il generico elemento del tensore degli sforzi viscosi τ_{ij} è così definito⁵:

$$\tau_{ij} = \mu \left[\left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{v}) \delta_{ij} \right]$$

È possibile scrivere per esteso, lungo le tre coordinate di un sistema di riferimento cartesiano, le equazioni di governo appena presentate. In particolare, dalle Eqs.1.2, si ottiene:

$$\begin{aligned}
 \int_{\mathcal{V}} \rho_t dV + \int_S \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS &= 0 \\
 \int_{\mathcal{V}} (\rho u)_t dV + \int_S (pn_x + \rho u \mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dS - \int_S \boldsymbol{\tau}_x \cdot \mathbf{n} dS &= 0 \\
 \int_{\mathcal{V}} (\rho v)_t dV + \int_S (pn_y + \rho v \mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dS - \int_S \boldsymbol{\tau}_y \cdot \mathbf{n} dS &= 0 \\
 \int_{\mathcal{V}} (\rho w)_t dV + \int_S (pn_z + \rho w \mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dS - \int_S \boldsymbol{\tau}_z \cdot \mathbf{n} dS &= 0 \\
 (E)_t dV + \int_S [(E + p) \mathbf{v} \cdot \mathbf{n}] dS - \int_S (\boldsymbol{\tau}_x \cdot \mathbf{v} n_x + \boldsymbol{\tau}_y \cdot \mathbf{v} n_y + \boldsymbol{\tau}_z \cdot \mathbf{v} n_z + k \nabla T \cdot \mathbf{n}) dS &= 0
 \end{aligned}$$

1.2.2 Condizioni al contorno

Condizioni al contorno a parete per la velocità

La condizione al contorno classica a parete è $\mathbf{v} = 0$, ovvero il flusso aderisce alla parete. Tale condizione al contorno è valida nella maggior parte dei casi nei flussi ipersonici.

Un'eccezione si verifica nel caso di flussi a bassa densità, quando il numero di Knudsen è sufficientemente grande da innescare fenomeni di *velocity slip condition*. Allora la componente di velocità parallela alla parete potrebbe essere diversa da zero.

⁵È stata applicata l'ipotesi di Stokes $\lambda = \frac{2}{3}\mu$

Condizioni al contorno a parete per la temperatura

Nei flussi viscosi comprimibili, la presenza dell'equazione di bilancio dell'energia richiede l'introduzione di un'ulteriore condizione al contorno. Tale condizione al contorno è solitamente una condizione o sulla temperatura o sul flusso di calore della parete.

La condizione al contorno sulla temperatura della parete prevede che la temperatura della parete sia data, ovvero $T_w = \text{cost.}$ o, nel caso in cui la temperatura vari lungo la superficie del corpo, $T_w = T(s)$, dove s è una coordinata lungo la parete. L'uso di tale condizione al contorno è giustificata nei casi in cui la temperatura della parete sia nota e tenuta a un valore costante, come accade, ad esempio, durante esperimenti condotti in gallerie del vento ipersoniche.

La condizione al contorno sul flusso di calore a parete prevede che esso sia noto:

$$q_w = -k_w \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_w \quad \text{noto}$$

Una situazione limite si verifica nel caso in cui la parete sia isolata termicamente:

$$q_w = -k_w \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_w = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_w = 0$$

Questa condizione è chiamata condizione di parete adiabatica. In generale, il flusso di calore alla parete non è noto e il calcolo fluidodinamico deve essere accoppiato a un calcolo del trasferimento di calore all'interno del corpo solido investito dal flusso ipersonico. In questo caso, la condizione al contorno all'interfaccia tra fluido e solido è:

$$(q_w)_{\text{fluid}} = (q_w)_{\text{solid}} \quad \Rightarrow \quad (k_w)_{\text{fluid}} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_w \right]_{\text{fluid}} = (k_w)_{\text{solid}} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_w \right]_{\text{solid}}$$

Si noti che negli ultimi due casi la temperatura della parete non è nota ma è un *output* del problema. In caso di flussi a bassa densità, esiste anche una condizione di *slip* sulla temperatura.

Raffreddamento per irraggiamento

In precedenza, si è accennato il fatto che le pareti dei veicoli ipersonici potrebbero essere riscaldate dalle radiazioni emesse dal gas ad alta temperatura nello strato d'urto. Tuttavia, per il rientro sulla Terra, tale meccanismo può essere trascurato a velocità inferiori a 8 km/s e ad altitudini inferiori a circa 100 km .

D'altro canto, il raffreddamento per irraggiamento è il meccanismo di raffreddamento di base per i veicoli ipersonici che volano a velocità inferiori a 8 km/s (sulla Terra). È un meccanismo molto efficace, in grado di ridurre la temperatura della parete di un veicolo di rientro a tal punto che i materiali del moderno sistema di protezione termica (TPS⁶) possono tollerare tale riscaldamento senza raffreddamento aggiuntivo.

Un modo semplice ma efficace per studiare l'effetto del raffreddamento per irraggiamento sulle pareti si basa sull'ipotesi di trasferimento di calore localmente unidimensionale. La conseguenza di tale ipotesi è che le variazioni di temperatura sulla parete in direzioni tangenziali alla superficie vengono trascurate. Come mostrato in Figura 1.14, il bilancio termico locale sulla parete del veicolo è dato da:

$$q_w = q_{gw} + q_{rad}$$

⁶Thermal Protection System

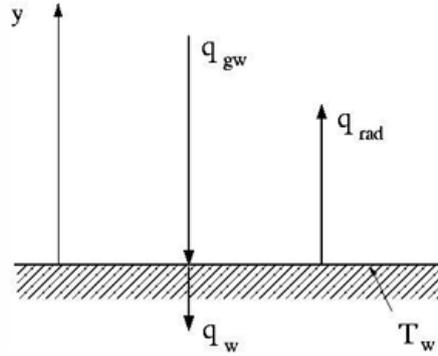


Figura 1.14: Flussi termici a parete

Si effettua una distinzione tra il flusso di calore netto a parete q_w e q_{gw} che rappresenta il flusso di calore a parete del gas vicino alla parete. Dato che la parete viene raffreddata per irraggiamento, il flusso di calore netto alla parete sarà ottenuto sommando il calore per irraggiamento e il flusso di calore del gas alla parete⁷.

Il calore irradiato dalla parete allo spazio esterno, considerato come un corpo nero a temperatura molto bassa, può essere stimato utilizzando la seguente equazione:

$$q_{rad} = \epsilon \sigma T_w^4$$

dove ϵ rappresenta il coefficiente di emissività ($0 \leq \epsilon \leq 1$) e σ è la costante di Stefan-Boltzmann⁸. Pertanto, è possibile distinguere cinque casi:

- **Temperatura di parete fissata, senza raffreddamento per irraggiamento:** $q_w = q_{gw}$. La temperatura di parete è data, il flusso di calore di parete è un output.
- **Parete adiabatica:** $q_{gw} = q_w = 0$, $q_{rad} = 0$. Il flusso di calore a parete è fissato pari a zero. La temperatura della parete è la **temperatura adiabatica di parete** (o di recupero), T_{aw} , ed è un output.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_w = 0$$

- **Parete adiabatica radiativa:** $q_w = 0 \Rightarrow q_{gw} = -q_{rad}$. Il flusso di calore della parete è fissato pari a zero. La temperatura della parete è la temperatura adiabatica radiativa, T_{ra} , ed è un output.

$$k_w \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right) - \epsilon \sigma T_w^4 = 0$$

- **Temperatura di parete fissata, con raffreddamento per irraggiamento:** $q_w = q_{gw} + q_{rad}$. La temperatura di parete è fissata, il flusso di calore della parete è un output.
- **Flusso di calore a parete fissato:** q_w è fissato⁹. La temperatura di parete è data dall'equilibrio di tutti e tre i flussi di calore.

$$-k_w \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right) + \epsilon \sigma T_w^4 - q_w = 0$$

⁷Il flusso di calore del gas alla parete è dato dalla legge di *Fourier*

⁸ $\sigma = 5.670400 \times 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$

⁹ q_w è positivo quando va dalla parete al flusso (direzione y positiva del grafico in Figura 1.14)

1.2.3 Strato limite comprimibile

Il concetto di strato limite, proposto da Ludwig Prandtl nel 1904, ha rivoluzionato la dinamica dei fluidi. L'idea di base è che, per numeri di Reynolds molto grandi, esiste una regione molto sottile in cui gli effetti viscosi non sono più trascurabili. In questa regione, chiamata "strato limite", la velocità del flusso deve cambiare da zero alla parete a un valore finito che corrisponde al valore della velocità del flusso non viscoso all'esterno dello strato limite.

All'interno dell'ipotesi di strato limite, lo spessore dello strato limite, δ , deve essere molto piccolo rispetto alle dimensioni complessive del corpo considerato, L :

$$\delta \ll L$$

Le equazioni dello strato limite sono una forma ridotta delle equazioni di Navier-Stokes complete per flussi stazionari. Tale forma ridotta si ottiene tramite un'analisi dimensionale delle equazioni di Navier-Stokes complete stazionarie e risulta essere una valida approssimazione all'interno dello strato limite.

A differenza delle equazioni dello strato limite per flussi incomprimibili, la densità e tutte le proprietà di trasporto non sono costanti e l'equazione dell'energia fa parte dell'insieme delle equazioni di governo.

Per scrivere le equazioni dello strato limite per il flusso comprimibile, è necessario ricavare le equazioni di Navier-Stokes stazionarie in forma adimensionale.

Un risultato particolarmente rilevante derivante dall'adimensionalizzazione delle equazioni di Navier-Stokes consiste nel fatto che, salvo il caso in cui il numero di Mach esterno assuma valori molto elevati, il comportamento dello strato limite comprimibile risulta analogo a quello previsto dalla teoria classica per flussi incomprimibili:

$$p_y = 0$$

Questo risultato è molto importante, poiché rende possibile utilizzare la distribuzione di pressione del flusso inviscido esterno all'interno dello strato limite:

$$p_x = (p_e)_x$$

In ogni caso, la condizione $p_y = 0$ non è necessariamente vera in caso di numeri di Mach molto grandi. In tali situazioni, tale condizione potrebbe non essere valida e la conseguenza sarebbe che la teoria dello strato limite non potrebbe essere applicata e quindi dovrebbero essere risolte le equazioni di Navier-Stokes complete.

Nell'analisi delle equazioni dello strato limite comprimibile, si rileva l'opportunità di investigare la possibilità di individuare soluzioni di tipo *Self-Similar*. Tali soluzioni sono caratterizzate dal fatto che, se espresse in un opportuno sistema di coordinate trasformato¹⁰, risultano indipendenti dalla posizione lungo il corpo, semplificando notevolmente l'analisi del problema.

¹⁰Un esempio rilevante di trasformazione utilizzata per ottenere soluzioni autosimilari è la trasformazione di Lees-Dorodnitsyn, ampiamente impiegata nell'analisi degli strati limite comprimibili.

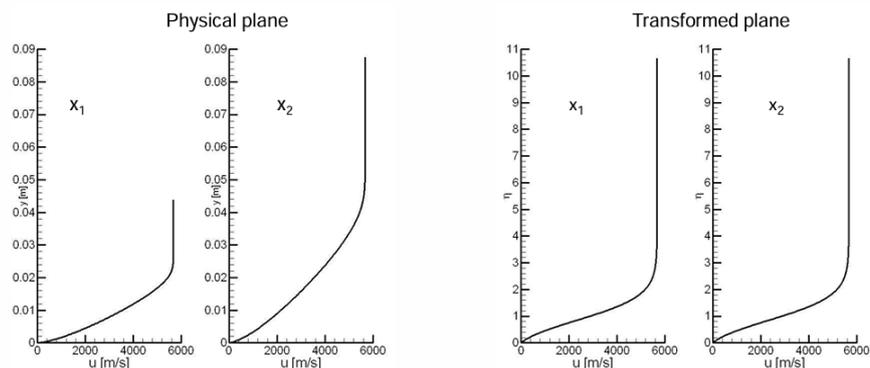


Figura 1.15: Esempio di piano trasformato

Equazioni dello strato limite comprimibile: punto di stagnazione

Un esempio importante di applicazione delle equazioni dello strato limite comprimibile è lo studio del comportamento del flusso nell'intorno del punto di stagnazione.

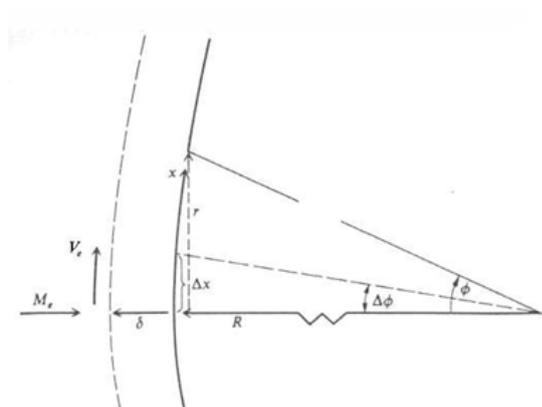


Figura 1.16: Schema geometrico nell'intorno del punto di stagnazione

- x rappresenta la distanza misurata lungo la superficie del corpo.
- V_e è la velocità lungo x sul bordo esterno dello strato limite.
- R è il raggio di curvatura del corpo nel punto di stagnazione.

Un risultato di notevole importanza, derivante dall'analisi delle soluzioni *self-similar* delle equazioni dello strato limite in prossimità del punto di stagnazione, è il seguente:

$$q_w \propto \frac{1}{\sqrt{R}}$$

ovvero, il flusso di calore nel punto di stagnazione è inversamente proporzionale alla radice quadrata del raggio del naso. Pertanto per ridurre il riscaldamento del punto di stagnazione è necessario aumentare il raggio del naso.

Strati limite ipersonici non simili

In tutti quei casi in cui non esiste una soluzione autosimilare, è necessario risolvere le equazioni complete dello strato limite comprimibile.

Una possibilità è quella di utilizzare un **metodo di similarità locale**. Si tratta di un metodo approssimato per strati limite non simili, basato sull'utilizzo dei valori locali del flusso inviscido esterno come condizioni al contorno per i calcoli dello strato limite.

Un'altra possibilità è quella di risolvere esattamente le equazioni complete dello strato limite utilizzando un **metodo alle differenze finite**.

Metodo della temperatura di riferimento

Il concetto di temperatura di riferimento è un metodo ingegneristico approssimato che consente di valutare il coefficiente di attrito a parete, il flusso di calore e gli spessori dello strato limite per flussi ipersonici sia laminari che turbolenti.

Questo metodo si basa sull'ipotesi che, in regime ipersonico, sia possibile utilizzare le relazioni per i flussi incomprimibili, a condizione che i parametri di flusso che governano lo strato limite, come il numero di Reynolds e il numero di Prandtl, vengano valutati a una specifica temperatura di riferimento, indicativa della temperatura all'interno dello strato limite. In un certo senso, le formule per flussi incomprimibili sono "corrette" per tenere conto degli effetti di comprimibilità.

Il metodo della temperatura di riferimento può essere utilizzato sia per flussi laminari che turbolenti.

1.2.4 Interazioni viscoso ipersoniche: interazione di pressione

Si consideri una lastra piana investita da un flusso ipersonico con angolo d'attacco nullo. Ipotizzando il caso ideale di flusso inviscido, è possibile dire immediatamente che il flusso in ingresso non sarà influenzato dalla presenza della lastra piana. Al contrario, se si considerano gli effetti viscosi, è noto che si genererà uno strato limite sulla lastra piana e che esso rappresenterà un ostacolo "virtuale" per il flusso in ingresso, con una forma "virtuale" descritta approssimativamente dallo spessore di spostamento, δ^* , dello strato limite.

Pertanto, il flusso in ingresso sarà influenzato dalla presenza della lastra piana a causa del fatto che la condizione al contorno di *no-slip* sulla superficie della lastra piana genera uno strato limite. Dato che il flusso in ingresso è ipersonico, la deflessione del flusso provocata dalla presenza dello strato limite avverrà tramite un'onda d'urto obliqua. A sua volta, la presenza dell'onda d'urto modificherà le proprietà del flusso all'esterno dello strato limite rispetto a quelle di *free-stream*, e quindi lo strato limite stesso sarà influenzato dalla presenza dell'onda d'urto.

In conclusione, esiste un'interazione reciproca tra il flusso inviscido esterno e lo strato limite. Tale fenomeno è una tipica **interazione viscosa ipersonica**.

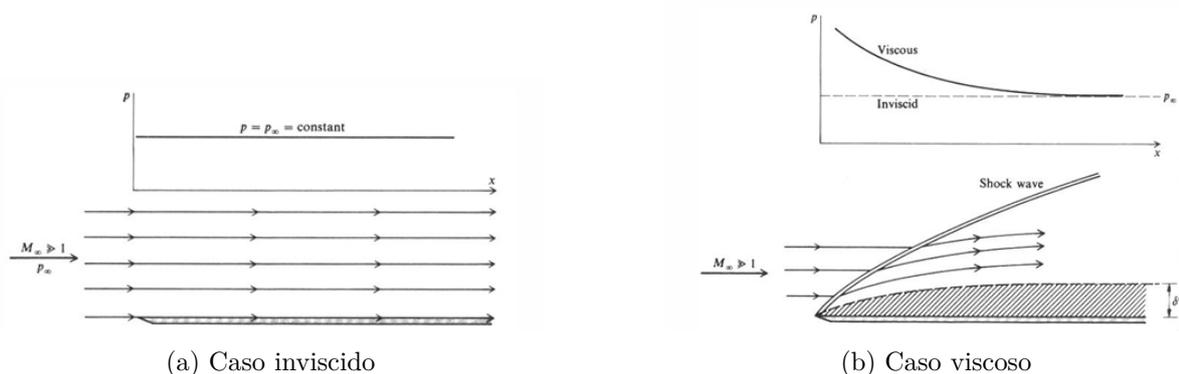


Figura 1.17: Schema descrittivo dell'interazione di pressione

In particolare, la distribuzione di pressione sulla parete sarà maggiore della pressione di *free-stream* vicino al bordo d'attacco della lastra piana e tenderà a diminuire spostandosi verso valle, fino a raggiungere il valore della pressione di *free-stream*. In questo senso, tale interazione viscosa è anche chiamata "interazione di pressione".

Inoltre, vicino al bordo d'attacco, la pressione non è costante attraverso lo strato limite. In questa regione, l'onda d'urto e lo strato limite sono praticamente indistinguibili. Questa regione è chiamata *merged layer region*. Spostandosi verso valle, lo strato limite e l'onda d'urto iniziano a diventare entità separate, anche se l'interazione è ancora forte (**regione di interazione forte**). Spostandosi ulteriormente verso valle, l'interazione reciproca diventa più debole (**regione di interazione debole**). Qui è appropriato utilizzare i metodi dello strato limite citati precedentemente.

Molto vicino al bordo d'attacco, si riscontrano effetti di bassa densità e il numero di Knudsen locale, calcolato in funzione dello spessore dello strato limite, può essere piuttosto grande e l'uso dell'ipotesi del *continuum* diventa discutibile.

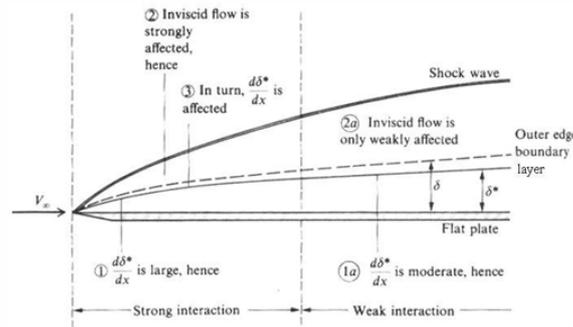


Figura 1.18: Interazione di pressione forte e debole

Il parametro di governo dell'interazione ipersonica viscosa è:

$$\bar{\chi} = \frac{M_\infty^3}{\sqrt{Re_{x_\infty}}} \sqrt{C} \quad \text{dove} \quad C = \frac{\rho_w \mu_w}{\rho_e \mu_e}$$

Si procede ora con l'analisi dell'interazione viscosa ipersonica mediante una teoria classica sviluppata negli anni '50. Pur trattandosi di un'approssimazione, essa fornisce risultati qualitativamente affidabili con un costo computazionale ridotto, in netto contrasto con l'onerosità delle simulazioni basate sulle equazioni di Navier-Stokes complete.

La teoria si basa sull'osservazione che il flusso in arrivo percepisce il corpo solido come dotato di una forma "virtuale", definita dallo spessore di spostamento dello strato limite. Il primo passo, dunque, consiste nella determinazione di tale spessore.

Da questa analisi emerge che lo spessore di spostamento in un flusso comprimibile dipende dal quadrato del numero di Mach del flusso indisturbato, da C^{11} e dal salto di pressione attraverso l'onda d'urto obliqua. Quest'ultimo è a sua volta funzione del cosiddetto parametro di similarità ipersonica K , che combina il numero di Mach e la variazione dello spessore di spostamento lungo la superficie.

Si distinguono due regimi limite: l'interazione viscosa forte e l'interazione viscosa debole. Nel primo caso, la derivata dello spessore di spostamento rispetto alla coordinata longitudinale è elevata, e il parametro di similarità risulta molto grande. In questo scenario, la pressione sul bordo dello strato limite cresce significativamente e lo spessore di spostamento aumenta. Inoltre, anche il gradiente di pressione cresce rapidamente con il numero di Mach.

¹¹Parametro di Chapman-Rubensin

Nel caso di interazione debole, invece, la variazione dello spessore di spostamento è più contenuta e il parametro di similarità è piccolo. In questa situazione, l'aumento della pressione è trascurabile e lo spessore dello strato limite cresce con la radice quadrata di x .

In entrambi i casi, è possibile correlare il rapporto di pressione al parametro di similarità ipersonica. Esistono correlazioni empiriche che forniscono stime utili per configurazioni tipiche, come lastre piane isolate o raffreddate. Tali correlazioni evidenziano che il raffreddamento della parete riduce l'effetto dell'interazione, poiché una temperatura media più bassa nello strato limite implica una maggiore densità e quindi uno spessore di spostamento minore.

A fini pratici, si assume generalmente che l'interazione sia di tipo forte per valori del parametro di similarità superiori a 3, e debole per valori inferiori.

1.2.5 Interazioni viscosse ipersoniche: interazione urto-strato limite

Un altro tipo di interazione viscosa ipersonica si verifica quando un'onda d'urto forte colpisce lo strato limite. Questa è chiamata **interazione strato limite-onda d'urto**. Le interazioni strato limite-onda d'urto sono particolarmente critiche per i veicoli ipersonici, in quanto possono produrre carichi termici localizzati che superano di più di un ordine di grandezza il valore di progettazione previsto. Le interazioni onda d'urto-strato limite possono essere potenzialmente presenti in varie parti di un veicolo ipersonico¹².

L'esempio classico di un evento molto pericoloso causato da interazioni onda d'urto/strato limite è correlato a uno degli ultimi voli del veicolo ipersonico sperimentale *X-15*, nel 1967.

Durante quel volo, un modello fittizio di statoreattore¹³ era stato montato sulla parte inferiore della fusoliera tramite un pilone. L'*X-15* volava praticamente alla sua velocità massima, $M = 6.72$. Durante il volo, un'onda d'urto originata dal modello di *ramjet* colpì il pilone, creando un buco sulla superficie. Il modello di *ramjet* fu bruciato completamente dal pilone, i gas caldi penetrarono attraverso il foro nel pilone e raggiunsero la struttura interna dell'*X-15*, indebolendola. Inoltre, l'urto generato dal pilone danneggiò la parte inferiore della fusoliera.

Il volo stava per concludersi in un incidente, ma il pilota riuscì a far atterrare il veicolo.

In generale, le interazioni strato limite-onda d'urto sono classificate come interazioni di tipo *Edney*. Il nome deriva di B. Edney [6], che ha condotto un lavoro sperimentale e teorico sulle interazioni strato limite-onda d'urto e ha identificato e studiato sei tipi di interazioni.

In questo elaborato verranno presentati due casi tipici di interazioni strato limite-onda d'urto, l'interazione di tipo rampa (tipo Edney V e VI) e l'interazione di tipo naso/bordo d'attacco (tipo Edney III e IV).

Interazioni di tipo rampa

Per lo studio di queste interazioni si consideri una configurazione lastra piana/rampa¹⁴. Qui, l'interazione avviene quando l'onda d'urto generata da una rampa interagisce con lo strato limite. Il forte gradiente di pressione avverso causato dalla presenza della rampa, che nel limite di flusso inviscido genererebbe un urto obliquo attaccato, provoca la separazione dello strato limite. Di conseguenza, oltre all'urto sul bordo d'attacco della lastra piana, sono presenti altri tre urti: un urto di separazione di fronte alla regione separata, un urto di riattacco interno, dovuto alla forte deflessione del flusso dopo il riattacco, e un urto di riattacco esterno più forte, generato dall'interazione tra l'urto di separazione e quello di riattacco interno nel punto triplo.

¹²Ad esempio: sulle ali, sugli stabilizzatori, su una superficie di controllo o davanti a una calotta, sul labbro di una presa d'aria o all'interno della stessa.

¹³*Ramjet*

¹⁴La versione assialsimmetrica è la cosiddetta configurazione cilindro cavo/svasatura

Nel punto triplo, l'interazione dei due urti appartenenti alla stessa famiglia genera un fascio di espansione e una superficie di scorrimento¹⁵.

Valori molto elevati di pressione e flusso di calore alla parete sono presenti nella regione al di sotto del punto triplo. In particolare, l'elevato livello di flusso di calore deve essere previsto in anticipo per proteggere adeguatamente la superficie.

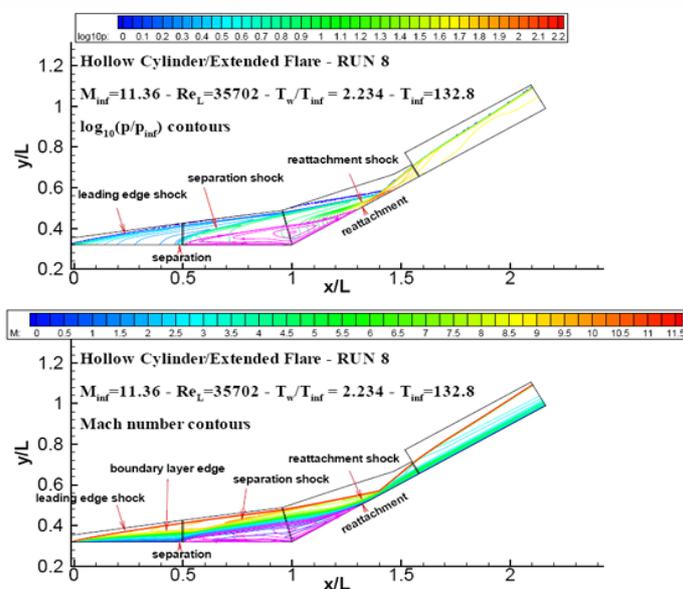


Figura 1.19: Interazione di tipo rampa

L'influenza a monte della rampa e l'estensione della separazione aumentano con l'aumento dell'angolo di rampa, diminuiscono con l'aumento del numero di Mach e sono influenzate dal numero di Reynolds¹⁶.

I modelli del campo di flusso sono sempre gli stessi, indipendentemente dal fatto che il flusso sia laminare o turbolento, ma poiché le regioni di separazione sono meno estese nei flussi turbolenti, l'effetto dell'interazione è meno pronunciato in quest'ultimo caso.

Anche la temperatura di parete influisce sull'interazione, sebbene non esista ancora una correlazione definitiva. Tuttavia, sembrerebbe che una bassa temperatura della parete riduca l'estensione della separazione e dell'interazione in generale.

Interazione di tipo naso-bordo d'attacco

Le interazioni urto-urto e urto-strato limite di tipo Edney III e IV sono critiche per i labbri delle prese d'aria, i piloni retti e altre strutture simili, poiché generano regioni altamente localizzate di pressione superficiale e velocità di trasferimento di calore sul corpo a valle dell'interazione.

L'interazione di tipo Edney IV è la più severa, mentre quella di tipo Edney III è meno intensa. Nel presente lavoro verrà discussa l'interazione di tipo Edney IV.

Le interazioni di tipo Edney si verificano in genere quando un urto obliquo incontra uno urto staccato che si forma davanti a un *blunt-body*. A seconda della forza sia dell'urto obliquo che di quello staccato e della loro posizione relativa, possono verificarsi vari modelli di interferenza degli urti.

¹⁵superficie di contatto tra i due urti

¹⁶Debolmente nei flussi turbolenti.

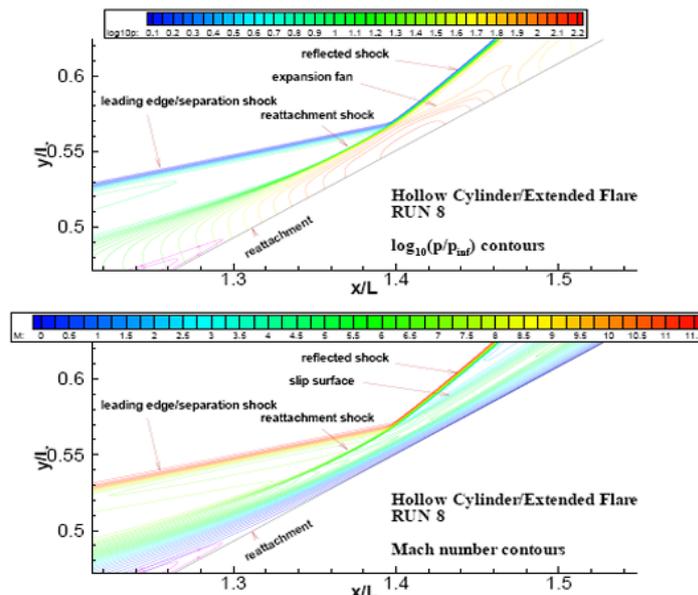


Figura 1.20: Punto triplo dell'interazione di tipo rampa

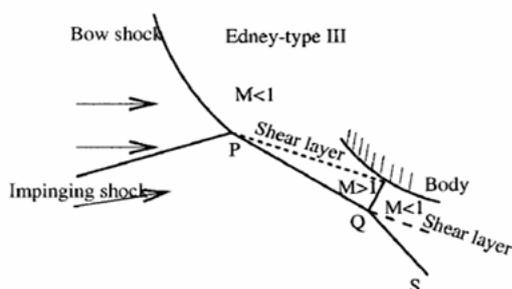


Figura 1.21: Interazione Edney di tipo III

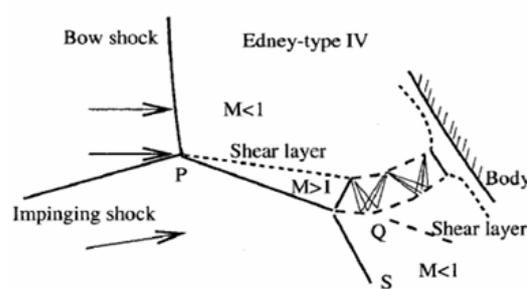


Figura 1.22: Interazione Edney di tipo IV

I tipi di interferenza III e IV, mostrati in Figura 1.21 e 1.22, si verificano quando l'urto obliquo incontra l'urto staccato dove è forte, ovvero tra le linee soniche superiore e inferiore. Poiché i due urti interferenti hanno intensità molto diverse, viene generata una linea di taglio che separa una regione con flusso subsonico da una regione in cui il flusso è supersonico.

A seconda dell'angolo tra lo strato di taglio e la tangente alla superficie del corpo e a condizione che il numero di Mach nella regione supersonica sia sufficientemente alto, è possibile che lo strato di taglio si riattacchi all'ostacolo. Questa situazione corrisponde a un'interferenza di tipo III.

Quando l'inclinazione della superficie del *blunt-body* rispetto allo strato di taglio è troppo grande, si forma un getto supersonico circondato da una regione di flusso subsonico. A volte, il getto supersonico è troppo curvo e sfiora la superficie del corpo, ma di solito è diretto verso il corpo. In tali occasioni, il flusso subisce una forte compressione attraverso un urto normale a breve distanza dalla parete, come mostrato in Figura 1.22. Questo caso è chiamato interferenza di tipo IV e produce i massimi livelli di pressione e trasferimento di calore sulla superficie del corpo.

Il getto supersonico cattura un notevole flusso di entalpia totale ($\rho u h^0$), che viene poi scaricato parzialmente in una piccola regione sulla superficie del corpo. Dato che il flusso di entalpia totale è molto concentrato e a causa della piccola distanza dell'urto normale finale dalla parete, sono presenti picchi di flusso di pressione e calore molto localizzati e intensi sulla parete.

1.3 Effetti delle alte temperature

Il motivo fondamentale per cui lo studio dei flussi ipersonici si differenzia notevolmente dalla semplice analisi supersonica è che, in un flusso ad alta velocità, ci sono regioni di temperatura molto elevata in cui i processi termochimici sono abbastanza forti da influenzare, o addirittura dominare, le caratteristiche del campo di flusso.

Si consideri, ad esempio, l'ingresso atmosferico: la grande energia cinetica del flusso viene convertita, attraverso l'onda d'urto forte di fronte al *blunt body*, in energia interna, in modo che siano presenti temperature molto elevate nella regione dello strato d'urto, specialmente vicino al naso. A valle del naso, il flusso si espande e si raffredda, ma vicino alla superficie del corpo c'è uno strato limite con un grande numero di Mach esterno, dove la dissipazione per attrito può generare temperature sufficientemente elevate da rendere lo strato limite chimicamente reattivo.

Se la temperatura è sufficientemente elevata, anche nello strato d'urto è presente ionizzazione. In genere, nell'aria, il flusso conterrà NO^+ , O^+ , N^+ ed e^- . I gas ionizzati assorbono le radiazioni a radiofrequenza e questo causa un *black-out* delle comunicazioni durante parte della traiettoria di rientro. Per questo motivo, la previsione della densità elettronica di un veicolo ipersonico è una questione importante.

Oltre ai fenomeni sopra menzionati, se la temperatura del flusso è sufficientemente alta, il flusso stesso può emettere e/o assorbire radiazioni. In questo caso, il flusso diventa non adiabatico e la consueta ipotesi di flusso adiabatico, con i suoi vantaggi concettuali, non può più essere utilizzata.

Finora i gas sono stati considerati ideali (o perfetti), ovvero che obbediscono alla legge dei gas perfetti $p = \rho RT$ e che hanno calori specifici costanti, c_p e c_v .

Un gas che obbedisce alla legge dei gas perfetti è chiamato gas termicamente perfetto e un gas i cui calori specifici sono costanti è un gas caloricamente perfetto. Quindi, un gas ideale è sia termicamente che caloricamente perfetto.

Un gas termicamente perfetto può essere modellato come un gas i cui costituenti non hanno estensione spaziale¹⁷ e non sono soggetti a forze intermolecolari, tranne che durante le collisioni effettive. Ciò si verifica quando le molecole sono sufficientemente distanti per la maggior parte del tempo¹⁸. Inoltre avere un gas termicamente perfetto richiede rapporti di densità/pressioni non troppo elevati.

In un gas termicamente perfetto, c_p e c_v sono variabili e, in particolare, sono funzioni solo della temperatura. Le variazioni differenziali di energia interna ed entalpia sono correlate alle variazioni differenziali di temperatura come:

$$de = c_v dT \quad \Longrightarrow \quad e_2 - e_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) dT$$

ed anche:

$$dh = c_p dT \quad \Longrightarrow \quad h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT$$

Se, al contrario, lo spazio tra le molecole è paragonabile al raggio d'azione delle forze intermolecolari, sono presenti gli **effetti di Van der Waals**. In questo caso, l'equazione di stato è scritta come:

$$p = \rho R T Z(r, T)$$

¹⁷Molecole puntiformi

¹⁸Tranne durante le collisioni

dove Z è il fattore dei gas reali ed è funzione dei “coefficienti viriali”¹⁹:

$$Z(r, T) = 1 + \rho B(T) + \rho^2 C(T) + \rho^3 D(T) + \dots \quad (1.3)$$

Gli effetti di Van der Waals sono presenti a temperature piuttosto basse e densità e pressioni sufficientemente elevate. Durante il volo ipersonico, le condizioni di flusso sono tali che gli effetti di Van der Waals non sono importanti. Tuttavia, potrebbero essere riscontrati nel serbatoio di una struttura di test a terra ipersonica, dove i livelli di pressione possono essere molto elevati.

1.3.1 Miscela chimicamente reattive di gas termicamente perfetti

Visto che è improbabile che si verifichino effetti di gas reali nella maggior parte delle applicazioni ipersoniche, di seguito verranno considerate esclusivamente miscele di gas reagenti i cui costituenti seguono la legge dei gas perfetti:

$$p_i V = \mathcal{N}_i \mathcal{R} T \quad \text{oppure} \quad p_i = c_i \mathcal{R} T \quad \text{oppure} \quad p_i = \rho_i \frac{\mathcal{R}}{\mathcal{M}_i} T \quad \text{oppure} \quad p_i = \rho q_i \mathcal{R} T$$

dove p_i indica la pressione parziale, \mathcal{N}_i il numero di moli, c_i è la concentrazione²⁰, ρ_i la densità parziale e q_i il rapporto massa-mole²¹ della specie i -esima. \mathcal{R} è la costante universale dei gas e \mathcal{M}_i è la massa molare della specie i -esima.

Le variabili c_i e q_i definiscono la composizione della miscela di gas. Altre variabili possibili sono la concentrazione di massa, y_i , e la concentrazione molare, x_i :

$$y_i = \frac{M_i}{M} \qquad x_i = \frac{\mathcal{N}_i}{\mathcal{N}}$$

dove M è la massa totale e \mathcal{N} è il numero totale di moli. Utilizzando la legge dei gas perfetti, è possibile trovare altre relazioni utili:

$$\frac{p_i}{p} = x_i \qquad \frac{\rho_i}{\rho} = y_i \qquad x_i = y_i \frac{\mathcal{M}}{M_i} = q_i \mathcal{M}$$

$$\sum_i x_i = \mathcal{M} \sum_i q_i \quad \implies \quad \mathcal{M} = \frac{1}{\sum_i q_i}$$

È necessario fare una distinzione preliminare tra gas che reagiscono chimicamente in equilibrio e in non-equilibrio.

Si consideri il gas presente in una stanza: si tratta di una miscela di azoto molecolare, N_2 , e ossigeno molecolare, O_2 . La temperatura è di circa 300 K e la pressione è di circa 1 atm .

Ora, si ipotizzi che la temperatura venga aumentata improvvisamente fino a 5000 K , mentre la pressione rimane costante. Alla nuova temperatura, nel gas si verificheranno reazioni chimiche. Se si lascia che le proprietà del gas si stabilizzino in un tempo sufficientemente lungo, ad esempio molti millisecondi, il gas raggiungerà uno stato finale a 5000 K e 1 atm . In tale stato finale la composizione del gas sarà diversa da quella iniziale, perché saranno presenti anche molecole di N , O e NO .

Tale composizione, che viene raggiunta nel limite di tempi grandi (molti millisecondi), è la composizione di equilibrio della miscela a $T = 5000 \text{ K}$ e $p = 1 \text{ atm}$.

¹⁹I coefficienti viriali sono B , C , D della 1.3

²⁰Numero di moli per unità di volume

²¹Numero di moli su massa totale

Al contrario, nei primi millisecondi dopo che viene aumentata improvvisamente la temperatura, le reazioni chimiche stanno appena iniziando a verificarsi e la composizione della miscela di gas cambia in funzione del tempo.

In questo caso, il sistema è in non-equilibrio. Dopo un lasso di tempo sufficiente, la composizione inizierà ad avvicinarsi a valori stabili, che sono quelli della composizione di equilibrio.

Pertanto, in **equilibrio**, la composizione della miscela è funzione della temperatura e della pressione:

$$y_i = y_i(T, p)$$

mentre nel **non-equilibrio** è anche funzione del tempo:

$$y_i = y_i(T, p, t)$$

In alternativa, se si immagina un elemento fluido in movimento in un campo di flusso in cui pressione e temperatura variano da punto a punto, è possibile dire che la composizione della miscela dipende dalla “storia” del flusso.

Si definiscono, ora, energia interna ed entalpia di una miscela di gas tramite i concetti appena esposti.

Considerando una massa unitaria di gas, è già noto che, per una singola specie i -esima, h_i ed e_i sono funzione solo della temperatura, cioè ogni specie si comporta come un gas termicamente perfetto. Tuttavia, h ed e della miscela dipendono anche da quanta di una certa specie è presente nella miscela, cioè:

$$\begin{aligned} h &= h(T, y_1, y_2, y_3, \dots, y_{N_s}) \\ e &= e(T, y_1, y_2, y_3, \dots, y_{N_s}) \\ c_p &= c_p(T, y_1, y_2, y_3, \dots, y_{N_s}) \\ c_v &= c_v(T, y_1, y_2, y_3, \dots, y_{N_s}) \end{aligned}$$

In generale $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$ dipendono da T, p e dal tempo.

L'equazione di stato dei gas perfetti è ancora valida, ma adesso R è variabile, poiché dipende dalla composizione della miscela attraverso il peso molecolare della miscela:

$$R = \frac{\mathcal{R}}{\mathcal{M}} = R \sum_i q_i$$

In condizioni di equilibrio, dato che $y_i = f_i(p, T)$, è possibile riscrivere i risultati precedentemente ottenuti:

$$\begin{aligned} h &= h(T, p) \\ e &= e(T, p) \\ c_p &= c_p(T, p) \\ c_v &= c_v(T, p) \end{aligned}$$

Naturalmente, sarebbe possibile utilizzare qualsiasi coppia tra T, p e ρ per esprimere le relazioni funzionali scritte sopra.

1.3.2 Proprietà termodinamiche di una singola specie chimica

Si procede, ora, all'analisi di gas caloricamente imperfetti, cioè con calori specifici c_p e c_v variabili. È importante indagare l'origine di tale fenomeno.

L'energia interna di una molecola può essere modellata come se fosse composta da quattro parti²².

$$\varepsilon' = \varepsilon'_{\text{trans}} + \varepsilon'_{\text{rot}} + \varepsilon'_{\text{vibr}} + \varepsilon'_{\text{el}}$$

Dove:

- $\varepsilon'_{\text{trans}}$ è l'**energia traslazionale**: questo tipo di energia è presente sia nei singoli atomi che nelle molecole pluriatomiche. Nel caso di molecole pluriatomiche l'energia traslazionale è l'energia cinetica del centro di massa. Tale energia richiede tre gradi di libertà termici.
- $\varepsilon'_{\text{rot}}$ è l'**energia rotazionale**, tipica esclusivamente delle molecole. Per le molecole biatomiche e per quelle poliatomiche lineari, sono necessari due gradi di libertà²³, mentre per le molecole poliatomiche non lineari servono tre gradi di libertà.
- $\varepsilon'_{\text{vibr}}$ è l'**energia vibrazionale**, tipica, anche in questo caso, esclusivamente per le molecole. Si ipotizzi di modellare una molecola come una serie di atomi collegati tramite molle, rappresentanti la forza intramolecolare. Un grado di libertà è preso dal moto lineare degli atomi mentre vibrano avanti e indietro, e un secondo grado di libertà è preso dall'energia potenziale della "molla". Quindi, per molecole poliatomiche lineari, l'energia vibrazionale prende in generale $2(3n - 5)$ gradi di libertà, mentre per le molecole poliatomiche non lineari prende $2(3n - 6)$ gradi di libertà, dove n è il numero di atomi nella molecola.
- ε'_{el} è l'**energia elettronica**. Le due fonti di energia elettronica sono il moto traslazionale degli elettroni lungo la loro orbita e l'energia potenziale correlata alla posizione degli elettroni nel campo elettromagnetico creato dal nucleo e dagli elettroni. È un moto complesso, che di solito non è conveniente descrivere in termini di gradi di libertà geometrici e termici.

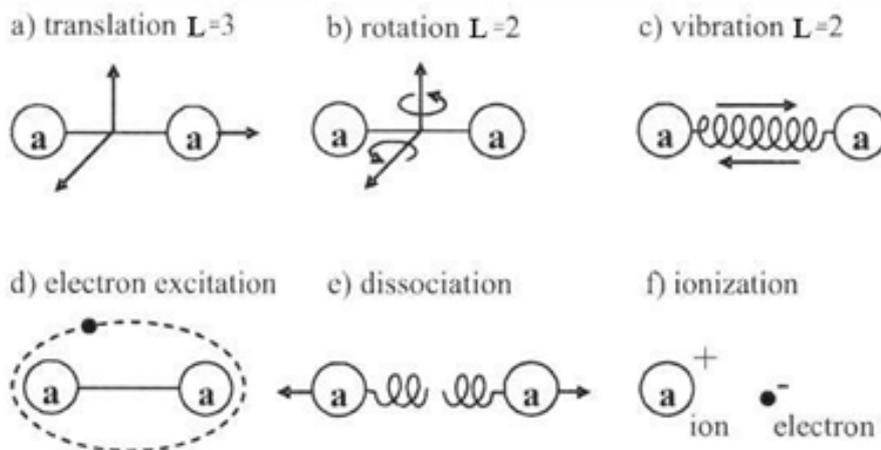


Figura 1.23: Schema della partizione del modello energetico

²²Questa modellazione è chiamata approssimazione di Born-Oppenheimer

²³L'energia rotazionale attorno all'asse inter-nucleare è considerata piccola e trascurabile in questo caso

Nella descrizione dei modi di energia interna appena effettuati, il riferimento ai gradi di libertà termici deriva dalla termodinamica classica. Infatti, un teorema classico della teoria cinetica, il “teorema di equipartizione dell’energia”, afferma che ogni grado di libertà termico di una molecola contribuisce con $1/2 k_B T$ all’energia di ogni molecola, o, in termini di energia per unità di massa, contribuisce con $1/2 R_i T$ all’energia per unità di massa del gas.

La teoria cinetica e il teorema di equipartizione dell’energia furono sviluppati tra la fine del XIX secolo e l’inizio del XX secolo, prima che venisse introdotta la meccanica quantistica. Se si considerano solo le energie traslazionali e rotazionali, il risultato del teorema di equipartizione dell’energia è che, per unità di massa:

$$e_{trans} = \frac{3}{2} RT$$

$$e_{rot} = \frac{3}{2} RT \quad \text{per molecole poliatomiche}$$

$$e_{rot} = RT \quad \text{per molecole biatomiche}$$

Questo risultato è in perfetto accordo con i risultati della moderna meccanica quantistica. Tuttavia, considerando l’energia vibrazionale, il teorema di equipartizione dell’energia ci dice che, per una molecola biatomica:

$$e_{vibr} = RT$$

Un tale risultato è discordante con i risultati della meccanica quantistica, che in generale afferma:

$$e_{vibr} < RT \quad \text{con} \quad e_{vibr} \rightarrow RT \quad \text{solo quando} \quad T \rightarrow \infty$$

La formula per l’energia vibrazionale che è possibile ottenere dalla meccanica quantistica dipende dal modo in cui si modellano i livelli di energia vibrazionale.

Nel prosieguo dell’analisi, si mostrerà come la meccanica quantistica possa essere utilizzata per ottenere relazioni algebriche che descrivono il contenuto energetico di ciascun modo di energia interna in condizioni di equilibrio in funzione delle variabili termodinamiche.

La meccanica quantistica ha dimostrato che ciascuna delle energie interne introdotte in precedenza è quantizzata, ovvero una molecola può possedere solo determinati valori discreti di energie traslazionali, rotazionali, vibrazionali ed elettroniche.

La situazione è illustrata nella Figura 1.24, dove ogni linea orizzontale rappresenta un possibile livello energetico. Si consideri, ad esempio, l’energia rotazionale: è possibile osservare che il minimo livello di energia rotazionale possibile è indicato come ε'_{0rot} , il successivo è ε'_{1rot} , quindi seguono ε'_{2rot} , ε'_{3rot} e così via.

La Figura 1.24 mette in evidenza il fatto che i livelli di energia traslazionale sono molto vicini tra loro. La spaziatura tra i livelli di energia rotazionale è decisamente maggiore di quella dei livelli di energia traslazionale e aumenta con l’aumentare delle energie in gioco. I livelli di energia vibrazionale sono molto più distanti dei livelli di energia rotazionale e in questo caso la spaziatura tra due livelli adiacenti diminuisce con l’incremento delle energie. Infine, i livelli di energia elettronica sono molto più distanti tra loro rispetto a quelli di qualsiasi altro tipo di energia e la loro distanza diminuisce con l’aumentare dell’energia.

I livelli di energia più bassi ammissibili, ε'_{0trans} , ε'_{0rot} , ε'_{0vibr} ed ε'_{0el} sono chiamati stato fondamentale della molecola. Sono l’energia che la molecola avrebbe alla temperatura dello zero assoluto. I loro valori sono le energie di punto zero per i modi, rispettivamente, traslazionale, rotazionale, vibrazionale ed elettronico.

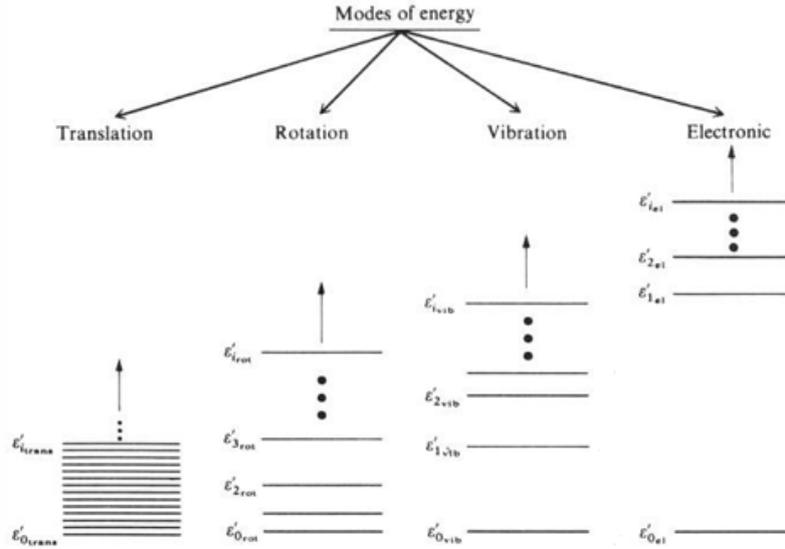


Figura 1.24: Livelli energetici di diversi modi di energia molecolare

La meccanica quantistica mostra che l'energia di punto zero rotazionale è esattamente uguale a zero, mentre le energie di punto zero traslazionale, vibrazionale ed elettronica sono molto piccole, ma differiscono da zero. Ciò significa che, anche alla temperatura dello zero assoluto, le molecole possiedono una certa quantità di energia. Quindi l'energia totale di punto zero²⁴ di una molecola è:

$$\epsilon'_0 = \epsilon'_{trans} + \epsilon'_{0,vibr} + \epsilon'_{0,el}$$

Solitamente si è interessati alle variazioni di energia, pertanto è comune misurare l'energia di una molecola al di sopra dell'energia di punto zero. Si definiscono le energie del j -esimo livello traslazionale, del k -esimo livello rotazionale, dell' l -esimo livello vibrazionale e dell' m -esimo livello elettronico, tutti misurati al di sopra dell'energia di punto zero, rispettivamente come:

$$\epsilon_{j\,trans} = \epsilon'_{j\,trans} - \epsilon'_{0\,trans}$$

$$\epsilon_{k\,rot} = \epsilon'_{k\,rot}$$

$$\epsilon_{l\,vibr} = \epsilon'_{l\,vibr} - \epsilon'_{0\,vibr}$$

$$\epsilon_{m\,el} = \epsilon'_{m\,el} - \epsilon'_{0\,el}$$

Tutta l'energia sopra definita, misurata al di sopra dell'energia di punto zero, è uguale a zero alla temperatura dello zero assoluto. Partendo dalle definizioni appena illustrate, l'energia totale di una molecola può essere scritta come:

$$\epsilon'_i = \epsilon_{j\,trans} + \epsilon_{k\,rot} + \epsilon_{l\,vibr} + \epsilon_{m\,el} + \epsilon'_0$$

Per un atomo, si ha, invece:

$$\epsilon'_i = \epsilon_{j\,trans} + \epsilon_{m\,el} + \epsilon'_0$$

Si noti che, poiché l'energia totale di una molecola è costituita da valori quantizzati, essa stessa è un'energia quantizzata. La meccanica quantistica consente di ottenere le proprietà termodinamiche di una singola specie chimica.

²⁴È una quantità ben definita per ogni specie chimica

Di seguito, senza addentrarsi nella derivazione dettagliata di tali proprietà, si forniranno e discuteranno esclusivamente i risultati finali.

Per un sistema composto da N molecole o atomi a una data temperatura T e volume V , la distribuzione di Boltzmann descrive quante molecole o atomi di una data specie, N_j , popolano ogni livello energetico, e_j , quando il sistema è in equilibrio termodinamico.

La **distribuzione di Boltzmann** è data come:

$$N_j = N \frac{g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}}{Q} \quad (1.4)$$

dove Q è chiamata **funzione di partizione** ed è definita come:

$$Q(T, V) = \sum_j g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}$$

Nelle 1.4 e nella definizione della funzione di partizione Q , il termine g_j è chiamato **degenerazione** o **peso statistico** di un dato livello energetico, poiché le particelle possono avere lo stesso livello energetico, ma diverso momento angolare²⁵, o momento angolare e spin dell'elettrone, e altro.

Senza entrare nei dettagli, si ricorda che un certo livello energetico può esistere in diversi "stati", il cui numero è definito da g_j . Si noti anche che e_j è l'energia sopra il livello di punto zero. Infine, k_B è la **costante di Boltzmann**, il cui valore è $k_B = 1.3806503 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

In generale, l'energia di un sistema di N particelle è dato da:

$$\epsilon = \sum_j N_j \epsilon_j$$

In condizioni di equilibrio, inoltre, è possibile scrivere:

$$\epsilon = \sum_j \epsilon_j N \frac{g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}}{Q} = \frac{N}{Q} \sum_j \epsilon_j g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}$$

Utilizzando la definizione della funzione di partizione Q , è possibile notare che:

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \sum_j \epsilon_j g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}$$

Pertanto:

$$\epsilon = \sum_j \epsilon_j N \frac{g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}}{Q} = \frac{N}{Q} \sum_j \epsilon_j g_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}} = \frac{N}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} kT^2 = NkT^2 \frac{\partial(\ln Q)}{\partial T}$$

Per una mole di particelle $N = N_A$, l'energia per mole è data da:

$$\mathcal{E} = N_A kT^2 \frac{\partial(\ln Q)}{\partial T} = \mathcal{R}T^2 \frac{\partial(\ln Q)}{\partial T}$$

mentre l'energia per unità di massa si ottiene dividendo l'energia per unità di mole per la massa molecolare della specie:

$$e_i = \frac{\mathcal{R}}{\mathcal{M}_i} T^2 \frac{\partial(\ln Q)}{\partial T} = R_i T^2 \frac{\partial(\ln Q)}{\partial T}$$

²⁵Anche il momento angolare è quantizzato

A questo punto per valutare Q e quindi l'energia, è necessario conoscere i livelli di energia, e_i , per l'energia traslazionale, rotazionale, vibrazionale ed elettronica. I valori sono dati dalla meccanica quantistica e vengono forniti senza alcuna dimostrazione. I livelli di energia traslazionale sono definiti come:

$$\mathcal{E}'_{trans,j} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_{1,j}^2}{a_1^2} + \frac{n_{2,j}^2}{a_2^2} + \frac{n_{3,j}^2}{a_3^2} \right)$$

dove h è la costante di Planck²⁶, $n_{1,j}$, $n_{2,j}$, $n_{3,j}$ sono numeri quantici che assumono i valori 1, 2, 3, 4. Mentre a_1 , a_2 , a_3 sono dimensioni lineari che descrivono la dimensione del sistema.

I livelli energetici rotazionali per una molecola biatomica, come ad esempio O_2 , o N_2 , o NO , sono descritti dalla seguente relazione:

$$\mathcal{E}'_{rot,j} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1)$$

dove I è il momento di inerzia della molecola e j è il numero quantico rotazionale, che assume i valori $j = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$

La formula per l'energia vibrazionale che si può ottenere dalla meccanica quantistica dipende dal modo in cui si sceglie di modellare i livelli di energia vibrazionale. Si è appena visto che la spaziatura tra diversi livelli di energia vibrazionale varia con il livello di energia e , in particolare, diminuisce con l'aumento delle energie. Una possibile formulazione per i livelli di energia vibrazionale è quella data dal **modello dell'oscillatore anarmonico**

$$\mathcal{E}'_{vibr} = h\nu_i \left(\ell + \frac{1}{2} \right) - h\nu_i x_e \left(\ell + \frac{1}{2} \right)^2 + h\nu_i y_e \left(\ell + \frac{1}{2} \right)^3$$

dove h è la costante di Planck e ν è chiamata **frequenza di vibrazione fondamentale della molecola**.

Se si trascura il termine cubico, si ha il cosiddetto **modello dell'oscillatore anarmonico di Morse**:

$$\mathcal{E}'_{vibr} = h\nu_i \left(\ell + \frac{1}{2} \right) - h\nu_i x_e \left(\ell + \frac{1}{2} \right)^2$$

Se si trascura anche il termine quadratico, si ha il **modello di oscillatore armonico**:

$$\mathcal{E}'_{vibr} = h\nu_i \left(\ell + \frac{1}{2} \right)$$

Il modello dell'oscillatore armonico è il modello più semplice che può essere utilizzato per definire i livelli di energia vibrazionale. Si noti che, per un tale modello, la spaziatura tra i livelli di energia è costante e uguale a $h\nu_i$. In questo senso l'oscillatore è armonico. Il numero massimo di livelli di energia vibrazionale corrisponde al livello di energia vibrazionale più elevato la cui energia è inferiore all'energia di dissociazione. Le espressioni per i livelli energetici appena fornite riguardavano l'energia assoluta con una soglia arbitraria. Impostando $n_{1,1}$, $n_{2,1}$ e $n_{3,1}$ uguali a 1 per l'energia traslazionale, $j = 0$ per l'energia rotazionale e $l = 1$ per l'energia vibrazionale, è possibile scrivere i livelli energetici di base²⁷:

²⁶ $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J Hz}^{-1}$

²⁷Livelli energetici di punto zero

$$\begin{aligned}\mathcal{E}'_{trans_0} &= \frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{a_1^2} + \frac{1}{a_2^2} + \frac{1}{a_3^2} \right) \\ \mathcal{E}'_{rot_j} &= 0 \\ \mathcal{E}'_{vibr_0} &= \frac{1}{2} h\nu_i\end{aligned}$$

È stato adottato il modello di oscillatore armonico per i livelli di energia vibrazionale. Sottraendo l'energia di punto zero dalle formule dei livelli energetici, si ottiene²⁸:

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{trans_j} &\approx \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_{1,j}^2}{a_1^2} + \frac{n_{2,j}^2}{a_2^2} + \frac{n_{3,j}^2}{a_3^2} \right) \\ \mathcal{E}_{rot_j} &= \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) \\ \mathcal{E}_{vibr_\ell} &= \ell h\nu_i\end{aligned}$$

Ricordando la definizione di Q , si ottiene:

$$\begin{aligned}Q_{trans} &= \sum_j g_{trans,j} e^{-\frac{\mathcal{E}_{trans,j}}{kT}} = \\ &= \sum_{n_{1,j}=1}^{\infty} \sum_{n_{2,j}=1}^{\infty} \sum_{n_{3,j}=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_{1,j}^2}{a_1^2} + \frac{n_{2,j}^2}{a_2^2} + \frac{n_{3,j}^2}{a_3^2} \right) \right] = \\ &= \left[\sum_{n_{1,j}=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2 n_{1,j}^2}{8mkT a_1^2} \right) \right] \left[\sum_{n_{2,j}=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2 n_{2,j}^2}{8mkT a_2^2} \right) \right] \left[\sum_{n_{3,j}=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2 n_{3,j}^2}{8mkT a_3^2} \right) \right]\end{aligned}$$

Supponendo che tutti i livelli energetici siano così vicini che la sommatoria può essere sostituita da un'integrazione, e osservando che:

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{a}}$$

si ottiene la seguente espressione:

$$\begin{aligned}Q_{trans} &= \left[\sum_{n_{1,j}=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2 n_{1,j}^2}{8mkT a_1^2} \right) \right] \left[\sum_{n_{2,j}=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2 n_{2,j}^2}{8mkT a_2^2} \right) \right] \left[\sum_{n_{3,j}=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2 n_{3,j}^2}{8mkT a_3^2} \right) \right] = \\ &= \frac{a_1}{h} \sqrt{2\pi mkT} \cdot \frac{a_2}{h} \sqrt{2\pi mkT} \cdot \frac{a_3}{h} \sqrt{2\pi mkT}\end{aligned}$$

oppure:

$$Q_{trans} = a_1 a_2 a_3 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

dove $a_1 a_2 a_3 = V$ rappresenta il volume del sistema.

²⁸Assumendo che l'energia traslazionale di punto zero sia veramente piccola

Per quanto riguarda l'energia rotazionale, si ottiene:

$$Q_{\text{rot}} = \sum_j g_{\text{rot},j} e^{-\frac{\epsilon_{\text{rot},j}}{kT}} = \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) \exp \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 I kT} j(j+1) \right]$$

E supponendo ancora che la spaziatura tra i livelli sia così piccola che si possa sostituire la sommatoria con un integrale, otteniamo:

$$Q_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2}$$

L'integrale è stato risolto attraverso un cambio di variabile:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} (2x+1) \exp \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 I kT} (x^2+x) \right] dx &= \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 I kT} u \right] du = \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \left[-\frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \exp \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 I kT} u \right) \right]_0^t = \\ &= \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \end{aligned}$$

Infine, per l'energia vibrazionale, adottando il modello dell'oscillatore armonico e utilizzando il risultato della meccanica quantistica $g_{\text{vib},l} = 1$:

$$Q_{\text{vib},i} = \sum_j g_{\text{vib},j} e^{-\frac{\epsilon_{\text{vib},j}}{kT}} = \sum_{j=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{j h \nu_i}{kT} \right] = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \nu_i}{kT}}} = \frac{e^{\frac{h \nu_i}{kT}}}{e^{\frac{h \nu_i}{kT}} - 1}$$

In quest'ultimo caso si ha la sommatoria di una serie geometrica infinita, che converge ad una funzione limite. È bene ora prestare attenzione al fatto che in questo caso il concetto di sommatoria fino all'infinito è fisicamente errata, poiché l'energia vibrazionale è limitata dall'energia di dissociazione di una data specie chimica. Esiste solo un numero finito di livelli di energia vibrazionale, N , in modo che:

$$Q_{\text{vib}} = \sum_{j=0}^N \exp \left[-\frac{j h \nu_i}{kT} \right]$$

È una serie geometrica finita del tipo:

$$\sum_{j=0}^N ar^j = a \frac{1 - r^{N+1}}{1 - r} \quad \text{dove nel caso in esame} \quad \rightarrow \quad a = 1 \quad r = \exp \left(-\frac{h \nu_i}{kT} \right)$$

Pertanto:

$$Q_{\text{vib}} = \frac{1 - \exp \left[-\frac{h(N+1)\nu_i}{kT} \right]}{1 - \exp \left(-\frac{h \nu_i}{kT} \right)}$$

A questo punto è possibile utilizzare il risultato $e_i = R_i T^2 \frac{\partial(\ln Q)}{\partial T}$ per valutare i diversi contributi all'energia interna. Il contributo dell'energia traslazionale:

$$\frac{\partial(\ln Q_{\text{trans}})}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[V \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] = \frac{\partial \ln V}{\partial T} + \frac{\partial \ln \left(\frac{2\pi m k}{h^2} \right)^{3/2}}{\partial T} + \frac{\partial \ln(T)^{3/2}}{\partial T} = \frac{3}{2} \frac{1}{T}$$

e inoltre:

$$e_{traans,i} = \frac{3}{2}R_iT$$

Il contributo dell'energia rotazionale:

$$\frac{\partial(\ln Q_{rot})}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[\frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[\frac{8\pi^2 I k}{h^2} \right] + \frac{\partial}{\partial T} \ln[T] = \frac{1}{T}$$

si ricorda inoltre che per una molecola biatomica:

$$e_{rot,i} = R_iT$$

Infine, il contributo dell'energia vibrazionale:

$$\frac{\partial(\ln Q_{vib,i})}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \right) = -\frac{\partial}{\partial T} \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right) = -\frac{-\frac{h\nu_i}{kT^2} e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} = \frac{h\nu_i}{kT^2} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} = \frac{h\nu_i}{kT^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1}$$

e quindi:

$$e_{vib,i} = R_i \frac{\frac{h\nu_i}{k}}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1}$$

Si ricorda che la formula appena ottenuto per il contributo dell'energia vibrazionale è valida per un modello di oscillatore armonico con un numero infinito di livelli energetici. Invece:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\ln Q_{vib,i})}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{1 - \exp \left[-\frac{h(N+1)\nu_i}{kT} \right]}{1 - \exp \left(-\frac{h\nu_i}{kT} \right)} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[1 - e^{-\frac{h(N+1)\nu_i}{kT}} \right] - \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right) = \\ &= \frac{-\frac{h(N+1)\nu_i}{kT^2} e^{-\frac{h(N+1)\nu_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h(N+1)\nu_i}{kT}}} - \frac{-\frac{h\nu_i}{kT^2} e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} = \frac{h\nu_i}{kT^2} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} - \frac{\frac{h(N+1)\nu_i}{kT^2} e^{-\frac{h(N+1)\nu_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h(N+1)\nu_i}{kT}}} = \\ &= \frac{h\nu_i}{kT^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} - \frac{h(N+1)\nu_i}{kT^2} \frac{1}{e^{\frac{h(N+1)\nu_i}{kT}} - 1} \end{aligned}$$

pertanto:

$$e_{vib,i} = R_i \left[\frac{\frac{h\nu_i}{k}}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} - \frac{\frac{h(N+1)\nu_i}{k}}{e^{\frac{h(N+1)\nu_i}{kT}} - 1} \right]$$

La relazione appena scritta è valida per modello di oscillatore armonico con un numero finito di livelli energetici. Il gruppo $h\nu_i/k$ è definito come la **temperatura vibrazionale caratteristica** di una molecola:

$$\Theta_i^\nu = \frac{h\nu_i}{k}$$

Pertanto, per un oscillatore armonico con un numero infinito di livelli energetici, si può scrivere:

$$e_{vib,i} = R_i \frac{\Theta_i^\nu}{e^{\frac{\Theta_i^\nu}{T}} - 1}$$

Valori tipici per ossigeno e azoto molecolare monossido di azoto sono:

| | O_2 | N_2 | NO |
|--------------|--------|--------|--------|
| Θ^ν | 2240 K | 3354 K | 2740 K |

Tabella 1.1: Temperature vibrazionali caratteristiche

Come accennato in precedenza, l'energia vibrazionale massima, e quindi il numero di livelli, è limitata dall'energia di dissociazione, D_i della i -esima specie molecolare. Pertanto, adottando un modello di oscillatore armonico, è possibile scrivere la seguente equazione:

$$N_i^\nu = 1 + \text{Int} \left(\frac{|D_i|}{h\nu_i} \right) = 1 + \text{Int} \left(\frac{|D_i|}{k\Theta_i^\nu} \right) = 1 + \text{Int} \left(\frac{\Theta_i^D}{\Theta_i^\nu} \right)$$

dove N_i^ν è il numero di livelli di energia vibrazionale (incluso il livello 0) della specie i -esima e Θ_i^D è la **temperatura di dissociazione caratteristica**:

$$\Theta_i^D = \frac{|D_i|}{k}$$

Valori tipici per ossigeno e azoto molecolare monossido di azoto sono:

| | O_2 | N_2 | NO |
|------------|---------|----------|---------|
| Θ^D | 59500 K | 113200 K | 75500 K |

Tabella 1.2: Temperature di dissociazione caratteristiche

Poiché la serie geometrica finita parte da zero, il fattore $(N + 1)$ che appare nelle relazioni per $e_{vib,i}$ è in realtà N_i^ν

$$e_{vib,i} = R_i \Theta_i^\nu \left[\frac{1}{e^{\frac{\Theta_i^\nu}{T}} - 1} - \frac{N_i^\nu}{e^{\frac{N_i^\nu \Theta_i^\nu}{T}} - 1} \right] \quad (1.5)$$

Un'analisi attenta dell'effetto del secondo addendo della 1.5 rivela che produce solo una differenza superiore all'1% per O_2 a temperature superiori ai 9000 K, dove la maggior parte di O_2 è già probabilmente dissociata. Per NO e N_2 , l'errore associato all'uso di livelli di energia infiniti è ancora più piccolo.

In sintesi, l'energia interna di una particella appartenente alla specie i -esima e in condizioni di equilibrio è:

$$\begin{aligned} e_i &= \frac{3}{2} R_i T + e_i^{el} && \text{per un atomo} \\ e_i &= \frac{3}{2} R_i T + R_i T + \frac{R_i \Theta_i^\nu}{e^{(\Theta_i^\nu/T)} - 1} + e_i^{el} && \text{per una molecola biatomica} \end{aligned} \quad (1.6)$$

Si noti che le equazioni 1.6 forniscono l'energia misurata rispetto all'energia di punto zero²⁹. Questo perché, in generale, non è possibile determinare con precisione l'energia di punto zero.

²⁹Nota anche come energia sensibile

Tuttavia, poiché essa è una costante, è comunque possibile calcolare i calori specifici a partire dall'energia sensibile:

$$c_{v_i} = \left(\frac{\partial e_i}{\partial T} \right)_v$$

$$c_{v_i} = \frac{3}{2}R + \frac{\partial e_i^{el}}{\partial T} \quad \text{per un atomo}$$

$$c_{v_i} = \frac{3}{2}R + R + \left(\frac{(\Theta_i^\nu/T)^2 e^{(\Theta_i^\nu/T)}}{[e^{(\Theta_i^\nu/T)} - 1]^2} \right) R_i + \frac{\partial e_i^{el}}{\partial T} \quad \text{per una molecola biatomica}$$

Tali relazioni evidenziano che, quando l'energia vibrazionale delle molecole e degli atomi, così come l'energia elettronica degli atomi, non è trascurabile rispetto all'energia traslazionale e rotazionale, i calori specifici non possono più essere considerati costanti.

1.3.3 Composizione di equilibrio di gas chimicamente reattivi

Si consideri la seguente reazione chimica:



Le specie chimiche sul lato sinistro sono chiamate **reagenti**, mentre quelle sul lato destro sono chiamate **prodotti**. È possibile definire la convenzione di scrivere qualsiasi reazione chimica come:

$$\sum_i^{N_{spe}} \nu_i A_i = 0$$

dove N_{spe} è il numero totale di specie chimiche presenti nella reazione, ν_i è il numero di moli stechiometriche associato alla specie A_i . È un numero positivo per i prodotti e negativo per i reagenti. Ad esempio, nella 1.7, si ha $\nu_{H_2} = -1$, $\nu_O = -1$, $\nu_{OH} = 1$, $\nu_H = 1$. È possibile definire una **costante di equilibrio** k_p per qualsiasi reazione chimica.

$$K_p(T) = \prod_i^{N_{spe}} p_i^{\nu_i}$$

La costante di equilibrio dipende esclusivamente dalla temperatura. Per una data reazione chimica, essa può talvolta essere determinata sperimentalmente e, in ogni caso, può sempre essere calcolata attraverso la termodinamica statistica. Una volta noto K_p , è possibile determinare la composizione di equilibrio di una miscela gassosa.

Nel seguito, si analizzerà il procedimento per il calcolo della costante di equilibrio, utilizzando la termodinamica statistica.

Si consideri una miscela di gas composta da tre specie chimiche: A , B e AB . Queste specie occupano un dato volume V ed esistono a temperatura T e pressione p .

La reazione chimica che regola la composizione della miscela di gas è la seguente:



Inoltre, si supponga di essere in condizioni di equilibrio, ovvero che il sistema abbia avuto tempo sufficiente per adattarsi a una composizione fissa nelle condizioni termodinamiche descritte da V , T e p . Ciò implica che la reazione chimica considerata avvenga con la stessa frequenza in entrambe le direzioni, diretta e inversa. Ora, indicando con N^A , N^B e N^{AB} il numero di particelle delle specie A , B e AB , rispettivamente, presenti nella miscela di gas. Ogni tipo di particella possiede i suoi livelli energetici, degenerazioni e popolazioni unici:

$$A : \begin{cases} \varepsilon_0^A, \varepsilon_1^A, \varepsilon_j^A, \dots \\ g_0^A, g_1^A, g_j^A, \dots \\ N_0^A, N_1^A, N_j^A, \dots \end{cases} \quad B : \begin{cases} \varepsilon_0^B, \varepsilon_1^B, \varepsilon_j^B, \dots \\ g_0^B, g_1^B, g_j^B, \dots \\ N_0^B, N_1^B, N_j^B, \dots \end{cases} \quad AB : \begin{cases} \varepsilon_0^{AB}, \varepsilon_1^{AB}, \varepsilon_j^{AB}, \dots \\ g_0^{AB}, g_1^{AB}, g_j^{AB}, \dots \\ N_0^{AB}, N_1^{AB}, N_j^{AB}, \dots \end{cases}$$

Le energie di punto zero sono generalmente diverse per le tre specie distinte:

$$\varepsilon_0^A \neq \varepsilon_0^B \neq \varepsilon_0^{AB}$$

e quindi la reazione chimica sopra descritta induce un cambiamento nell'energia di punto zero, che viene definito nel modo seguente:

$$\Delta\varepsilon_0 = \varepsilon_0^B + \varepsilon_0^A - \varepsilon_0^{AB}$$

La termodinamica statistica ci informa che, anche in una miscela di gas, ogni specie segue la distribuzione di Boltzmann:

$$N_j^A = N^A \frac{g_j^A e^{-\frac{\varepsilon_j^A}{k_B T}}}{Q^A} \quad ; \quad N_j^B = N^B \frac{g_j^B e^{-\frac{\varepsilon_j^B}{k_B T}}}{Q^B} \quad ; \quad N_j^{AB} = N^{AB} \frac{g_j^{AB} e^{-\frac{\varepsilon_j^{AB}}{k_B T}}}{Q^{AB}}$$

Inoltre, un altro risultato della termodinamica statistica è che il numero totale di particelle di ciascuna specie è legato dalla seguente equazione:

$$\frac{N^{AB}}{N^A N^B} = \frac{Q^{AB}}{Q^A Q^B} e^{\frac{\Delta\varepsilon_0}{k_B T}}$$

che viene chiamata **legge di azione di massa per una miscela di gas in equilibrio**. Analogamente a quanto esposto per una singola specie, i risultati precedentemente ottenuti derivano dalla determinazione della distribuzione più probabile delle particelle, applicata in questo caso a una miscela di gas. Tuttavia, per una miscela di gas, ci sono alcune condizioni restrittive che hanno portato ai risultati precedentemente illustrati. La prima condizione è che l'energia totale deve essere costante, e quindi:

$$\begin{aligned} & \sum_j N_j^A \varepsilon_j^A + \sum_j N_j^B \varepsilon_j^B + \sum_j N_j^{AB} \varepsilon_j^{AB} = \text{costante} \\ \Rightarrow & \sum_j N_j^A (\varepsilon_j^A + \varepsilon_0^A) + \sum_j N_j^B (\varepsilon_j^B + \varepsilon_0^B) + \sum_j N_j^{AB} (\varepsilon_j^{AB} + \varepsilon_0^{AB}) = \text{costante} \end{aligned}$$

La seconda condizione è che il numero di atomi di un dato elemento chimico del sistema, combinato o non combinato, deve rimanere costante (conservazione della massa degli elementi chimici), e quindi:

$$\begin{aligned}\sum_j N_j^A + \sum_j N_j^{AB} &= N_A = \text{costante} \\ \sum_j N_j^B + \sum_j N_j^{AB} &= N_B = \text{costante}\end{aligned}$$

La legge di azione di massa può essere riscritta in una forma più utile applicando la legge dei gas perfetti per la miscela di gas e per una singola specie:

$$\begin{aligned}pV &= Nk_B T \\ p_i V &= N_i k_B T\end{aligned}$$

Nell'esempio adottato, si ottiene:

$$\frac{N^{AB}}{N^A N^B} = \frac{Q^{AB}}{Q^A Q^B} e^{\frac{\Delta \varepsilon_0}{k_B T}} = \frac{p_{AB}}{p_{APB}} \frac{k_B T}{V} \Rightarrow \frac{p_{AB}}{p_{APB}} = \frac{V}{k_B T} \frac{Q^{AB}}{Q^A Q^B} e^{\frac{\Delta \varepsilon_0}{k_B T}} = K_p(T)$$

dove $K_p(T)$ è la costante di equilibrio per la reazione d'esempio 1.7.

Per una reazione chimica scritta come illustrato in precedenza:

$$\sum_i^{N_{spe}} \nu_i A_i = 0$$

È possibile generalizzare la legge di azione di massa:

$$K_p(T) = \prod_j p_j^{\nu_j} = \left(\frac{k_B T}{V} \right)^{\sum_j \nu_j} e^{-\frac{\Delta \varepsilon_0}{k_B T}} \prod_j Q_j^{\nu_j} \quad (1.8)$$

È utile illustrare un esempio concreto. Si consideri l'aria come una miscela potenzialmente composta da O_2 , N_2 , NO , O , N . Supponendo di conoscere i valori di pressione e temperatura e di voler valutare la composizione dati p e T . Per prima cosa, è necessario scrivere un insieme di reazioni chimiche che possono aver luogo e poi bisognerebbe applicare l'equazione 1.8.

Di solito si ipotizza che siano 17 le reazioni chimiche importanti per l'aria³⁰. Cinque reazioni sono di dissociazione per l'ossigeno molecolare, cinque di dissociazione per l'azoto molecolare e cinque di dissociazione per il monossido di azoto. Inoltre, ci sono anche 2 reazioni di scambio, che possono svolgere un ruolo importante in determinate condizioni.

³⁰Si trascurano i processi di ionizzazione

| Reazione | Categoria |
|------------------------------------|---------------------|
| $O_2 + O \rightarrow 2O + O$ | dissociazione O_2 |
| $O_2 + N \rightarrow 2O + N$ | |
| $O_2 + NO \rightarrow 2O + NO$ | |
| $O_2 + O_2 \rightarrow 2O + O_2$ | |
| $O_2 + N_2 \rightarrow 2O + N_2$ | |
| $N_2 + O \rightarrow 2N + O$ | dissociazione N_2 |
| $N_2 + N \rightarrow 2N + N$ | |
| $N_2 + NO \rightarrow 2N + NO$ | |
| $N_2 + O_2 \rightarrow 2N + O_2$ | |
| $N_2 + N_2 \rightarrow 2N + N_2$ | |
| $NO + O \rightarrow N + O + O$ | dissociazione NO |
| $NO + N \rightarrow N + O + N$ | |
| $NO + NO \rightarrow N + O + NO$ | |
| $NO + O_2 \rightarrow N + O + O_2$ | |
| $NO + N_2 \rightarrow N + O + N_2$ | |
| $NO + O \rightarrow N + O_2$ | Reazioni di scambio |
| $N_2 + O \rightarrow N + NO$ | |

Tabella 1.3: Reazioni chimiche per un modello di aria

Applicando la 1.8 all'insieme di reazioni chimiche presentate nella tabella 1.3, si ottengono cinque differenti equazioni algebriche:

$$\frac{p_O^2}{p_{O_2}} = K_{p,1} = K_{p,2} = K_{p,3} = K_{p,4} = K_{p,5} \equiv K_{p,O_2diss.}$$

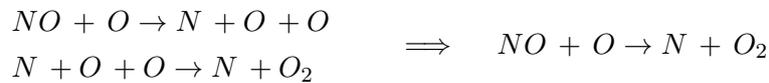
$$\frac{p_N^2}{p_{N_2}} = K_{p,6} = K_{p,7} = K_{p,8} = K_{p,9} = K_{p,10} \equiv K_{p,N_2diss.}$$

$$\frac{p_{NPO}}{p_{NO}} = K_{p,11} = K_{p,12} = K_{p,13} = K_{p,14} = K_{p,15} \equiv K_{p,NOdiss.}$$

$$\frac{p_{NPO_2}}{p_{NOPO}} = K_{p,16}$$

$$\frac{p_{NPNNO}}{p_{N_2PO}} = K_{p,17}$$

Tuttavia, è facile dimostrare che le ultime due equazioni possono essere ottenute direttamente dalle prime tre, così che solo tre equazioni sono indipendenti. Infatti:



Pertanto:

$$\frac{p_{NPO}}{p_{NO}} = K_{p,NOdiss.} \quad \Rightarrow \quad \frac{p_{NPO_2}}{p_{NO}p_O} = K_{p,16} = \frac{p_{NPO}p_{O_2}}{p_{NO}p_O^2} = \frac{K_{p,NOdiss.}}{K_{p,O_2diss.}}$$

$$\frac{p_{O_2}}{p_O^2} = \frac{1}{K_{p,O_2diss.}}$$

È possibile determinare la composizione della miscela utilizzando due ulteriori relazioni. Queste possono essere derivate considerando che, in assenza di reazioni nucleari, la massa degli elementi chimici nella miscela deve rimanere costante. Per far rispettare questa condizione, è utile introdurre una tabella che contenga il numero di elementi "ie" contenuti in ciascuna specie chimica "is". Ad esempio, per una miscela contenente le specie chimiche O, N, NO, O₂ e N₂, si ha

| <i>el \ sp</i> | O | N | NO | O ₂ | N ₂ |
|----------------|---|---|----|----------------|----------------|
| O | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 |
| N | 0 | 1 | 1 | 0 | 2 |

Tabella 1.4: Numero di elementi contenuti in ciascuna specie chimica

Gli elementi della tabella 1.4 sono definiti come $a_{ie,is}$ dove "ie" è l'indice dell'elemento e "is" è l'indice della specie.

Ora si impone la condizione che il numero di particelle di ciascun elemento per massa totale deve essere conservato, ovvero:

$$\frac{N_{ie}}{m} = cost = \frac{(N_{ie})_0}{m} \quad \forall ie$$

$$\frac{N_{ie}}{m} = \frac{\sum_{is} a_{ie,is} N_{is} N_A}{m} = N_A \sum_{is} a_{ie,is} q_{is}$$

quindi la condizione che bisogna applicare per ogni elemento è

$$\sum_{is} a_{ie,is} q_{is} = \sum_{is} a_{ie,is} (q_{is})_0 \quad \forall ie$$

È possibile riscrivere questo tipo di condizioni in termini di pressioni parziali, osservando che:

$$p_{is} = \rho q_{is} \mathcal{R} T$$

Si osservi inoltre che, poiché la massa totale deve essere conservata, è possibile sostituire una delle condizioni per gli elementi chimici con la seguente condizione:

$$\sum_{is} p_{is} = p$$

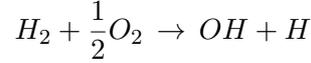
In generale, la composizione di equilibrio di una miscela di gas è definita dalle equazioni della costante di equilibrio di $N_{spe}-N_{ele}$ e dalle equazioni di conservazione della massa degli elementi di N_{ele} ³¹.

³¹È possibile sostituirla con la conservazione della massa totale

1.3.4 Calore di reazione

Durante una reazione chimica, una certa quantità di calore viene assorbita o rilasciata. Nel primo caso si parla di reazioni endotermiche, nel secondo di reazioni esotermiche.

Si consideri la reazione:



Si immagini che il sistema sia composto da una mole di H_2 e mezza mole di O_2 e che questi reagenti siano a una certa temperatura, T_{ref} . Se ora si lascia che la reazione avvenga a pressione costante, alla fine del processo si avrà una mole di OH e una mole di H come prodotti. Tuttavia, il sistema sarà ora a una temperatura T_2 che è diversa da T_{ref} . Per riportare il sistema alla temperatura iniziale T_{ref} , è necessario aggiungere o sottrarre calore, a seconda che la reazione sia stata endotermica o esotermica. Tale calore è chiamato **calore di reazione**, $\Delta\mathcal{H}_{T_{ref}}^R$.

Il calore di reazione è definito a una data temperatura di riferimento, T_{ref} . È possibile definire il calore di reazione come la differenza dell'entalpia (per mole) dei prodotti a T_{ref} e dell'entalpia (per mole) dei reagenti, sempre a T_{ref} :

$$\Delta\mathcal{H}_{T_{ref}}^R = \left(\mathcal{H}_{OH} + \mathcal{H}_H - \mathcal{H}_{H_2} - \frac{1}{2}\mathcal{H}_{O_2} \right)_{T_{ref}} \quad (1.9)$$

Tale definizione può essere giustificata nel seguente modo: nel momento in cui è stato introdotto il concetto di calore di reazione, si è affermato che esso rappresenta la quantità di calore che deve essere fornita o rimossa dal sistema affinché, dopo che la reazione ha avuto luogo, la temperatura finale coincida con quella iniziale. Poiché il sistema è considerato isolato, l'entalpia complessiva deve rimanere costante prima e dopo la reazione; è la temperatura a variare, non l'entalpia. Di conseguenza, si ha:

$$\left(\mathcal{H}_{H_2} + \frac{1}{2}\mathcal{H}_{O_2} \right)_{T_{ref}} = (\mathcal{H}_{OH} + \mathcal{H}_H)_{T_2} \quad (1.10)$$

Quando il calore è stato introdotto nel sistema a pressione costante per portare i prodotti a $T = T_{ref}$, ha prodotto una variazione di entalpia che è esattamente uguale alla quantità di calore introdotta nel sistema. Quindi:

$$(\mathcal{H}_{OH} + \mathcal{H}_H)_{T_2} - (\mathcal{H}_{OH} + \mathcal{H}_H)_{T_{ref}} = \Delta\mathcal{H}_{T_{ref}}^R \quad (1.11)$$

Unendo le equazione 1.10 e 1.11, si ottiene la definizione di calore di reazione mostrata in 1.9. La reazione si definisce endotermica se il calore di reazione è positivo ed esotermica se il calore di reazione è negativo.

1.3.5 Proprietà termodinamiche di un gas chimicamente reattivo in equilibrio

Nota la procedura per valutare le proprietà termodinamiche di una singola specie chimica e il metodo per determinare la concentrazione di ciascuna specie in una miscela in condizioni di equilibrio, è possibile combinare queste conoscenze per calcolare le proprietà termodinamiche di una miscela di gas chimicamente reattiva all'equilibrio.

In particolare, ci si concentra sull'entalpia, poiché essa rappresenta una variabile fondamentale nella dinamica dei gas. Per una miscela chimicamente reattiva, l'entalpia specifica, h , può essere determinata come:

$$h = \sum_{i=1}^{N_s} y_i h_i = \sum_{i=1}^{N_s} q_i \mathcal{H}_i$$

o in termini di entalpia per unità di mole:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N_s} X_i \mathcal{H}_i$$

X_i è la frazione molare, cioè il numero di moli della specie i -esima diviso per il numero totale di moli della miscela. H_i è il valore assoluto dell'entalpia della specie i -esima per unità di mole della stessa specie i -esima.

Tale entalpia può essere interpretata come la somma dell'entalpia sensibile (cioè la misura dell'entalpia sopra il punto zero) e dell'energia di punto zero della specie i -esima per unità di mole della stessa specie i -esima:

$$\mathcal{H}_i = \underbrace{(\mathcal{H} - \mathcal{E}_0)_i}_{\text{entalpia sensibile}} + \mathcal{E}_{0i} \quad \text{or} \quad \mathcal{H}_i = \underbrace{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)_i}_{\text{energia sensibile}} + \mathcal{R}T + \mathcal{E}_{0i}$$

In questa equazione appaiono entalpia ed energia sensibile di una singola specie chimica e sono quantità che sono state determinate mediante la meccanica statistica. Ora, dividendo l'energia sensibile nei vari contributi provenienti dai modi dell'energia interna, è possibile scrivere³²:

$$\mathcal{H}_i = (\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)_i + \mathcal{R}T + \mathcal{E}_{0i} = \underbrace{\frac{3}{2}\mathcal{R}T + \mathcal{R}T + \frac{\mathcal{R}\Theta_i^v}{e^{(\Theta_i^v/T)} - 1}}_{\text{traslazione + rotazione + vibrazione}} + \mathcal{E}^{el} + \mathcal{R}T + \mathcal{E}_{0i}$$

dove:

$$(\mathcal{H} - \mathcal{E}_0)_i = \frac{3}{2}\mathcal{R}T + \mathcal{R}T + \frac{\mathcal{R}\Theta_i^v}{e^{(\Theta_i^v/T)} - 1} + \mathcal{E}^{el} + \mathcal{R}T$$

Si noti che, in condizioni di equilibrio, l'entalpia sensibile della specie i -esima è funzione solo della temperatura.

Anche se non è noto come calcolare l'energia di punto zero, e quindi non è possibile valutare l'entalpia assoluta di una singola specie e quella di una miscela, questo non rappresenta un problema per l'analisi. Infatti, si è quasi sempre interessati ai cambiamenti di energia e non è quasi mai necessario conoscere il valore assoluto delle energie in gioco.

Si consideri ora una situazione in cui si verifica un cambiamento di energia. Ad esempio, ipotizzando due diverse posizioni in un campo di flusso. Nella prima posizione, l'entalpia assoluta per unità di massa sarà:

$$h_1 = \sum_{i=1}^{N_s} (q_i \mathcal{H}_i)_1 = \sum_{i=1}^{N_s} [q_i (\mathcal{H} - \mathcal{E}_0)_i]_1 + \sum_{i=1}^{N_s} (q_i \mathcal{E}_{0i})_1 \quad \text{ovvero} \quad h_1 = h_{\text{sens}_1} + e_{01}$$

mentre nella seconda:

$$h_2 = \sum_{i=1}^{N_s} (q_i \mathcal{H}_i)_2 = \sum_{i=1}^{N_s} [q_i (\mathcal{H} - \mathcal{E}_0)_i]_2 + \sum_{i=1}^{N_s} (q_i \mathcal{E}_{0i})_2 \quad \text{ovvero} \quad h_2 = h_{\text{sens}_2} + e_{02}$$

³²Per una specie biatomica

La variazione di entalpia tra la prima e la seconda posizione é:

$$h_2 - h_1 = h_{sens_2} - h_{sens_1} + e_{0_2} - e_{0_1} \quad \text{ovvero} \quad \Delta h = \Delta h_{sens} + \Delta e_0$$

Pertanto, ciò che bisogna conoscere non è il valore assoluto dell'energia di punto zero, ma la variazione dell'energia di punto zero, che può essere ottenuta dalle misurazioni.

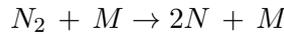
Per valutare la variazione dell'energia di punto zero, è necessario introdurre il concetto di **calore di formazione** di una data specie chimica. Questo è correlato al concetto di calore di reazione³³.

Lo stato standard di una sostanza è la forma più stabile a 298.16 K ³⁴ e 1 atm di pressione. Ad esempio, azoto e ossigeno nel loro stato standard sono nella forma di N_2 e O_2 e non nella forma di N e O .

Quando si verifica una reazione con tutti i reagenti e i prodotti nei loro stati standard, il calore di reazione è chiamato **entalpia standard di reazione** $(\Delta \mathcal{H})^S$. Se tale reazione chimica rappresenta la formazione di una specie chimica dai suoi "elementi" (in condizioni standard), allora l'entalpia standard di reazione di quella reazione è anche l'entalpia standard di formazione $(\Delta \mathcal{H}_f)^S$ della specie chimica.

Per definizione, l'entalpia standard di formazione della forma più stabile di qualsiasi elemento è zero perché non è necessaria alcuna reazione di formazione quando l'elemento è già nel suo stato standard. Ad esempio, le entalpie standard di formazione di O_2 e N_2 sono entrambe uguali a zero.

A titolo di esempio, si consideri la formazione di N da N_2 attraverso una reazione di dissociazione³⁵:



Il calore di formazione standard per questa reazione (trascurando il contributo dell'energia vibrazionale e delle energie elettroniche, che è piccolo a T_s ³⁶) è:

$$\left. \begin{array}{l} \mathcal{H}_{N_2}^s = \frac{7}{2} \mathcal{R}T_s + \mathcal{E}_{0_{N_2}} \\ \mathcal{H}_N^s = \frac{5}{2} \mathcal{R}T_s + \mathcal{E}_{0_N} \end{array} \right\} \implies (\Delta \mathcal{H}_f)_N^s = 2\mathcal{H}_N^s - \mathcal{H}_{N_2}^s = \frac{3}{2} \mathcal{R}T_s + 2\mathcal{E}_{0_N} - \mathcal{E}_{0_{N_2}}$$

Dall'equazione appena mostrata è possibile osservare come il calore di formazione standard sia calcolato come la differenza tra l'entalpia dei prodotti con l'entalpia dei reagenti a temperatura T_s . Inoltre, si osservi che $(\Delta \mathcal{H}_f)_N^s$ coincide con il calore di reazione se $T_{ref} = T_s$.

Analogamente, è possibile definire il calore di formazione riferito allo zero assoluto, assumendo che tutti i reagenti e i prodotti siano considerati in tale condizione termodinamica. In questo caso, si ha:

$$(\Delta \mathcal{H}_f)_N^0 = 2\mathcal{H}_N^0 - \mathcal{H}_{N_2}^0 = 2\mathcal{E}_{0_N} - \mathcal{E}_{0_{N_2}}$$

Per definizione l'entalpia di qualsiasi specie allo zero assoluto è l'energia di punto zero. In generale, è possibile affermare che la variazione di energia di punto zero in una reazione chimica è uguale alla differenza tra i calori di formazione allo zero assoluto dei prodotti meno i calori

³³Così come a quello di entalpia di reazione

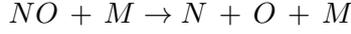
³⁴ 25.16° C , o "temperatura ambiente" standard

³⁵M indica una generica molecola

³⁶ T_s indica la temperatura allo stato standard

di formazione allo zero assoluto dei reagenti. Questo può essere già visto dall'esempio appena riportato, dove la variazione di energia di punto zero $\Delta\mathcal{E}_0 = 2\varepsilon_{0N} - \varepsilon_{0N_2}$ è uguale a $(\Delta\mathcal{H}_f)_N^0$, cioè il calore di formazione allo zero assoluto dei prodotti, meno $(\Delta\mathcal{H}_f)_{N_2}^0 = 0$, cioè il calore di formazione dei reagenti.

Per dimostrare quanto appena detto, si ipotizzi un altro esempio considerando la reazione di dissociazione di NO :



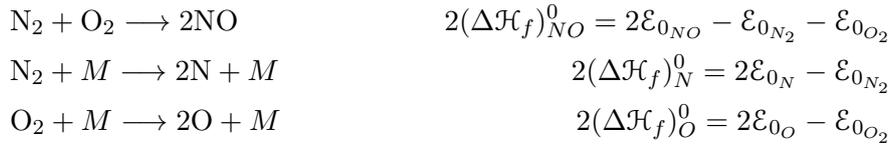
La variazione dell'energia di punto zero per la reazione appena scritta è, per definizione:

$$\Delta\mathcal{E}_0 = \varepsilon_{0N} + \varepsilon_{0O} - \varepsilon_{0NO}$$

In accordo con quanto affermato in precedenza, la variazione dell'energia di punto zero può essere determinata anche attraverso la seguente espressione:

$$\Delta\mathcal{E}_0 = (\Delta\mathcal{H}_f)_{NO}^0 - (\Delta\mathcal{H}_f)_N^0 - (\Delta\mathcal{H}_f)_O^0 \quad (1.12)$$

Per dimostrare questa affermazione, è possibile considerare tre equazioni chimiche che descrivono la formazione dei prodotti e dei reagenti coinvolti nella reazione di dissociazione del monossido di azoto:



Sottraendo la seconda e la terza dalla prima e dividendo per due si ottiene esattamente la 1.12. Se ora si confrontano le due relazioni scritte per la variazione di energia di punto zero:

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{E}_0 &= \varepsilon_{0N} + \varepsilon_{0O} - \varepsilon_{0NO} \\ \Delta\mathcal{E}_0 &= (\Delta\mathcal{H}_f)_{NO}^0 - (\Delta\mathcal{H}_f)_N^0 - (\Delta\mathcal{H}_f)_O^0 \end{aligned}$$

È possibile notare che esiste una corrispondenza uno a uno tra le energie di punto zero e i calori di formazione allo zero assoluto. Questa relazione risulta particolarmente interessante. Fino a questo punto, infatti, l'entalpia di una miscela è stata espressa come:

$$h = \sum_{i=1}^{N_s} q_i (\mathcal{H} - \varepsilon_0)_i + \sum_{i=1}^{N_s} q_i \varepsilon_{0i}$$

ma a questo punto potrebbe anche essere riformulata nel seguente modo:

$$h = \sum_{i=1}^{N_s} q_i (\mathcal{H} - \varepsilon_0)_i + \sum_{i=1}^{N_s} q_i (\Delta\mathcal{H}_f)_i^0$$

Le due equazioni appena introdotte forniscono valori differenti per l'entalpia. Tuttavia, entrambe possono essere impiegate per il calcolo delle variazioni di entalpia e, se utilizzate in questo modo, conducono esattamente al medesimo risultato. Di conseguenza, mentre

$$\sum_{i=1}^{N_s} q_i \varepsilon_{0i}$$

è la vera energia di punto zero della miscela, è possibile vedere come energia di punto zero “effettiva” della miscela la seguente relazione:

$$\sum_{i=1}^{N_s} q_i (\Delta \mathcal{H}_f)_i^0$$

$(\Delta \mathcal{H}_f)_i^0$ è il calore di formazione allo zero assoluto per mole. Per ottenere il calore di formazione allo zero assoluto per unità di massa, bisogna solo dividere per il peso molecolare:

$$(\Delta_f)_i^0 = \frac{(\Delta \mathcal{H}_f)_i^0}{\mathcal{M}}$$

Quindi, da ora in poi, l'entalpia di una miscela di gas sarà scritta come:

$$h = \sum_{i=1}^{N_s} q_i (\mathcal{H} - \varepsilon_0)_i + \sum_{i=1}^{N_s} q_i (\Delta \mathcal{H}_f)_i^0 = \sum_{i=1}^{N_s} y_i (h - e_0)_i + \sum_{i=1}^{N_s} y_i (\Delta h_f)_i^0$$

dove il primo addendo rappresenta l'entalpia sensibile della miscela mentre il secondo il calore di formazione della miscela.

1.3.6 Non-equilibrio

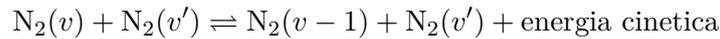
Nei paragrafi precedenti si è supposto che le miscele di gas fossero in condizioni di equilibrio, ovvero si è supposto che il gas avesse abbastanza tempo affinché le energie interne e la composizione chimica potessero raggiungere lo stato di equilibrio. Tale ipotesi implica l'idea che la redistribuzione dei modi dell'energia interna e le reazioni chimiche richiedano un tempo finito per verificarsi. In generale, tutti questi processi si verificano perché si verificano collisioni molecolari o interazioni radiative. Considerando solo le collisioni molecolari, è noto che non tutte le collisioni eccitano i diversi modi dell'energia interna o portano a dissociazioni o ricombinazioni. Il motivo è che non tutte le collisioni coinvolgono abbastanza energia perché si verifichi una reazione e non tutte le collisioni con abbastanza energia portano effettivamente a una reazione. Quindi, mentre l'ordine di grandezza del numero di collisioni necessarie per raggiungere l'equilibrio traslazionale e rotazionale è $\mathcal{O}(10)$, sale a $\mathcal{O}(10^4)$ per raggiungere l'equilibrio vibrazionale ed è ancora più grande, ovvero $> \mathcal{O}(10^4)$ perché si verifichi la dissociazione. Le collisioni richiedono tempo e il numero di collisioni per unità di tempo dipende dalla densità e dalla temperatura del gas. Prima di raggiungere le condizioni di equilibrio, il gas sperimenterà sempre, per un certo periodo di tempo, una fase di **rilassamento** in cui la sua distribuzione di energia interna e la sua composizione cambieranno nel tempo. In tale fase, il gas è in condizioni di **non equilibrio**.

Come esempio di gas in non equilibrio, si immagini di poter aumentare improvvisamente la temperatura in una stanza dalla temperatura ambiente fino a 5000 K . Si mantiene la pressione costante a 1 atm . Si ricorda che si sta considerando un gas stazionario, ovvero un gas a riposo. A 300 K , l'energia traslazionale dell'aria è di circa 129 KJ/kg , l'energia rotazionale è di circa 86 KJ/kg e l'energia vibrazionale è di circa 87 J/kg ³⁷. L'energia elettronica è ancora più piccola. La composizione della miscela è $y_{O_2} > 0.233$ e $y_{N_2} > 0.767$. A 5000 K e 1 atm , in condizioni di equilibrio, la composizione della miscela è $y_O > 0.220$, $y_N > 0.018$, $y_{NO} > 0.021$, $y_{O_2} > 0.002$, $y_{N_2} > 0.739$. La somma delle energie traslazionali e rotazionali è di circa 5.5 MJ/kg , l'energia vibrazionale è di circa 0.79 MJ/kg , il calore di formazione è di circa 4.1 MJ/kg . Un cambiamento così importante, che coinvolge reazioni di eccitazione energetica, dissociazione e ricombinazione, non avviene istantaneamente, ma richiede un certo lasso di tempo per verificarsi.

³⁷Ecco perché l'energia vibrazionale è trascurata a temperatura ambiente.

1.3.7 Non-equilibrio vibrazionale

Il tasso di variazione temporale dell'energia vibrazionale può essere derivato dalla termodinamica statistica. Considerando esclusivamente transizioni quantistiche singole, ossia quei processi in cui una molecola biatomica passa da un livello di energia quantistica a quello adiacente (le transizioni più probabili), e assumendo che l'energia acquisita o ceduta dalla molecola durante tale transizione si traduca in una corrispondente variazione dell'energia cinetica traslazionale delle molecole, si ottiene dalla seguente reazione:



v e v' rappresentano rispettivamente il v -esimo e il v' -esimo livello energetico vibrazionale. Allora l'**equazione della velocità di vibrazione** è data da:

$$\left(\frac{de_i^v}{dt} \right)_{V-T} = \frac{e_i^{v,eq} - e_i^v}{\tau_i^{V-T}} \quad (1.13)$$

dove V-T sta per trasferimento "vibrazione-traslazione" (trasferimento V-T) e indica che l'equazione di velocità 1.13 tiene conto solo di reazioni come quella scritta sopra. Si noti che la velocità di variazione temporale di e_i^v è proporzionale alla "distanza" dalle condizioni di equilibrio alla temperatura di roto-traslazione³⁸ ed è inversamente proporzionale al **tempo di rilassamento vibrazionale**, τ_i^{V-T} .

Per descrivere l'effetto della *driving force*, si consideri il seguente scenario: senza variare la temperatura, si supponga che sia possibile incrementare improvvisamente l'energia vibrazionale di un gas biatomico a un livello superiore rispetto a quello di equilibrio corrispondente a tale temperatura³⁹.

In base alle equazioni che regolano la velocità dei processi vibrazionali, una *driving force* negativa comporterebbe una progressiva riduzione dell'energia vibrazionale fino al raggiungimento del valore di equilibrio. Tuttavia, la diminuzione dell'energia vibrazionale delle molecole si tradurrebbe in un aumento dell'energia traslazionale e rotazionale del gas.

Questo fenomeno può essere interpretato sia attraverso la reazione V-T precedentemente descritta, sia considerando due istanti di tempo distinti, t_1 e t_2 .

$$\Delta h = \frac{7}{2}R_iT_2 + (e_i^v)_2 - \frac{7}{2}R_iT_1 + (e_i^v)_1 = 0$$

La variazione dell'energia di punto zero è uguale a zero, perché in questo processo non si verificano reazioni chimiche.

e quindi, poiché $(e_i^v)_2 < (e_i^v)_1$, deve essere $T_2 > T_1$, cioè la temperatura roto-traslazionale, proporzionale all'energia roto-traslazionale, aumenta. L'aumento della temperatura roto-traslazionale produce anche un aumento del valore di equilibrio dell'energia vibrazionale.

La situazione appena descritta è ben illustrata nella Figura 1.25. Si noti che, per tempi grandi, sia le energie vibrazionali di non equilibrio che quelle di equilibrio raggiungeranno un valore comune.

Poiché esiste una formula per l'energia vibrazionale di equilibrio che è funzione solo della temperatura, è anche possibile definire una temperatura vibrazionale, che si ottiene ricavando la temperatura dalla formula dell'energia vibrazionale.

³⁸*Driving force*

³⁹Un esempio pratico di questa ipotesi è l'impiego di un laser

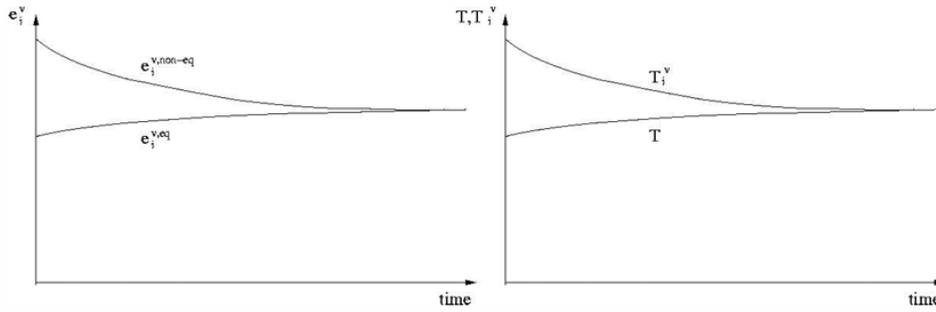


Figura 1.25: Confronto tra energie vibrazionali e temperature in caso di equilibrio e non equilibrio

Nel caso dell'oscillatore armonico infinito, si ha:

$$T_i^v = \frac{\Theta_i^v}{\ln \left(\frac{R_i \Theta_i^v}{e_i^v} + 1 \right)}$$

Si noti che e_i^v è l'energia vibrazionale in condizioni di non equilibrio. Quindi, in condizioni di non equilibrio, T_i^v è diversa dalla temperatura roto-traslazionale, e in particolare sarà $T_i^v > T$ se $e_i^v > e_i^{v,eq}$ e $T_i^v < T$ se $e_i^v < e_i^{v,eq}$. In condizioni di equilibrio le temperature vibrazionale e roto-traslazionale coincidono.

Poiché in una miscela possono essere presenti più specie chimiche in condizioni di non equilibrio, possono esistere più temperature vibrazionali associate alle diverse specie. Ad esempio, nell'aria, dove O_2 , N_2 e NO possiedono un'energia vibrazionale che può essere in condizioni di non equilibrio, è possibile definire tre temperature vibrazionali: $T_{O_2}^v$, $T_{N_2}^v$ e T_{NO}^v .

Il **tempo di rilassamento vibrazionale** nell'equazione della velocità di trasferimento vibrazionale V-T è una funzione sia della temperatura che della pressione. Un'espressione tipica per il tempo di rilassamento vibrazionale è data da:

$$\tau^{V-T} p = C_1 T^{a_1} e^{[(\frac{C_2}{T})^{a_2} - C_3]}$$

In letteratura è possibile trovare diverse formulazioni per il tempo di rilassamento vibrazionale. Sebbene la forma generale delle espressioni relative al tempo di rilassamento possa essere derivata mediante considerazioni basate sulla teoria cinetica, i valori delle costanti che compaiono in tali espressioni sono generalmente determinati sperimentalmente. Questo è un problema tipico dei sistemi in non-equilibrio, che influenza anche le velocità di reazione chimica: i dati sulle velocità di rilassamento sono incerti e sono spesso validi solo in condizioni vicine agli esperimenti in cui sono stati ottenuti.

In letteratura, viene fatta una distinzione tra tempi di rilassamento vibrazionale per specie biatomiche a seconda del partner in collisione. Ad esempio, in una miscela di N_2 puro, le uniche collisioni che causano rilassamento vibrazionale sono quelle tra le stesse molecole di N_2 . In questo caso, il tempo di rilassamento vibrazionale è unico ed è indicato come $\tau_{N_2 N_2}^{V-T}$. Tuttavia, se nella miscela di gas sono presenti anche altre specie chimiche, possono essere definiti altri tempi di rilassamento vibrazionale.

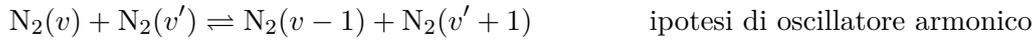
Per l'aria ad alta temperatura, dove O_2 , N_2 e NO sono le molecole vibranti, ma dove possono essere presenti anche O e N , è possibile immaginare un tempo di rilassamento vibrazionale per N_2 dovuto a collisioni di atomi di N con molecole di N_2 , o un tempo di rilassamento vibrazionale per O_2 derivante da collisioni di molecole di O_2 con molecole di NO , e così via. In particolare, le collisioni con gli atomi sono molto efficaci per il rilassamento vibrazionale di una specie biatomica e devono essere prese in considerazione.

Per ottenere il tempo di rilassamento vibrazionale complessivo per la i -esima specie considerando le collisioni con tutte le specie chimiche presenti nella miscela, viene spesso utilizzata la seguente formula:

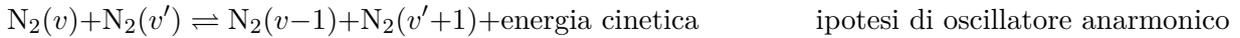
$$\tau_i^{V-T} = \frac{1}{\mathcal{M} \sum_{j=1}^{N_s} \frac{q_j}{\tau_{i,j}^{V-T}}}$$

dove i indica la i -esima specie e j ogni partner in collisione.

Il trasferimento di energia vibrazione-traslazione non è l'unico possibile meccanismo di scambio di energia vibrazionale. Un altro meccanismo può essere importante in determinate condizioni, vale a dire lo **scambio di energia "vibrazione-vibrazione"** (trasferimento V-V). Ad esempio, tale meccanismo potrebbe essere descritto dalla reazione:



Nel caso del modello dell'oscillatore armonico, la spaziatura tra due livelli di energia vibrazionale adiacenti è costante e quindi il trasferimento V-V non produce alcun eccesso di energia. Al contrario, adottando il modello dell'oscillatore anarmonico, il singolo salto quantico implica il trasferimento di quantità di energia differenti a seconda dei livelli energetici coinvolti. In questo caso, si genera un eccesso di energia che viene successivamente trasferito ai gradi di libertà traslazionali.



Nel caso in cui le collisioni di trasferimento V-V coinvolgano diverse specie biatomiche, l'eccesso di energia è presente anche nel caso dell'oscillatore armonico, perché la spaziatura tra i livelli di energia delle diverse specie biatomiche è diversa.



Le formule per l'equazione della velocità vibrazionale dovuta alle collisioni di trasferimento V-V sono piuttosto complesse e non vengono mostrate qui per semplicità. Tuttavia, il contributo del trasferimento V-V viene aggiunto a quello del trasferimento V-T nell'equazione della velocità vibrazionale globale della specie i -esima, nel seguente modo:

$$\left(\frac{de_i^v}{dt} \right) = \frac{e_i^{v,eq} - e_i^v}{\tau_i^{V-T}} + \left(\frac{de_i^v}{dt} \right)_{V-V}$$

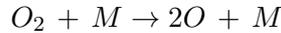
1.3.8 Non-equilibrio chimico

Si introduce ora l'analisi del non-equilibrio chimico. Sebbene il non-equilibrio vibrazionale e quello chimico siano spesso trattati separatamente, essi risultano strettamente accoppiati, influenzandosi reciprocamente.

Analogamente a quanto avviene per l'energia vibrazionale, che necessita di un certo intervallo di tempo affinché le collisioni tra particelle ne determinino il raggiungimento del valore di equilibrio, anche la composizione chimica richiede un tempo finito affinché le interazioni collisionari la conducano alla condizione di equilibrio. Durante tale intervallo temporale, il gas si trova in una condizione di non-equilibrio chimico.

Nel seguito, verrà descritto il metodo per determinare la velocità di variazione temporale delle concentrazioni di tutte le specie chimiche presenti nella miscela.

Come caso di studio, si consideri inizialmente una miscela contenente esclusivamente ossigeno, sia in forma molecolare che atomica. La reazione di dissociazione per la molecola di ossigeno O_2 è:

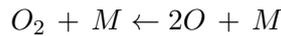


L'equazione della velocità chimica dell'ossigeno atomico, in termini di concentrazione, è:

$$\left(\frac{d[O]}{dt}\right)_f = 2k_f[O_2][M] \quad \text{velocità della reazione diretta}$$

dove $[M]$ indica la concentrazione della specie M , cioè il numero di moli di M per unità di volume. L'equazione sopra riportata descrive la variazione temporale della concentrazione di O dovuta al processo di dissociazione, il quale è attribuibile alla reazione considerata nella sua direzione diretta, ossia da sinistra a destra. Il termine k_f rappresenta la costante di velocità della reazione diretta, la quale dipende esclusivamente dalla temperatura.

Tuttavia, la medesima reazione può avvenire anche nella direzione opposta, secondo la seguente espressione:



In tal caso, la velocità di variazione temporale della concentrazione di O dovuta alla reazione inversa è data da:

$$\left(\frac{d[O]}{dt}\right)_b = 2k_b[O]^2[M] \quad \text{velocità della reazione inversa}$$

dove k_b rappresenta la costante di velocità della reazione inversa, che dipende esclusivamente dalla temperatura. Poiché i processi di reazione diretta e inversa avvengono simultaneamente, la velocità di variazione temporale netta della concentrazione di $[O]$ dovuta alla reazione:



è data dalla somma dei contributi delle due reazioni:

$$\frac{d[O]}{dt} = \left(\frac{d[O]}{dt}\right)_f + \left(\frac{d[O]}{dt}\right)_b = 2k_f[O_2][M] - 2k_b[O]^2[M] \quad \text{velocità netta di reazione}$$

Quando il sistema raggiunge le condizioni di equilibrio chimico, la velocità netta di reazione si annulla, ovvero:

$$2k_f[O_2]_{eq}[M]_{eq} - 2k_b[O]_{eq}^2[M]_{eq} \quad \text{in equilibrio chimico}$$

Da questa relazione si ottiene:

$$k_f = k_b \frac{[O]_{eq}^2}{[O_2]_{eq}}$$

L'espressione sopra riportata evidenzia che la costante di equilibrio K_p , relativa alla reazione in esame, è definita come:

$$K_p = \frac{p_O^2}{p_{O_2}} = \mathcal{R}T \frac{[O]^2}{[O_2]} \quad \text{poiché} \quad p_i = [X_i]\mathcal{R}T$$

Combinando le due equazioni precedenti, si può osservare che, per la reazione considerata, si ha:

$$K_c = \frac{k_f}{k_b} = \frac{1}{\mathcal{RT}} K_p$$

Questa relazione implica che il rapporto tra k_f e k_b può essere interpretato come una costante di equilibrio basata sulle concentrazioni piuttosto che sulle pressioni parziali.

Si estende ora l'analisi dalla reazione di dissociazione dell'ossigeno a un caso più generale. Per una generica reazione chimica elementare:

$$\sum_{i=1}^{N_s} \nu'_i X_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{N_s} \nu''_i X_i$$

la velocità di variazione temporale della concentrazione della specie X_i dovuta alla reazione diretta è espressa come:

$$\left(\frac{d[X_i]}{dt} \right)_f = (\nu''_i - \nu'_i) k_f \prod_{j=1}^{N_s} [X_j]^{\nu'_j} \quad \text{velocità della reazione diretta}$$

La velocità di variazione temporale della concentrazione della specie X_i dovuta alla reazione inversa è:

$$\left(\frac{d[X_i]}{dt} \right)_b = -(\nu''_i - \nu'_i) k_b \prod_{j=1}^{N_s} [X_j]^{\nu''_j} \quad \text{velocità della reazione inversa}$$

e infine, la velocità di variazione temporale netta della concentrazione della specie X_i è:

$$\frac{d[X_i]}{dt} = (\nu''_i - \nu'_i) \left\{ k_f \prod_{j=1}^{N_s} [X_j]^{\nu'_j} - k_b \prod_{j=1}^{N_s} [X_j]^{\nu''_j} \right\} \quad \text{velocità netta della reazione} \quad (1.14)$$

Questa equazione è anche chiamata **legge di azione di massa**.

In condizioni di equilibrio vale pertanto:

$$k_f \prod_{j=1}^{N_s} [X_j]_{eq}^{\nu'_j} = k_b \prod_{j=1}^{N_s} [X_j]_{eq}^{\nu''_j}$$

Quindi, la relazione tra la costante di equilibrio basata sulla pressione e la costante di equilibrio basata sulle concentrazioni vale:

$$K_c = \frac{k_f}{k_b} = \frac{\prod_{j=1}^{N_s} [X_j]_{eq}^{\nu''_j}}{\prod_{j=1}^{N_s} [X_j]_{eq}^{\nu'_j}} = \frac{\prod_{j=1}^{N_s} [p_j]_{eq}^{\nu''_j}}{\prod_{j=1}^{N_s} [p_j]_{eq}^{\nu'_j}} \left(\frac{1}{\mathcal{RT}} \right)^{\sum_j (\nu''_j - \nu'_j)} = K_p \left(\frac{1}{\mathcal{RT}} \right)^{\sum_j (\nu''_j - \nu'_j)}$$

Tale relazione è spesso utilizzata per esprimere la velocità di reazione inversa k_b in funzione del rapporto k_f/K_c . In questo modo, è sufficiente conoscere esclusivamente la velocità di reazione diretta e la costante di equilibrio per determinare la velocità netta di variazione temporale della composizione chimica.

$$\frac{d[X_i]}{dt} = (\nu''_i - \nu'_i) k_f \left\{ \prod_{j=1}^{N_s} [X_j]^{\nu'_j} - \frac{1}{K_c} \prod_{j=1}^{N_s} [X_j]^{\nu''_j} \right\} \quad \text{velocità netta di reazione}$$

Le costanti di velocità delle reazioni chimiche possono essere misurate sperimentalmente, tuttavia oggi, almeno in alcuni casi, possono anche essere calcolate. Un approccio classico per esprimere matematicamente una costante di velocità è usare l'equazione di Arrhenius:

$$k_f = c_1 T^\alpha e^{-\varepsilon_a/kT}$$

Dove c_1 , α ed ε_a sono determinati sperimentalmente. In particolare, ε_a è chiamata **energia di attivazione della reazione**.

Nel caso in cui la reazione considerata sia una reazione di dissociazione, allora l'energia di attivazione è la differenza tra le energie di punto zero dei prodotti e dei reagenti ed è chiamata energia di dissociazione. Ad esempio per la reazione di dissociazione di N_2 :



l'energia di dissociazione è:

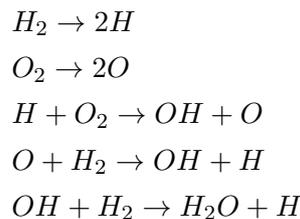
$$\varepsilon_d = \Delta\varepsilon_0 = 2(\varepsilon_0)_N - (\varepsilon_0)_{N_2}$$

Tutto il formalismo introdotto finora è valido solo se la reazione considerata è una reazione elementare, cioè una reazione che avviene in un unico passaggio. Ad esempio, una reazione di dissociazione come la 1.15 è una reazione elementare, perché una molecola di N_2 collide con un'altra particella per dare direttamente due atomi di N . Al contrario, una reazione come:



Non è una reazione elementare, perché due molecole di H_2 e una molecola di O_2 non si combinano per dare direttamente due molecole di H_2O . Tale risultato è raggiunto attraverso una serie di reazioni elementari. Inizialmente, H_2 e O_2 si dissociano, poi si forma OH e infine si genera H_2O .

La reazione 1.16 avviene, in realtà, attraverso il seguente insieme di reazioni elementari, le quali costituiscono il meccanismo di reazione che descrive la dinamica della reazione chimica complessiva 1.16:



La legge di azione di massa non può essere applicata direttamente alla reazione globale $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$. Tuttavia, essa può essere applicata a ciascuna delle reazioni elementari che compongono il meccanismo di reazione associato.

Si applicano ora i concetti sviluppati finora sulle velocità di reazione chimica a una miscela gassosa di uso comune: l'aria.

A tal fine, si considera l'aria come una miscela composta da cinque specie, ovvero O_2 , N_2 , O , N e NO . La scelta delle specie da includere nella miscela dipende dal contesto di studio. Ad esempio, in questa analisi si è deciso di trascurare la presenza di Ar , H_2O e CO_2 , le cui concentrazioni a temperatura ambiente sono generalmente molto basse. L'assenza di queste specie nel modello chimico adottato implica che si ritiene trascurabile il loro contributo alle dinamiche della miscela considerata.

Analogamente, si assume che le specie ionizzate, quali N_2^+ , O_2^+ , NO^+ , N^+ , O^+ e gli elettroni e^- , non siano rilevanti nel regime di interesse. Ciò implica che il modello chimico sviluppato è valido per temperature inferiori a circa 9000 K, al di sopra delle quali i fenomeni di ionizzazione diventano significativi.

Oltre alla selezione delle specie da includere, è necessario determinare il meccanismo di reazione appropriato per la miscela considerata. Ad esempio, nel caso del modello di aria a cinque specie, si può assumere che le principali reazioni coinvolte siano le seguenti:

| r | Reazione chimica | ν'_O | ν'_N | ν'_{NO} | ν'_{O_2} | ν'_{N_2} | ν''_O | ν''_N | ν''_{NO} | ν''_{O_2} | ν''_{N_2} |
|-----|------------------------------------|----------|----------|-------------|--------------|--------------|-----------|-----------|--------------|---------------|---------------|
| 1 | $O_2 + O \rightarrow 2O + O$ | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | $O_2 + N \rightarrow 2O + N$ | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | $O_2 + NO \rightarrow 2O + NO$ | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 2 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 4 | $O_2 + O_2 \rightarrow 2O + O_2$ | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 2 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 5 | $O_2 + N_2 \rightarrow 2O + N_2$ | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 6 | $N_2 + O \rightarrow 2N + O$ | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | 0 | 0 | 1 |
| 7 | $N_2 + N \rightarrow 2N + N$ | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | $N_2 + NO \rightarrow 2N + NO$ | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 0 |
| 9 | $N_2 + O_2 \rightarrow 2N + O_2$ | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 2 | 0 | 1 | 0 |
| 10 | $N_2 + N_2 \rightarrow 2N + N_2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | $NO + O \rightarrow N + O_2$ | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 2 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| 12 | $NO + N \rightarrow N + O + N$ | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 13 | $NO + NO \rightarrow N + O + NO$ | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 14 | $NO + O_2 \rightarrow N + O + O_2$ | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| 15 | $NO + N_2 \rightarrow N + O + N_2$ | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| 16 | $NO + O \rightarrow N + O_2$ | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| 17 | $N_2 + O \rightarrow N + NO$ | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |

Tabella 1.5: Reazioni chimiche elementari e coefficienti stechiometrici per modello d'aria a 5 specie

Per ciascuna reazione, è necessario determinare sia la velocità di reazione nella direzione diretta sia quella nella direzione inversa. In alternativa, è possibile conoscere una sola di queste due velocità e la corrispondente costante di equilibrio. Di conseguenza, la legge dell'azione di massa può essere applicata a ciascuna delle specie che compongono la miscela.

Ogni reazione sopra elencata contribuisce alla velocità di variazione di $[X_i]$, a condizione che $(\nu''_i - \nu'_i)_r \neq 0$. In generale, ricordando la 1.14, è possibile scrivere:

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \sum_{r=1}^{N_r} \left(\frac{d[X_i]}{dt} \right)_r = \sum_{r=1}^{N_r} (\nu''_i - \nu'_i)_r \left\{ k_{f_r} \prod_{j=1}^{N_s} [X_j]^{\nu'_{jr}} - k_{b_r} \prod_{j=1}^{N_s} [X_j]^{\nu''_{jr}} \right\}$$

1.3.9 Equazioni di governo per flussi inviscidi in equilibrio ad alta temperatura

Nell'ipotesi di equilibrio chimico e vibrazionale, le equazioni di governo per un flusso inviscido ad alta temperatura sono identiche alle equazioni di Eulero classiche:

$$\left\{ \begin{array}{ll}
 \rho_t + (\rho u)_x + (\rho v)_y + (\rho w)_z = 0 & \text{Bilancio della massa} \\
 (\rho u)_t + (p + \rho u^2)_x + (\rho uv)_y + (\rho uw)_z = 0 \\
 (\rho v)_t + (\rho uv)_x + (p + \rho v^2)_y + (\rho vw)_z = 0 & \text{Bilancio della quantità di moto} \\
 (\rho w)_t + (\rho uw)_x + (\rho vw)_y + (p + \rho w^2)_z = 0 & \\
 E_t + [u(E + p)]_x + [v(E + p)]_y + [w(E + p)]_z = 0 \\
 \text{or } h_t^o + uh_x^o + vh_y^o + wh_z^o = \frac{p_t}{\rho} & \text{Bilancio dell'energia}
 \end{array} \right. \quad (1.17)$$

La definizione dell'energia totale per unità di volume, $E = \rho e$, include il calore di formazione, garantendo che gli scambi energetici locali dovuti alle reazioni chimiche siano automaticamente considerati. Le seguenti equazioni ausiliarie devono essere impiegate per determinare le variabili primitive a partire dalle variabili conservative:

$$\begin{aligned}
 \frac{E}{\rho} &= \sum_{i=1}^{N_s} y_i(p, T) \left[e_i^{tr}(T) + e_i^{rot}(T) + e_i^{vib}(T) + e_i^e(T) + \Delta h_{f,i}^0 \right] + \frac{1}{2} (u^2 + v^2 + w^2) \\
 p &= \mathcal{R} \rho T \sum_{i=1}^{N_{sp}} \frac{y_i(p, T)}{\mathcal{M}_i}
 \end{aligned}$$

È necessario aggiungere anche le equazioni di equilibrio chimico, cioè le equazioni di $N_{spe} - N_{ele}$ con le costanti di equilibrio e le equazioni di conservazione della massa degli elementi di N_{ele} .

1.3.10 Equazioni di governo per flussi inviscidi in non-equilibrio ad alta temperatura

Per i flussi non in equilibrio, oltre all'equazione di bilancio per la massa globale, è necessario introdurre ulteriori equazioni di bilancio per la massa di ciascuna specie chimica. Tali equazioni possono essere derivate analizzando un volume di controllo fisso nello spazio e osservando che la massa della specie i contenuta all'interno di tale volume può variare nel tempo esclusivamente in presenza di un flusso netto della specie i attraverso la superficie che delimita il volume stesso, oppure a causa di processi di produzione o estinzione della specie i dovuti a reazioni chimiche:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho_i dV + \int_S \rho_i \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS = \int_V \Omega_i^{ch} dV$$

Qui, Ω_i^{ch} è la velocità locale di variazione di ρ_i dovuto alle reazioni chimiche.

Utilizzando il teorema della divergenza, si ottiene:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}) = \Omega_i^{ch}$$

La velocità locale di variazione di ρ_i dovuta a reazioni chimiche, Ω_i^{ch} , è collegata alla velocità di variazione della concentrazione dalla seguente formula:

$$[X_i]\mathcal{M}_i = \rho_i \quad \text{pertanto} \quad \Omega_i^{ch} = \frac{d\rho_i}{dt} = \mathcal{M}_i \frac{d[X_i]}{dt} = \mathcal{M}_i \sum_{r=1}^{N_r} (\nu_i'' - \nu_i')_r \left\{ k_{f_r} \prod_{j=1}^{N_s} [X_j]^{\nu_{jr}'} - k_{b_r} \prod_{j=1}^{N_s} [X_j]^{\nu_{jr}''} \right\}$$

È possibile ottenere forme alternative dell'equazione di bilancio della massa per la specie i -esima notando che $\rho_i = \rho y_i$.

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}) = y_i \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \right] + \rho \left[\frac{\partial y_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla y_i \right] = \Omega_i^{ch} \implies \frac{\partial y_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla y_i = \frac{\Omega_i^{ch}}{\rho} \quad \circ \quad \frac{Dy_i}{Dt} = \frac{\Omega_i^{ch}}{\rho}$$

$$\text{oppure dato che} \quad q_i = \frac{y_i}{\mathcal{M}_i}$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla q_i = \frac{\Omega_i^{ch}}{\rho \mathcal{M}_i} \quad \text{oppure} \quad \frac{Dq_i}{Dt} = \frac{\Omega_i^{ch}}{\rho \mathcal{M}_i}$$

Le equazioni contenenti le derivate sostanziali descrivono la velocità di variazione di y_i o q_i per un elemento fluido di massa costante che si muove con il flusso⁴⁰. Si osserva che tale tasso di variazione è esclusivamente determinato dalla cinetica chimica che si verifica all'interno dell'elemento fluido.

Nel caso in cui si desideri considerare anche il non-equilibrio vibrazionale, è necessario introdurre ulteriori equazioni di governo. Indicando con e_i^v l'energia vibrazionale della specie i -esima per unità di massa della stessa specie, e seguendo un elemento fluido di massa costante, è possibile formulare un'espressione analoga a quella precedentemente derivata per il non-equilibrio chimico:

$$\frac{De_i^v}{Dt} = \frac{\partial e_i^v}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla e_i^v = \frac{e_i^{v,eq} - e_i^v}{\tau_i^v \cdot T}$$

Qui, è stato considerato solo il meccanismo di trasferimento V-T, ma l'equazione può essere generalizzata anche per altri tipi di trasferimento di energia vibrazionale. Per ottenere un'equazione in forma conservativa, è possibile scrivere:

$$\rho_i \frac{De_i^v}{Dt} + e_i^v \left[\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}) - \Omega_i^{ch} \right] = \rho_i \frac{e_i^{v,eq} - e_i^v}{\tau_i^{V-T}} \implies \frac{\partial (\rho_i e_i^v)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i e_i^v \mathbf{v}) = \rho_i \frac{e_i^{v,eq} - e_i^v}{\tau_i^{V-T}} + e_i^v \Omega_i^{ch}$$

In questo caso, la variabile conservativa $\rho_i e_i^v$ ha un chiaro significato fisico: essa rappresenta l'energia vibrazionale della specie i per unità di volume. Tuttavia, tale scelta può comportare problematiche numeriche quando la specie in esame risulta quasi completamente dissociata. Infatti, per determinare e_i^v , è necessario calcolare il rapporto $\rho_i e_i^v / \rho_i$, ma se la specie i -esima è quasi completamente o completamente dissociata, tale rapporto assume la forma indeterminata $0/0$. Un'alternativa potrebbe consistere nell'adottare ρe_i^v come variabile conservativa.

$$\rho \frac{De_i^v}{Dt} + e_i^v \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \right] = \frac{\partial (\rho e_i^v)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho e_i^v \mathbf{v}) = \rho \frac{e_i^{v,eq} - e_i^v}{\tau_i^{V-T}}$$

A questo punto, non sussiste alcuna problematica nemmeno nel caso in cui la specie i risulti completamente dissociata.

⁴⁰Sia y_i che q_i rappresentano grandezze espresse per unità di massa

1.3.11 Flusso congelato

Un **flusso congelato** si definisce come un regime di flusso in cui le costanti di velocità di reazione sono nulle⁴¹ e il tempo di rilassamento vibrazionale tende all'infinito. Un flusso di equilibrio, invece, è caratterizzato dal fatto che le costanti di velocità di reazione tendono all'infinito e il tempo di rilassamento vibrazionale è nullo.

A titolo esemplificativo, si possono considerare i seguenti casi:

- nel caso di un flusso congelato, affinché non si verifichino variazioni nella composizione chimica e nell'energia vibrazionale del sistema, è necessario che la velocità di reazione sia esattamente nulla o, in alternativa, che il tempo di rilassamento sia infinitamente lungo;
- nel caso di un flusso in equilibrio, qualora temperatura e pressione varino nello spazio e nel tempo, l'unico modo per garantire il mantenimento delle condizioni di equilibrio locale alle rispettive condizioni termodinamiche è che le velocità di reazione e di rilassamento vibrazionale siano infinitamente elevate, ovvero che i tempi di rilassamento siano nulli.

In pratica, né i flussi congelati né quelli in equilibrio si verificano nella realtà. Tuttavia, definendo τ_f come il tempo caratteristico di un elemento fluido per attraversare il campo di flusso di interesse⁴² e τ_c come il tempo caratteristico della composizione chimica o dell'energia vibrazionale per raggiungere l'equilibrio, è possibile distinguere le seguenti condizioni:

- Se $\tau_f \gg \tau_c$, è possibile assumere la condizione di equilibrio locale;
- Se $\tau_f \ll \tau_c$, è necessario assumere la condizione di flusso congelato;
- Se $\tau_f \approx \tau_c$, il flusso si trova in una condizione di non-equilibrio.

Il parametro adimensionale che governa il non-equilibrio è chiamato **numero di Damkhöler**, che è definito come:

$$Da = \frac{\tau_f}{\tau_c}$$

Di conseguenza, se $Da \rightarrow 0$ il flusso è congelato, mentre per $Da \rightarrow \infty$ si può assumere la condizione di equilibrio. Se $Da = \mathcal{O}(1)$, il flusso si trova in una condizione di non-equilibrio. È importante notare che in un singolo campo di flusso possono coesistere molteplici numeri di Damkhöler, ognuno associato a un fenomeno specifico che può manifestare una condizione di non-equilibrio. Ad esempio, è possibile definire un numero di Damkhöler per l'energia vibrazionale di ogni specie biatomica e un numero di Damkhöler per la concentrazione di ogni specie presente nella miscela.

1.3.12 Flussi viscosi ad alta temperatura

Diffusione della massa

In una miscela chimicamente reattiva, la massa delle specie può diffondersi. La velocità media delle molecole della specie i , \mathbf{V}_i , è diversa dalla velocità media del gas, \mathbf{v} ⁴³. Tale fenomeno è noto come **diffusione**.

⁴¹ $k_f = k_b = 0$

⁴² $\tau_f = L/V$

⁴³Definita come il rapporto tra quantità di moto e massa per unità di volume

La differenza tra queste velocità è chiamata velocità di diffusione:

$$\mathbf{w}_i = \mathbf{V}_i - \mathbf{v}$$

Le equazioni del bilancio specie-massa possono quindi essere scritte come:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{V}_i) = \Omega_i^{ch} \quad \text{oppure} \quad \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{w}_i) = \Omega_i^{ch}$$

I flussi diffusivi di massa delle specie i -esima, $\mathbf{J}_{m,i}$, sono definiti nel seguente modo:

$$\mathbf{J}_{m,i} = \rho_i \mathbf{w}_i$$

e sono soggetti alla condizione:

$$\sum_{i=1}^{N_s} \mathbf{J}_{m,i} = \sum_{i=1}^{N_s} \rho_i \mathbf{w}_i = 0$$

Tale condizione riflette il principio fisico secondo cui la massa totale del sistema non può diffondersi, implicando che esistano solo $N_s - 1$ flussi diffusivi indipendenti o, in alternativa, $N_s - 1$ velocità di diffusione indipendenti. Il flusso diffusivo di massa della specie i -esima può essere approssimato mediante una relazione nota come **Legge di Fick**:

$$\mathbf{J}_{m,i} = -D_i \nabla x_i$$

I flussi diffusivi di massa delle specie i -esima, $\mathbf{J}_{m,i}$, dipendono dai gradienti di concentrazione, ma anche dai gradienti di temperatura (diffusione termica) e di pressione (diffusione di pressione):

$$\mathbf{J}_{m,i} = -\rho_i \left\{ \sum_{j=1}^{N_{sp}} D_i^j [\nabla x_j - (x_j - y_j) \nabla \ln p] + D_{T,i} \nabla (\ln T) \right\}$$

In questa equazione il termine D_i^j rappresenta i coefficienti di diffusione multicomponente, ovvero il coefficiente di diffusione della specie i nella specie j , mentre il termine $D_{T,i}$ rappresenta i coefficienti di diffusione termica. Tali coefficienti sono soggetti alle seguenti condizioni:

$$D_i^j = D_j^i \quad D_i^i > 0 \quad \sum_i y_i D_i^j = 0 \quad \sum_i y_i D_{T,i}$$

Trasporto di energia per conduzione e diffusione termica

In un flusso visco, l'energia è trasportata dalla conduzione termica.

$$\mathbf{q}_c = -k \nabla T$$

La conduttività termica della miscela può essere ottenuta insieme ai coefficienti di diffusione multicomponente risolvendo un sistema lineare. Per un gas chimicamente reattivo, esiste anche un trasporto di energia dovuto alla diffusione. Infatti, mentre diffonde, la specie i -esima porta con sé la propria entalpia, di conseguenza esiste un flusso di energia dovuto alla diffusione della specie i che è dato da:

$$\mathbf{q}_{D,i} = h_i \mathbf{J}_{m,i}$$

Per ottenere il flusso di energia dovuto alla diffusione di tutte le specie nella miscela, è necessario sommare i contributi di tutte le specie:

$$\mathbf{q}_D = \sum_i h_i \mathbf{J}_{m,i}$$

Quindi, la forma finale dell'equazione dell'energia è:

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \nabla \cdot [(E + p)\mathbf{v}] - \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v}) + \nabla \cdot \left(-k\nabla T + \sum_i h_i \mathbf{J}_{m,i} \right) = 0$$

Trasporto della quantità di moto

In un gas chimicamente reattivo, il meccanismo di trasporto della quantità di moto è diverso rispetto al caso di un gas caloricamente perfetto solo perché la viscosità del gas è, di fatto, la viscosità della miscela. La viscosità della miscela può essere ottenuta risolvendo un "sistema di trasporto lineare". In alternativa, è possibile utilizzare relazioni approssimate come la **regola di Wilke**. Tuttavia sono meno accurate:

$$\mu = \sum_i \frac{X_i \mu_i}{\sum_j X_j \phi_{ij}} \quad \text{con} \quad \phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{\mathcal{M}_i}{\mathcal{M}_j} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{\mathcal{M}_j}{\mathcal{M}_i} \right)^{1/4} \right]^2$$

Condizioni al contorno

È possibile riassumere l'insieme delle condizioni al contorno per flussi viscosi ad alta temperatura nel seguente modo:

- **Velocità:** condizione standard di *no-slip*.
- **Temperatura:** è possibile avere diverse condizioni tra cui temperatura fissa di parete, temperatura adiabatica di parete o anche temperatura adiabatica radiativa di parete⁴⁴.
- **Concentrazioni:** in un gas ad alta temperatura, le concentrazioni sono variabili dipendenti e quindi è necessario avere anche delle condizioni al contorno per esse. In particolare, le condizioni al contorno a parete per y_i implicano un'interazione chimica tra la parete e il gas. In genere, la parete può essere fatta di un materiale che potenzia le reazioni chimiche. Tali superfici sono chiamate pareti catalitiche. È possibile fare una distinzione tra quattro diverse condizioni al contorno:
 - parete in **equilibrio**: le reazioni chimiche sono catalizzate a una velocità infinita. Le frazioni di massa a parete sono in condizioni di equilibrio locale;
 - parete **totalmente catalitica**: le reazioni chimiche vengono catalizzate a una velocità infinita, ma in questo caso il gas si ricombina completamente alla parete;
 - parete **parzialmente catalitica**: le reazioni chimiche sulla parete vengono catalizzate a una velocità finita;
 - parete **non-catalitica**: non avvengono reazioni chimiche sulla parete (niente ricombinazioni).

Nel caso di una parete parzialmente catalitica, si definisce la massa della specie i che viene consumata su una superficie per unità di area e per unità di tempo come $(\Omega_w^{ch})_i$. Questo termine rappresenta la perdita di massa dovuta alla reazione chimica catalizzata che avviene sulla superficie.

⁴⁴Si noti che, per un gas chimicamente reattivo, il flusso di calore totale a parete include anche la diffusione di entalpia.

Affinché il sistema possa mantenere condizioni stazionarie, la massa persa deve essere bilanciata dalla diffusione di massa verso la parete. Di conseguenza, è possibile esprimere la seguente condizione al contorno:

$$\mathbf{J}_{m,i} \cdot \mathbf{n} = \Omega_{i,w}^{ch} \quad \Rightarrow \quad -\rho_i \left\{ \sum_{j=1}^{N_{sp}} D_i^j [\nabla x_j - (x_j - y_j) \nabla \ln p] + D_{T,i} \nabla (\ln T) \right\} \cdot \mathbf{n} = \Omega_{i,w}^{ch}$$

Per una parete non-catalitica, $(\Omega_w^{ch})_i = 0$, la condizione al contorno è $\nabla x_j \cdot \mathbf{n} = 0$.

1.3.13 Reazioni a parete

Strato limite in equilibrio

In prossimità della parete, la temperatura è solitamente inferiore alla temperatura alla quale ossigeno e azoto si ricombinano quando il flusso è in condizioni di equilibrio. Quindi, se il flusso nello strato limite è in condizioni di equilibrio, si verificherà un processo di ricombinazione.

Le reazioni di ricombinazione sono reazioni esotermiche e quindi il processo di ricombinazione causerà il rilascio di calore al gas vicino alla parete. Tale rilascio di calore causerà un aumento della temperatura del gas vicino alla parete e quindi sarà presente un forte gradiente di temperatura, causando un elevato livello di flusso di calore.

Strato limite in non-equilibrio

In condizioni di non-equilibrio, potrebbe non esserci un numero sufficiente di collisioni per raggiungere l'equilibrio vicino alla parete e quindi le specie atomiche potrebbero essere trovate sulla parete. In una situazione del genere, le proprietà catalitiche della parete sono importanti.

Nel caso di una parete non-catalitica, gli atomi che impattano sulla superficie non subiscono ricombinazione chimica. Di conseguenza, il tasso di ricombinazione catalitica $(\Omega_w^{ch})_i$ risulta nullo.

Quando la parete è parzialmente catalitica, ovvero il tasso di ricombinazione catalitica è finito, alcuni degli atomi che colpiscono la parete si ricombinano, mentre altri no. In questo caso, l'energia di dissociazione degli atomi che si ricombinano viene rilasciata sulla parete.

Infine, nel caso di una parete completamente catalitica, tutti gli atomi che raggiungono la superficie si ricombinano, trasferendo integralmente la loro energia di dissociazione alla parete.

A parità di tutte le altre condizioni, il flusso di calore sulla parete risulta massimo nel caso di una superficie completamente catalitica, mentre raggiunge il valore minimo nel caso di una parete non-catalitica. Le superfici parzialmente catalitiche sono caratterizzate da valori intermedi del flusso termico a parete.

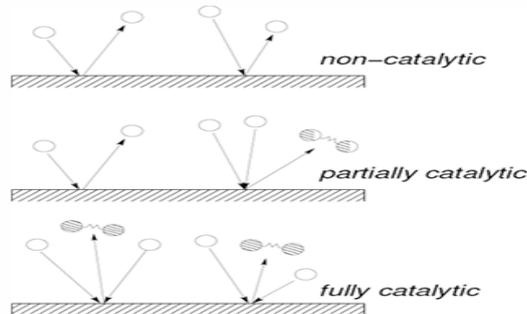


Figura 1.26: Pareti catalitiche e non-catalitiche

Capitolo 2

Modelli CFD

Il presente capitolo offre una breve trattazione teorica dei principali modelli matematici adottati nelle analisi **CFD**, con particolare attenzione a quelli implementati nel codice *NSA* [5]. Tale inquadramento ha carattere introduttivo e si propone come base concettuale per facilitare la comprensione delle scelte modellistiche e delle strutture computazionali analizzate nel capitolo successivo. Inoltre, esso consente di valutare con maggiore consapevolezza l'efficacia del codice nella simulazione di flussi ipersonici.

2.1 Metodi *upwind*

Nei problemi iperbolici, come le equazioni di Eulero, l'informazione si propaga sotto forma di segnali che si muovono lungo le linee caratteristiche. Pertanto, è ragionevole sfruttare tali informazioni per valutare la funzione di flusso numerico. Questa idea costituisce la base dei metodi *upwind*. Per un'equazione scalare, la struttura del meccanismo di propagazione delle onde risulta particolarmente semplice, poiché è presente un'unica onda. Nel caso di sistemi di equazioni, invece, il meccanismo di propagazione delle onde è più complesso, in quanto possono essere presenti più onde che si propagano in direzioni diverse. I metodi *upwind* utilizzano la decomposizione in caratteristiche per determinare la direzione di provenienza dell'informazione.

Nel caso di un'equazione lineare di trasporto convettivo con velocità costante, il flusso numerico ai bordi di una cella è determinato unicamente dal valore della funzione nella cella da cui proviene l'informazione. Questa osservazione costituisce la base del metodo *upwind* del primo ordine, in cui si tiene conto della direzione di propagazione dell'informazione per calcolare i flussi numerici. Tale metodo può essere interpretato in diversi modi, ognuno dei quali offre una prospettiva utile a comprenderne il funzionamento:

- **Approccio alle differenze finite:** dal punto di vista delle differenze finite, si osserva che la soluzione rimane costante lungo le caratteristiche. Ciò consente di approssimare il valore della funzione in un punto e in un istante futuri attraverso un'interpolazione lineare tra i valori noti nelle celle adiacenti. Questo approccio mette in evidenza come il metodo *upwind* derivi naturalmente da un'espansione lungo la direzione delle caratteristiche.
- **Approccio ai volumi finiti:** con un approccio ai volumi finiti, si può immaginare che la soluzione, approssimata come funzione costante a tratti, si sposti nel tempo lungo la direzione del flusso. Il nuovo valore medio in una cella deriva quindi da una combinazione dei valori medi delle celle vicine, pesati in base alla frazione di fluido che si è spostata nel tempo considerato. Anche in questo caso si arriva alla formulazione del metodo *upwind*.

- **Approccio basato sulla propagazione ondosa:** è possibile interpretare il metodo *upwind* considerando la propagazione di onde, cioè discontinuità nei valori della funzione, che si muovono da una cella all'altra. Quando un'onda entra in una cella, modifica il valore medio della cella stessa in proporzione alla quantità di informazione trasportata. L'ampiezza dell'onda e la frazione di cella interessata dipendono dalla velocità del flusso e dalla durata dell'intervallo temporale.

Tutte queste interpretazioni mettono in luce come il metodo *upwind* rifletta fedelmente il comportamento fisico del trasporto convettivo, rispettando la direzione della propagazione dell'informazione. La correttezza dell'approccio è garantita solo se è soddisfatta la condizione di stabilità di tipo CFL¹, che impone un limite massimo al passo temporale affinché le informazioni numeriche non superino quelle fisiche.

Utilizzando il punto di vista della propagazione ondosa, è possibile fornire una formulazione generale dei metodi *upwind* per un sistema di equazioni, dove è presente più di una singola onda:

$$w_N^{K+1} = w_N^K - \frac{\Delta t}{\Delta x} \left(\mathcal{A}^+ \Delta w_{N-1/2}^K + \mathcal{A}^- \Delta w_{N+1/2}^K \right)$$

dove $\mathcal{A}^+ \Delta w_{N-1/2}^K$ e $\mathcal{A}^- \Delta w_{N+1/2}^K$ devono essere considerate come singole entità che indicano rispettivamente il contributo delle onde che si muovono verso destra provenienti da $N - 1/2$ e delle onde che si muovono verso sinistra provenienti da $N + 1/2$.

2.2 Il problema di Riemann per le equazioni di Eulero

Nell'ambito delle equazioni di Eulero, l'evoluzione nel tempo di una discontinuità iniziale produce tre onde, ciascuna appartenente a una famiglia di linee caratteristiche. In particolare, si generano due onde acustiche—che possono manifestarsi come fasci di espansione o onde d'urto—appartenenti alla famiglia 1 o alla famiglia 3, oltre a una superficie di contatto. Tali onde dividono il piano $x - t$ in quattro regioni: due di esse, le regioni a e b , come mostrato in Figura 2.1, sono quelle relative alla discontinuità iniziale, mentre le restanti due regioni, c e d , appaiono man mano che la discontinuità iniziale evolve. Risolvere il problema di Riemann significa determinare se le onde acustiche sono fasci di espansione o onde d'urto e quali sono i valori delle variabili fluidodinamiche nelle regioni c e d .

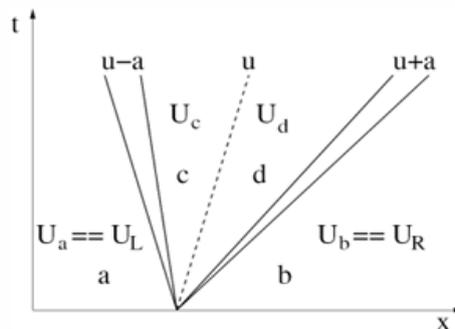


Figura 2.1: Schema delle regioni del piano suddivise dalle onde acustiche

¹**Condizione CFL:** un metodo numerico può essere convergente solo se il suo dominio di dipendenza numerico contiene il vero dominio di dipendenza dell'equazione alle derivate parziali (PDE), almeno nel limite per $\Delta t \rightarrow 0$ e $\Delta x \rightarrow 0$ [12].

Le quattro possibili configurazioni d'onda sono mostrate nella Figura 2.2. Il loro verificarsi dipende solo dalle condizioni iniziali date nelle regioni a e b . La discontinuità iniziale può essere data in termini di variabili conservative, W , o in termini di qualsiasi insieme di variabili primitive, U .

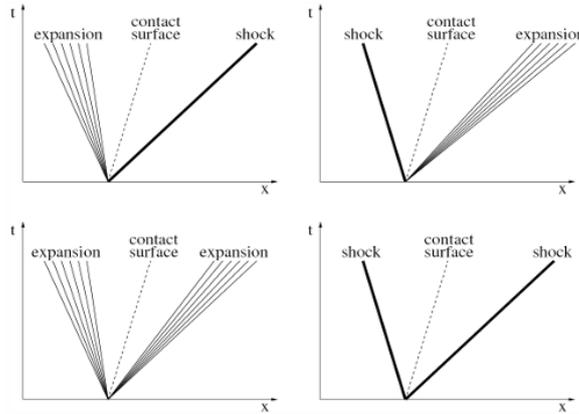


Figura 2.2: Configurazioni d'onda

Quando si implementa il metodo di Godunov, il problema di Riemann può essere risolto in modo esatto oppure attraverso approssimazioni numeriche. Di seguito, verrà inizialmente analizzata la soluzione esatta del problema.

2.2.1 Soluzione esatta del problema di Riemann

Per risolvere esattamente il problema di Riemann, è possibile osservare in Figura 2.1 innanzitutto che le regioni c e d sono caratterizzate dagli stessi valori delle variabili p e u . Ciò avviene perché le regioni c e d sono divise da una superficie di contatto, attraverso la quale pressione e velocità sono costanti. Pertanto, se fosse possibile scrivere due funzioni $f(p, u)$ che governano le relazioni attraverso le onde 1 e 3, la loro intersezione fornirebbe la coppia (p, u) che è pertinente alle regioni c e d .

$$f_L(p, u, \mathbf{U}_L) = f_R(p, u, \mathbf{U}_R)$$

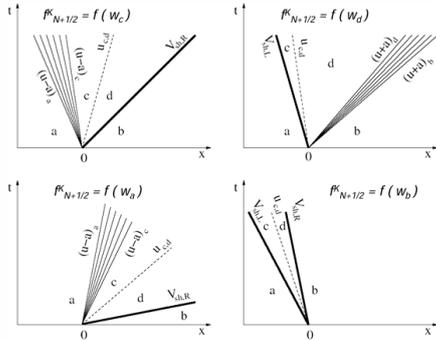
In particolare, la funzione attraverso l'onda 1 (f_L) dipende dalle condizioni a sinistra della discontinuità iniziale, $\mathbf{U}_a = \mathbf{U}_L$, mentre la funzione attraverso l'onda 3 (f_R) dipende dalle condizioni a destra della discontinuità iniziale, $\mathbf{U}_b = \mathbf{U}_R$.

Le funzioni f_L e f_R governano le relazioni tra le onde non lineari di sinistra e di destra, rispettivamente. La forma delle due funzioni dipende dal fatto se le due onde non lineari siano fasci di espansione o onde d'urto. In particolare:

- **Le funzioni f_L e f_R sono fasci di espansione**
 - **Espansione sinistra:** attraverso il fascio di espansione 1, gli invarianti di Riemann dR_3 e dR_2 non cambiano.
 - **Espansione destra:** Attraverso il fascio di espansione 3, gli invarianti di Riemann dR_1 e dR_2 non cambiano.
- **Le funzioni f_L e f_R sono onde d'urto**
 - **Urto sinistra:** attraverso l'urto della prima famiglia, le condizioni di Rankine-Hugoniot valgono in un sistema di riferimento che si muove con l'urto.
 - **Urto destro:** attraverso l'urto della terza famiglia, le condizioni di Rankine-Hugoniot valgono in un sistema di riferimento che si muove con l'urto.

Sono possibili quattro combinazioni, che corrispondono a quattro possibili configurazioni d'onda:

- Sia le onde non lineari di sinistra che quelle di destra sono espansioni.
- L'onda non lineare di sinistra è un'espansione, mentre quella di destra un urto.
- L'onda non lineare di sinistra è un urto, mentre quella di destra un'espansione.
- Sia le onde non lineari di sinistra che quelle di destra sono urti.



Una volta risolto il problema di Riemann al confine tra due celle, bisogna valutare la direzione di propagazione degli urti, delle superfici di contatto e dei fasci di espansione per determinare quale regione, tra a , b , c e d , contiene la linea $x/t = 0$. Nella Figura 2.3 sono forniti alcuni esempi, nel caso in cui $a \equiv N$ e $b \equiv N + 1$.

Figura 2.3: Applicazione della soluzione di Riemann al metodo Godunov

Espansioni transoniche

Un caso particolare si verifica quando un fascio di espansione è transonico. In tale situazione, la linea $x/t = 0$ corrisponde a una linea caratteristica all'interno del fascio. In particolare, poiché la caratteristica è verticale nel piano $x - t$, corrisponde alla condizione $u - a = 0$ nel caso in cui l'espansione transonica appartenga alla prima famiglia, e a $u + a = 0$ nel caso in cui l'espansione transonica appartenga alla terza famiglia.

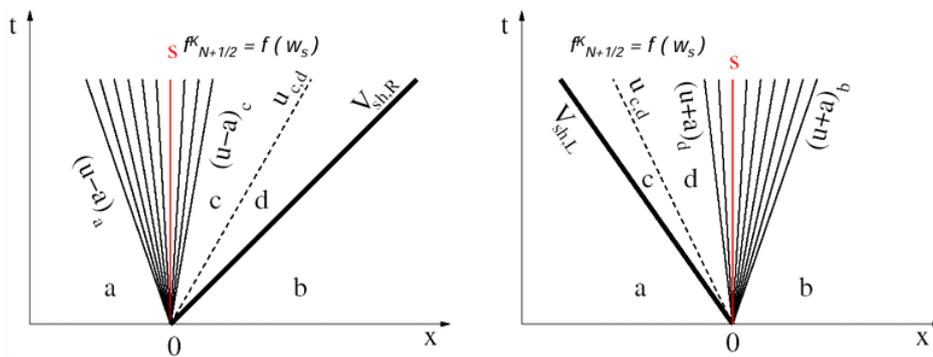


Figura 2.4: Espansione transonica

In generale, è sempre possibile calcolare la soluzione all'interno di un fascio di espansione. In particolare, le condizioni nel punto sonico si ottengono distinguendo due casi:

- 1) $u_s - a_s = 0$
- 2) $u_s + a_s = 0$

I flussi possono essere valutati utilizzando le variabili del campo di flusso nel punto sonico ogni volta che si verifica una situazione simile² a quelle mostrate in Figura 2.4.

2.3 Metodo *Splitting* per le differenze di flusso - FDS

Come già anticipato nella trattazione dei metodi *upwind* su un'equazione scalare, anche nel caso di sistemi non lineari è possibile adottare un'interpretazione dal punto di vista della propagazione ondosa per i metodi *upwind*:

$$w_N^{K+1} = w_N^K - \frac{\Delta t}{\Delta x} \left(\mathcal{A}^+ \Delta w_{N-1/2} + \mathcal{A}^- \Delta w_{N+1/2} \right)$$

dove:

$$\mathcal{A}^+ \Delta w_{N-1/2} = f(w_N) - f(w_{N-1/2}^\downarrow) = \overrightarrow{\Delta f}_{N-1/2}$$

$$\mathcal{A}^- \Delta w_{N+1/2} = f(w_{N+1/2}^\downarrow) - f(w_N) = \overleftarrow{\Delta f}_{N+1/2}$$

Si osservi che tutto ciò è equivalente a:

$$w_N^{K+1} = w_N^K - \frac{\Delta t}{\Delta x} \left[f(w_{N+1/2}^\downarrow) - f(w_{N-1/2}^\downarrow) \right] = w_N^K - \frac{\Delta t}{\Delta x} (f_{N+1/2} - f_{N-1/2})$$

dove:

$$f(w_{N-1/2}^\downarrow) = f(w_N) - \overrightarrow{\Delta f}_{N-1/2}$$

$$f(w_{N+1/2}^\downarrow) = f(w_N) + \overleftarrow{\Delta f}_{N+1/2}$$

ma anche:

$$f(w_{N+1/2}^\downarrow) = f(w_{N+1}) - \overrightarrow{\Delta f}_{N+1/2}$$

$$f(w_{N-1/2}^\downarrow) = f(w_{N-1}) + \overleftarrow{\Delta f}_{N-1/2}$$

In particolare, per le equazioni di Eulero, il contributo dovuto alle onde che si muovono verso sinistra o verso destra è:

$$\overleftarrow{\Delta f}_{N+1/2} = \frac{1 - \sigma_1}{2} (f_c - f_a) + \frac{1 - \sigma_2}{2} (f_d - f_c) + \frac{1 - \sigma_3}{2} (f_b - f_d)$$

$$\overrightarrow{\Delta f}_{N+1/2} = \frac{1 + \sigma_1}{2} (f_c - f_a) + \frac{1 + \sigma_2}{2} (f_d - f_c) + \frac{1 + \sigma_3}{2} (f_b - f_d)$$

dove per $i = 1, 2, 3$:

$$\sigma_i = +1 \quad \text{per onde che si muovono verso destra}$$

$$\sigma_i = -1 \quad \text{per onde che si muovono verso sinistra}$$

²Possono verificarsi anche configurazioni con due espansioni, una delle quali transonica

Nel caso in cui sia presente un'espansione transonica nella soluzione del problema di Riemann, tale espansione fornisce sia un contributo verso sinistra che verso destra. Ad esempio, considerando il caso a sinistra della Figura 2.4, si ottiene:

$$\begin{aligned}\overleftarrow{\Delta}f_{N+1/2} &= (f_s - f_a) \\ \overrightarrow{\Delta}f_{N+1/2} &= (f_b - f_d) + (f_d - f_c) + (f_c - f_s)\end{aligned}$$

mentre nel caso a destra è:

$$\begin{aligned}\overleftarrow{\Delta}f_{N+1/2} &= (f_s - f_d) + (f_d - f_c) + (f_c - f_a) \\ \overrightarrow{\Delta}f_{N+1/2} &= (f_b - f_s)\end{aligned}$$

2.4 Risolutori di Riemann approssimati

I flussi alle interfacce delle celle devono essere calcolati per tutte le celle a ciascun passo temporale. Se un metodo **FDS**³ adotta una soluzione esatta del problema di Riemann, ciò significa che, a ciascun passo temporale, la soluzione di un'equazione scalare non lineare deve essere trovata utilizzando un metodo iterativo un numero di volte approssimativamente proporzionale a $(N_{dim} \times N_{cells})$, dove N_{dim} è la dimensione spaziale del problema (1D, 2D o 3D) e N_{cells} è il numero totale di celle.

Tuttavia, non è necessario risolvere un problema di Riemann esattamente a ogni interfaccia di cella. Anche le soluzioni approssimate al problema di Riemann funzionano molto bene, poiché sono incorporate in metodi numerici che integrano la forma di conservazione delle equazioni di Eulero. È il fatto che integriamo le leggi di conservazione che assicura che le corrette condizioni di salto vengano rispettate nelle nostre soluzioni numeriche. Il metodo con cui vengono valutati i flussi influenza solo la stabilità e l'accuratezza della discretizzazione numerica, ma non il bilancio complessivo di massa, quantità di moto ed energia.

I risolutori approssimati di Riemann più diffusi sono il risolutore di Roe, che si basa su una linearizzazione locale del problema di Riemann, i risolutori HLL e HLLC, il risolutore di Osher, che approssima le onde d'urto come fasci di espansione. Tutti questi metodi sono di tipo *upwind*, basati sull'approccio di Godunov introdotto in precedenza, e si basano sulla soluzione, esatta o approssimata, dei problemi di Riemann in ogni interfaccia di cella. Questi metodi appartengono alla famiglia dei metodi **FDS**.

Un'altra famiglia di metodi *upwind*, questa volta basata sul cosiddetto approccio di Boltzmann, è la famiglia dei metodi *Flux-Vector Splitting*.

2.4.1 Metodi FDS approssimati di tipo Osher

Il metodo Osher si basa sull'ipotesi fondamentale che, se c'è un'onda d'urto nella soluzione del problema di Riemann, allora deve essere approssimata da un fascio di compressione isoentropico. Quindi, è sempre possibile scrivere:

$$\begin{aligned}dR_3 = 0 \quad \text{e} \quad dR_2 = 0 \quad \text{attraverso onde di tipo-1} \\ dR_1 = 0 \quad \text{e} \quad dR_2 = 0 \quad \text{attraverso onde di tipo-3}\end{aligned}$$

senza preoccuparsi se un'onda è un urto o un'espansione.

³Flux-Difference Splitting

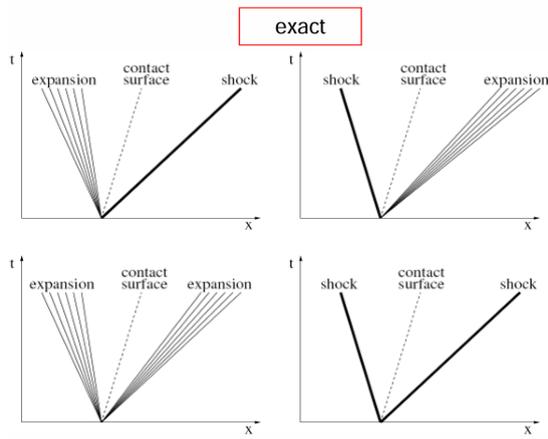


Figura 2.5: Soluzione esatta del problema di Riemann

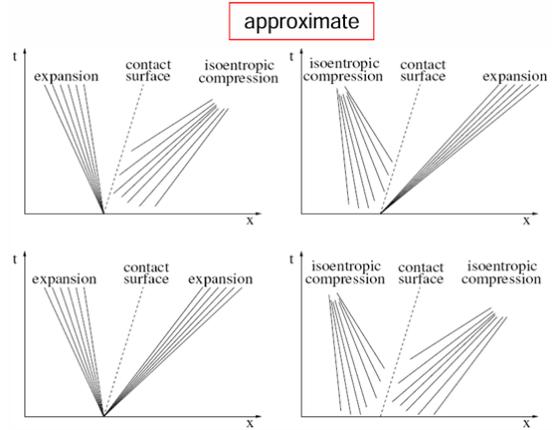


Figura 2.6: Soluzione approssimata del problema di Riemann tramite Osher

Figura 2.7: Risolutore Osher per il problema di Riemann

Con questo metodo si ottiene un sistema di sei equazioni nelle sei incognite a_c , a_d , u_c , u_d , S_c e S_d , il quale può essere risolto in forma esplicita.

Una volta trovate le regioni c' e d' , è possibile procedere alla procedura di suddivisione del flusso come per il risolutore esatto di Riemann.

Come accade con il risolutore esatto, potrebbero esserci situazioni in cui un fascio è "transonico", ovvero situazioni in cui le linee caratteristiche in testa e in coda di un fascio hanno un segno diverso. Nel risolutore approssimato di Riemann di tipo Osher, ciò si verifica non solo con i fasci di espansione, ma anche con i fasci di compressione isoentropici.

Nel caso del risolutore esatto, il trattamento dei fasci di espansione rimane invariato. Al contrario, i fasci di compressione isoentropici, che non esistono nella soluzione del problema di Riemann esatto, richiedono un trattamento differente.

2.5 Metodi ad alta risoluzione

I metodi presentati finora sono esclusivamente del primo ordine. Un esempio di metodo accurato al secondo ordine sia nello spazio che nel tempo è il seguente:

$$w_N^{K+1} = w_N^K - a \left(\frac{w_N^K - w_{N-1}^K}{\Delta x} \right) - \frac{a\Delta t}{2\Delta x} (w_{xx})_N^K \Delta x^2 \left(1 - \frac{a\Delta t}{\Delta x} \right) + \mathcal{O}(\Delta x^2)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

Tale espressione evidenzia la somiglianza con il metodo *upwind* di primo ordine, con l'aggiunta di un termine correttivo. Si noti che, imponendo un numero CFL pari a 1, il termine correttivo si annullerebbe. In questo caso, il metodo *upwind* di primo ordine diventa equivalente al metodo delle caratteristiche, il quale rappresenta una soluzione esatta e non richiede ulteriori miglioramenti in termini di accuratezza.

A questo punto, però, è necessario scegliere quale approssimazione utilizzare per valutare w_{xx} . La scelta di una differenza centrata come la seguente:

$$(w_{xx})_N^K = \frac{w_{N+1}^K - 2w_N^K + w_{N-1}^K}{\Delta x^2} + \mathcal{O}(\Delta x^2)$$

condurrebbe alla seguente formulazione di w_x :

$$(w_x)_N^K = \frac{w_{N+1}^K - w_{N-1}^K}{2\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x^2)$$

e infine al cosiddetto metodo **Lax-Wendroff**:

$$w_N^{K+1} = w_N^K - \frac{a\Delta t}{2\Delta x} (w_{N+1}^K - w_{N-1}^K) + \frac{a^2\Delta t^2}{2\Delta x^2} (w_{N+1}^K - 2w_N^K + w_{N-1}^K)$$

Al contrario, adottando una differenza *upwind* per w_{xx} , come la seguente:

$$(w_{xx})_N^K = \frac{w_N^K - 2w_{N-1}^K + w_{N-2}^K}{\Delta x^2} + \mathcal{O}(\Delta x)$$

la forma *upwind* del secondo ordine di w_x sarebbe uguale a:

$$(w_x)_N^K = \frac{3w_N^K - 4w_{N-1}^K + w_{N-2}^K}{2\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x^2)$$

ottenendo la forma finale, anche chiamata metodo **Beam-Warming**:

$$w_N^{K+1} = w_N^K - \frac{a\Delta t}{2\Delta x} (3w_N^K - 4w_{N-1}^K + w_{N-2}^K) + \frac{a^2\Delta t^2}{2\Delta x^2} (w_N^K - 2w_{N-1}^K + w_{N-2}^K)$$

Entrambi i metodi presentati hanno un'accuratezza del secondo ordine sia nello spazio che nel tempo. Essi forniscono prestazioni soddisfacenti quando la soluzione è sufficientemente regolare; tuttavia, in presenza di gradienti ripidi, possono dar luogo a oscillazioni indesiderate nella soluzione.

Prima di analizzare tali fenomeni, è opportuno reinterpretare i due metodi nell'ambito della legge di conservazione:

$$w_N^{K+1} = w_N^K - \frac{\Delta t}{\Delta x} a \left(w_N^K - w_{N-1}^K + (\sigma_N^K - \sigma_{N-1}^K) \frac{\Delta x}{2} + ((w_t)_N^K - (w_t)_{N-1}^K) \frac{\Delta t}{2} \right)$$

dove è facile riconoscere:

$$f_{N+1/2}^K = a \left(w_N^K + \sigma_N^K \frac{\Delta x}{2} + (w_t)_N^K \frac{\Delta t}{2} \right) \quad \text{e} \quad f_{N-1/2}^K = a \left(w_{N-1}^K + \sigma_{N-1}^K \frac{\Delta x}{2} + (w_t)_{N-1}^K \frac{\Delta t}{2} \right)$$

Il modo in cui vengono definite le pendenze σ_N^K costituisce la differenza tra il metodo Lax-Wendroff e il metodo Beam-Warming. Infatti, per il metodo Lax-Wendroff si ha:

$$\begin{cases} \sigma_N^K = \frac{w_{N+1}^K - w_N^K}{\Delta x} \\ \sigma_{N-1}^K = \frac{w_N^K - w_{N-1}^K}{\Delta x} \end{cases} \Rightarrow (w_{xx})_N^K = \frac{\sigma_N^K - \sigma_{N-1}^K}{\Delta x} = \frac{w_{N+1}^K - 2w_N^K + w_{N-1}^K}{\Delta x^2}$$

La pendenza assegnata alla cella N si ottiene utilizzando una differenza in avanti, come mostrato in figura 2.8a. Viceversa, per il metodo Beam-Warming la scelta delle pendenze è la seguente:

$$\begin{cases} \sigma_N^K = \frac{w_N^K - w_{N-1}^K}{\Delta x} \\ \sigma_{N-1}^K = \frac{w_{N-1}^K - w_{N-2}^K}{\Delta x} \end{cases} \Rightarrow (w_{xx})_N^K = \frac{\sigma_N^K - \sigma_{N-1}^K}{\Delta x} = \frac{w_N^K - 2w_{N-1}^K + w_{N-2}^K}{\Delta x^2}$$

In questo caso la pendenza assegnata alla cella N è ottenuta utilizzando una differenza all'indietro, come nella Figura 2.8b. La scelta di una pendenza centrata è anche possibile:

$$\sigma_N^K = \frac{w_{N+1}^K - w_{N-1}^K}{2\Delta x}$$

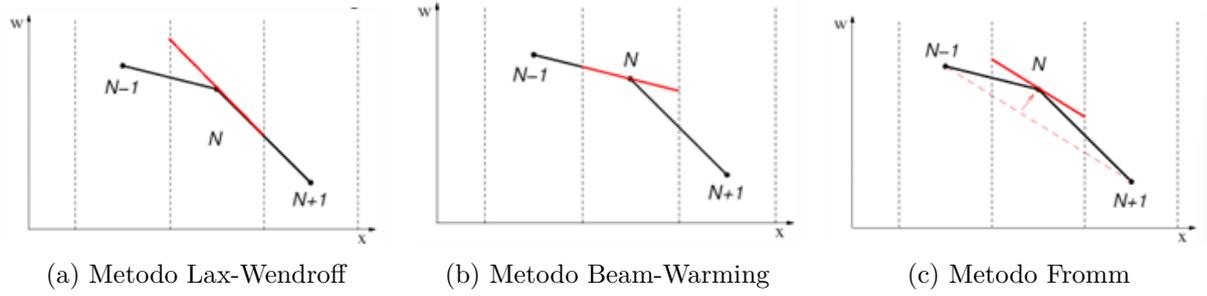


Figura 2.8: Pendenza assegnata alla cella N secondo vari metodi

Il metodo correlato del secondo ordine è chiamato metodo di **Fromm**.

La formula per i flussi del secondo ordine può essere interpretata come una correzione al flusso del primo ordine. Il primo termine della correzione fornisce un'accuratezza del secondo ordine nello spazio, il secondo termine fornisce un'accuratezza del secondo ordine nel tempo.

2.5.1 Oscillazioni

Le pendenze necessarie per la ricostruzione lineare a tratti possono essere valutate in diversi modi. In particolare, le seguenti scelte portano a schemi già noti:

| | |
|--|---------------------|
| $\sigma_N^K = \frac{w_{N+1}^K - w_N^K}{\Delta x}$ | Metodo Lax-Wendroff |
| $\sigma_N^K = \frac{w_N^K - w_{N-1}^K}{\Delta x}$ | Metodo Beam-Warming |
| $\sigma_N^K = \frac{w_{N+1}^K - w_{N-1}^K}{2\Delta x}$ | Metodo Fromm |

Sfortunatamente, l'impiego di queste pendenze conduce a soluzioni numeriche caratterizzate da forti oscillazioni in prossimità di una discontinuità o in presenza di gradienti molto ripidi. Il verificarsi di tali oscillazioni può essere giustificato esaminando i grafici riportati nelle Figure 2.9a-2.9b, nei quali sono illustrate le ricostruzioni lineari a tratti ottenute mediante l'applicazione degli schemi di Lax-Wendroff e Beam-Warming.

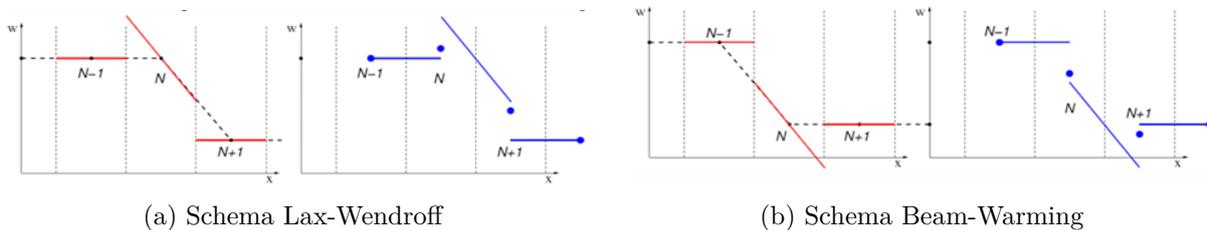


Figura 2.9: Ricostruzione lineare a tratti

Con i dati iniziali forniti, la soluzione ricostruita è caratterizzata da un *overshoot* quando si utilizza la ricostruzione Lax-Wendroff e da un *undershoot* quando si adotta la ricostruzione Beam-Warming. Dopo la fase di evoluzione, i nuovi valori, una volta mediati, mostreranno un comportamento oscillante.

2.6 Metodi TVD e di variazione totale

Il comportamento oscillante che caratterizza i metodi accurati al secondo ordine, come Lax-Wendroff e Beam-Warming, nelle regioni in cui sono presenti forti gradienti, suggerisce che le pendenze σ_N^K debbano essere selezionate in base al comportamento della soluzione nelle vicinanze del punto N .

I metodi sviluppati secondo questo principio sono noti come metodi di limitazione della pendenza. L'obiettivo di tali metodi è garantire un'accuratezza del secondo ordine quando la soluzione è sufficientemente regolare, senza però forzarne l'applicazione in condizioni in cui la soluzione non cambia in modo regolare. Infatti, l'espansione in serie di Taylor, da cui derivano i metodi di secondo ordine, non è più valida in presenza di discontinuità.

La selezione delle pendenze dovrebbe avvenire in modo tale da preservare l'accuratezza del secondo ordine ove possibile, evitando al contempo l'insorgenza di oscillazioni non fisiche.

A tale scopo, per quantificare la presenza di oscillazioni all'interno di una soluzione, viene introdotto il concetto di **variazione totale** di una funzione:

$$TV(w) = \sum_{N=-\infty}^{\infty} |w_N - w_{N-1}| \quad \text{per } w \text{ inteso come una soluzione numerica (o una funzione griglia)}$$

$$TV(w) = \sup \sum_{j=1}^{N_{\max}} |w(\xi_j) - w(\xi_{j-1})| \quad \text{per } w \text{ inteso come una funzione arbitraria; l'estremo superiore è preso su tutte le suddivisioni della retta reale } -\infty = \xi_0 < \xi_1 < \dots < \xi_N = +\infty.$$

$$TV(w) = \limsup_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} |w(x) - w(x - \epsilon)| dx \quad \text{un'altra possibile definizione per le funzioni}$$

$$TV(w) = \int_{-\infty}^{\infty} |w'(x)| dx \quad \text{la definizione precedente nel caso in cui la funzione sia differenziabile}$$

Affinché la TV^4 sia finita, la funzione w^5 deve tendere a valori finiti per $x \rightarrow \infty$.

Poiché la soluzione esatta dell'equazione di trasporto convettivo lineare scalare si trasla semplicemente senza modificare la propria forma, la quantità $TV(w)$ rimane costante nel tempo per qualsiasi condizione iniziale.

Diversamente, una soluzione numerica dell'equazione di trasporto convettivo lineare scalare può presentare una variazione totale che evolve nel tempo. Se il metodo numerico genera oscillazioni, è lecito aspettarsi un incremento della TV .

Di conseguenza, un criterio per evitare tali oscillazioni consiste nell'imporre che il metodo numerico non aumenti la variazione totale.

Sulla base delle considerazioni precedenti, è possibile definire un metodo a due livelli come **variazione totale decrescente (TVD)** se, per qualsiasi insieme di dati iniziali w_K , i valori w_{K+1} calcolati mediante il metodo numerico soddisfano la seguente condizione:

$$TV(w^{k+1}) \leq TV(w^K)$$

Si osservi che, a ogni passo temporale, la variazione totale deve essere minore o uguale alla TV del passo temporale precedente, affinché il metodo possa essere più correttamente definito

⁴Total Variation

⁵Griglia o funzione arbitraria

come **variazione totale non crescente** (**TVNI**). In effetti, questa era la denominazione originariamente assegnata da Harten nel suo lavoro iniziale [9]. Tuttavia, l'espressione *TVD* è quella universalmente adottata nella letteratura attuale.

Per derivare un metodo *TVD* basato sull'algoritmo *REA*⁶ applicato all'equazione di trasporto convettivo lineare scalare, si considera che i passaggi di evoluzione e di media non possono incrementare la variazione totale. Pertanto, a condizione che il passaggio di ricostruzione sia *TVD*, l'intero metodo risulterà *TVD*.

Il passaggio di evoluzione risulta essere *TVD* per l'equazione di trasporto convettivo lineare scalare ed è valido anche per molte leggi di conservazione scalari non lineari. Tuttavia, nel caso di sistemi non lineari, la soluzione esatta stessa non soddisfa la condizione di *TVD* secondo la definizione precedentemente fornita. Di conseguenza, non è possibile sviluppare un metodo *TVD* per tali problemi utilizzando tale definizione.

2.6.1 Limitatori di pendenza

La scelta banale della pendenza σ_N come $\sigma_N = 0$ è certamente *TVD*, perché la funzione costante a tratti ha la stessa variazione totale dei dati discreti. Pertanto il metodo *upwind* di primo ordine è *TVD*.

Per ottenere il metodo *upwind* di secondo ordine, è necessario limitare le pendenze quando necessario, basando la decisione sul comportamento locale della soluzione. Un limitatore che fornisce un'accuratezza del secondo ordine quando la soluzione è regolare e rimane comunque *TVD* è il limitatore *minmod*:

$$\sigma_N^K = \text{minmod} \left(\frac{w_N^K - w_{N-1}^K}{\Delta x}, \frac{w_{N+1}^K - w_N^K}{\Delta x} \right)$$

dove l'operatore *minmod* è così definito:

$$\text{minmod}(a, b) = \begin{cases} \text{sign}(a) \min(|a|, |b|) & \text{se } ab > 0 \\ 0 & \text{se } ab < 0 \end{cases}$$

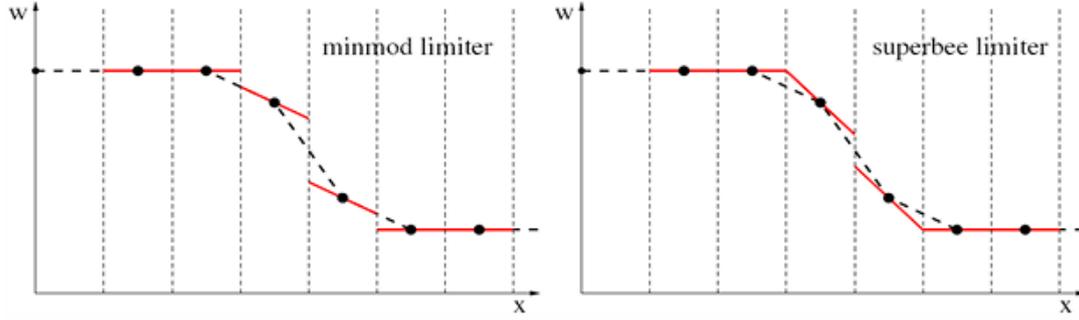
In altre parole, se a e b hanno lo stesso segno, viene selezionato quello con il valore assoluto più piccolo, altrimenti il valore restituito è zero.

Una risoluzione più nitida può essere ottenuta raddoppiando le pendenze fornite dal limitatore *minmod*, come descritto nella Figura 2.10. Il limitatore che fornisce questa ricostruzione e che è ancora *TVD* è il cosiddetto limitatore *superbee*, proposto da Roe [15], che fornisce pendenze come:

$$\begin{aligned} \sigma_N^K &= \text{maxmod} \left(\sigma^{(1)}, \sigma^{(2)} \right) \\ \sigma^{(1)} &= \text{minmod} \left(\frac{w_{N+1}^K - w_N^K}{\Delta x}, 2 \frac{w_N^K - w_{N-1}^K}{\Delta x} \right) \\ \sigma^{(2)} &= \text{minmod} \left(2 \frac{w_{N+1}^K - w_N^K}{\Delta x}, \frac{w_N^K - w_{N-1}^K}{\Delta x} \right) \end{aligned}$$

dove l'operatore *maxmod* è simile a *minmod*, con il minimo sostituito dal massimo.

⁶metodo di Godunov


 Figura 2.10: Limitatori *minmod* e *superbee*

Un'altra possibile pendenza è il limitatore della differenza centrale monotonizzata (MC), proposto da Van Leer [11]:

$$\sigma_N^K = \minmod \left(\frac{w_{N+1}^K - w_{N-1}^K}{2\Delta x}, \minmod \left(2 \frac{w_{N+1}^K - w_N^K}{\Delta x}, 2 \frac{w_N^K - w_{N-1}^K}{\Delta x} \right) \right)$$

È possibile dimostrare che tutti e tre i metodi presentati sono *TVD*. Una formulazione generale dei limitatori consiste nel definire una funzione ϕ che, se moltiplicata per la pendenza all'indietro in una cella, fornisce come risultato la pendenza limitata:

$$\sigma_N^K = \phi(\theta_N^K) \sigma_{N-1/2}^K \quad \text{dove} \quad \sigma_{N-1/2}^K = \frac{w_N^K - w_{N-1}^K}{\Delta x} \quad \text{e} \quad \theta_N^K = \frac{\sigma_{N+1/2}^K}{\sigma_{N-1/2}^K}$$

La variabile θ rappresenta una misura della regolarità dei dati. Quando $\theta_N \approx 1$, è lecito aspettarsi che la funzione sia sufficientemente regolare, mentre per dati non regolari il valore di θ_N si discosta significativamente da 1. Attraverso la funzione $\phi(\theta)$ è possibile definire i diversi metodi del secondo ordine:

$$\begin{cases} \phi(\theta) = 1 & \rightarrow \text{Lax-Wendroff} \\ \phi(\theta) = \theta & \rightarrow \text{Beam-Warming} \\ \phi(\theta) = \frac{1+\theta}{2} & \rightarrow \text{Fromm} \end{cases} \quad \Rightarrow \text{non-limitati}$$

$$\begin{cases} \phi(\theta) = \minmod(1, \theta) & \rightarrow \text{minmod} \\ \phi(\theta) = \max[0, \min(1, 2\theta), \min(2, \theta)] & \rightarrow \text{superbee} \\ \phi(\theta) = \max\left[0, \min\left(\frac{1+\theta}{2}, 2, 2\theta\right)\right] & \rightarrow \text{MC} \\ \phi(\theta) = \frac{\theta + |\theta|}{1 + |\theta|} & \rightarrow \text{van Leer} \\ \phi(\theta) = \max\left(0, \frac{\theta(1+\theta)}{1+\theta^2}\right) & \rightarrow \text{van Albada} \end{cases} \quad \Rightarrow \text{limitati}$$

Si consideri il teorema di Harten, il quale afferma quanto segue:

Si consideri un metodo generale della forma

$$w_N^{K+1} = w_N^K - C_{N-1}^K(w_N^K - w_{N-1}^K) + D_N^K(w_{N+1}^K - w_N^K)$$

che opera su un intervallo temporale. In tale espressione, i coefficienti C_{N-1}^K e D_N^K sono parametri arbitrari, i quali, in particolare, possono dipendere dai valori di w_N^K . Ne consegue che il metodo può essere, in generale, non lineare.

Si dimostra che, se valgono le seguenti condizioni:

$$\begin{aligned} C_{N-1}^K &\geq 0 && \forall N \\ D_N^K &\geq 0 && \forall N \\ C_N^K + D_N^K &\leq 1 && \forall N \end{aligned}$$

allora la variazione totale della soluzione non aumenta nel tempo, ovvero si ha la disuguaglianza

$$TV(w^{K+1}) \leq TV(w^K).$$

Se il teorema di Harten viene applicato a un metodo di limitazione della pendenza per l'equazione di trasporto convettivo lineare scalare, risulta che, affinché il metodo sia *TVD*, deve essere soddisfatto il seguente vincolo:

$$0 \leq \phi(\theta) \leq \min\text{mod}(2, 2\theta)$$

La relazione precedentemente enunciata definisce una regione *TVD* nel piano $\theta - \phi$, all'interno della quale devono essere contenute tutte le funzioni limitatrici di pendenza affinché la condizione di variazione totale decrescente sia soddisfatta. In Figura 2.11 è possibile osservare che le pendenze associate ai metodi di Lax-Wendroff, Beam-Warming e Fromm risultano, in parte, al di fuori della regione *TVD*.

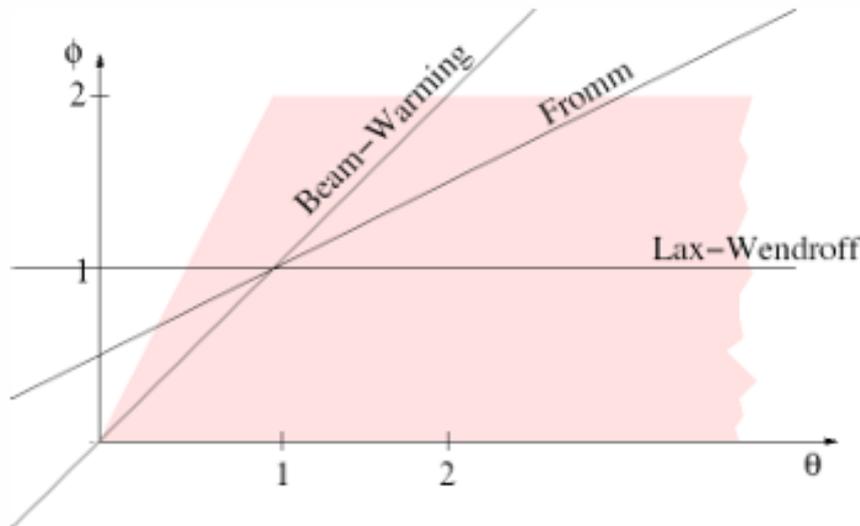


Figura 2.11: Diagramma $\theta - \phi$

Per garantire un'accuratezza del secondo ordine ed evitare un'eccessiva compressione delle soluzioni, Sweby ha proposto l'utilizzo di una porzione ridotta della regione *TVD*, definendo un intervallo appropriato per la funzione limitatrice della pendenza [18].

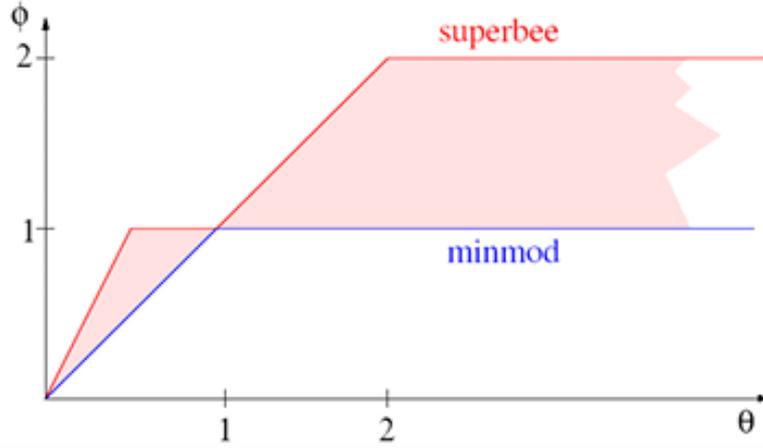


Figura 2.12: Diagramma di Sweby: regione ammissibile per i metodi *TVD* di secondo ordine.

Come mostrato in Figura 2.12, la regione di Sweby relativa ai metodi *TVD* di secondo ordine è evidenziata in rosa. In particolare, i limitatori *minmod* e *superbee* si collocano ai confini di tale regione, mentre gli altri limitatori presentati nei paragrafi precedenti rappresentano soluzioni intermedie tra *superbee* e *minmod*.

2.7 Metodi per la simulazione numerica di flussi ipersonici

Generalmente, i moderni metodi **CFD** per flussi ipersonici si basano su una discretizzazione a volumi finiti delle equazioni di governo scritte in forma integrale conservativa.

Per semplicità, si consideri un caso bidimensionale. Un modo compatto per scrivere le equazioni di Eulero non stazionarie in forma integrale conservativa è:

$$\int_V \mathbf{W}_t dV + \int_S \mathbf{F} \cdot \mathbf{n} dS = 0 \quad (2.1)$$

dove \mathbf{W} rappresenta il vettore delle variabili conservative, mentre \mathbf{F} il tensore contenente i flussi.

$$\mathbf{W} = \{\rho, \rho \mathbf{v}, E\}^T$$

$$\mathbf{F} = \{\rho \mathbf{v}, p \mathbf{I} + \rho \mathbf{v} \mathbf{v}, (E + p) \mathbf{v}\}^T$$

oppure, in forma estesa:

$$\int_V \rho_t dV + \int_S \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS = 0$$

$$\int_V (\rho u)_t dV + \int_S (p n_x + \rho u \mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dS = 0$$

$$\int_V (\rho v)_t dV + \int_S (p n_y + \rho v \mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dS = 0$$

$$\int_V (E)_t dV + \int_S [(E + p) \mathbf{v} \cdot \mathbf{n}] dS = 0$$

Tali equazioni devono essere risolte numericamente in un dominio fisico che, nel caso del flusso attorno a un *blunt body* in regime ipersonico, ha tipicamente la forma mostrata nella Figura 2.13.

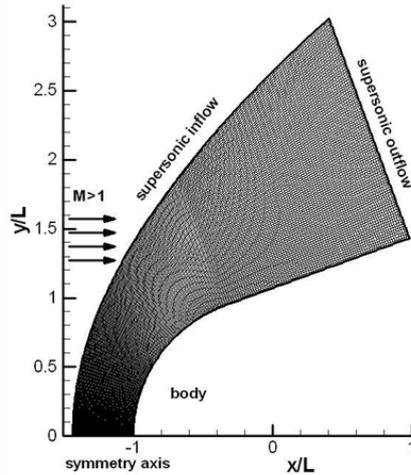


Figura 2.13: Schema del dominio per l'analisi CFD - caso inviscido

Le condizioni al contorno sulla superficie del corpo (parete) di un flusso inviscido stabiliscono che la componente di velocità normale alla parete deve essere nulla, ovvero:

$$(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n})_w = 0 \rightarrow (un_x + vn_y + wn_z)_w = 0$$

È possibile imporre sul limite esterno la condizione supersonica a condizione che il flusso sia ovunque supersonico in quella regione. Questo significa che il dominio computazionale deve essere scelto in modo tale che la bolla subsonica sia ben al suo interno.

Se la geometria del corpo in esame presenta una simmetria e l'angolo di attacco è nullo, è possibile, inoltre, imporre delle condizioni al contorno di simmetria lungo l'asse di simmetria.

Per quanto riguarda le condizioni al contorno della regione di ingresso del flusso, è possibile adottare due diverse filosofie:

- **Shock capturing:** l'onda d'urto è racchiusa all'interno del confine esterno ed è determinata come un rapido cambiamento delle proprietà di flusso entro un certo numero⁷ di punti della griglia. Le condizioni sul bordo d'ingresso sono di flusso supersonico.
- **Shock fitting:** l'onda d'urto è trattata esplicitamente come una discontinuità e costituisce il limite esterno del dominio di calcolo. Tale limite esterno "mobile" si ottiene tramite le relazioni per urti obliqui così da determinare le proprietà a valle dell'urto. Di conseguenza l'unica regione in cui viene calcolato il campo di flusso mediante equazioni discretizzate è quella compresa tra l'urto e il corpo.

La tecnica di *Shock fitting* è un modo molto elegante di calcolare questo tipo di flussi e produce risultati "puliti" che non sono influenzati dai problemi numerici relativi alla "cattura" dell'urto⁸ in un numero finito di punti, come avviene utilizzando l'approccio *Shock capturing*.

Tuttavia, l'approccio *Shock fitting* diventa piuttosto complicato da applicare e potenzialmente non molto robusto nelle applicazioni pratiche, dove l'onda d'urto può interagire con altre discontinuità. Per questo motivo, tale tecnica è raramente utilizzata oggi.

Le equazioni di Eulero non stazionarie scritte in forma integrale conservativa possono essere discretizzate secondo un approccio a volumi finiti, in cui ogni cella computazionale rappresenta

⁷Tipicamente inferiore a tre punti della griglia

⁸Si ricorda che l'urto rappresenta una discontinuità del campo di flusso

un volume di controllo finito.

$$\frac{\Delta \mathbf{W}_{N,M}}{\Delta t} \Delta V_{N,M} + \sum_{i=1}^4 \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{n}_i \Delta S_i = 0$$

Scrivendo per esteso il vettore delle variabili conservativa \mathbf{W} e il tensore contenente i flussi \mathbf{F} , si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \rho_{N,M}}{\Delta t} \Delta V_{N,M} + \sum_{i=1}^4 \rho_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}_i \Delta S_i &= 0 \\ \frac{\Delta (\rho u)_{N,M}}{\Delta t} \Delta V_{N,M} + \sum_{i=1}^4 (p_i n_{x_i} + \rho_i u_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}_i) \Delta S_i &= 0 \\ \frac{\Delta (\rho v)_{N,M}}{\Delta t} \Delta V_{N,M} + \sum_{i=1}^4 (p_i n_{y_i} + \rho_i v_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}_i) \Delta S_i &= 0 \\ \frac{\Delta E_{N,M}}{\Delta t} \Delta V_{N,M} + \sum_{i=1}^4 [(E_i + p_i) \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}_i] \Delta S_i &= 0 \end{aligned}$$

L'integrale di superficie che appare nell'Eq. (2.1) è qui sostituito da una sommatoria che coinvolge i quattro lati⁹ del volume di controllo.

A ogni passo temporale, il valore aggiornato di ciascuna variabile conservativa è ottenuto estraendo $\mathbf{W}_{N,M}$ dalle equazioni di bilancio discretizzate:

$$\mathbf{W}_{N,M}^{k+1} = \mathbf{W}_{N,M}^k + \Delta \mathbf{W}_{N,M} = \mathbf{W}_{N,M}^k - \frac{\Delta t}{\Delta V_{N,M}} \sum_{i=1}^4 \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{n}_i \Delta S_i$$

dove K rappresenta lo step temporale.

I quattro indici, seguendo l'esempio mostrato in Figura 2.14, hanno il seguente significato:

$$1 \rightarrow \left(N - \frac{1}{2}, M\right) \quad 2 \rightarrow \left(N, M + \frac{1}{2}\right) \quad 3 \rightarrow \left(N + \frac{1}{2}, M\right) \quad 4 \rightarrow \left(N, M - \frac{1}{2}\right)$$

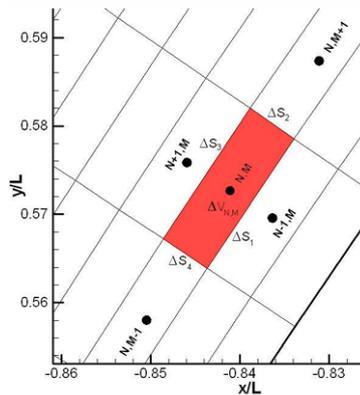


Figura 2.14: Esempio discretizzazione di un dominio di calcolo 2D

⁹Caso bidimensionale

Il punto chiave nel processo di integrazione è come vengono valutati i flussi. In generale, i flussi sono funzione delle variabili conservative, ovvero:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{W})$$

È necessario, ora, rispondere a due interrogativi:

- In che modo dovrebbero essere calcolati i flussi alle interfacce se i valori delle variabili conservative sono noti al centro delle celle?
- Dato che si utilizzano i flussi per calcolare la variazione di \mathbf{W} dal passo K al passo $K + 1$, quando dovrebbero essere valutati i flussi?

La risposta alla prima domanda definisce il tipo di schema numerico che verrà utilizzato nella tecnica computazionale, mentre la risposta alla seconda domanda discrimina tra la scelta di uno schema esplicito o implicito.

Una scelta banale, ma naturale per le valutazioni del flusso all'interfaccia di una cella sarebbe quella di utilizzare un valore medio. Ad esempio, considerando l'interfaccia di cella $\mathbf{F}_3 = \mathbf{F}_{(N+1/2,M)}$:

$$\mathbf{F}_{N+1/2,M} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}_{N,M} + \mathbf{F}_{N+1,M}) \quad \text{oppure} \quad \mathbf{F}_{N+1/2,M} = \mathbf{F}(\mathbf{W}_{N+1/2,M})$$

con

$$\mathbf{W}_{N+1/2,M} = \frac{1}{2}(\mathbf{W}_{N,M} + \mathbf{W}_{N+1,M})$$

Si tratta di schemi centrati, semplici e accurati al secondo ordine, ma anche incondizionatamente instabili e che richiedono l'aggiunta di diffusione artificiale¹⁰ per acquisire stabilità. Non sono particolarmente adatti ai flussi ipersonici, poiché la quantità di stabilità artificiale richiesta in presenza di forti onde d'urto potrebbe essere molto grande e potrebbe avere un effetto collaterale dannoso.

Gli schemi numerici particolarmente adatti all'aerodinamica ipersonica sono i cosiddetti schemi *upwind*.

2.7.1 Estensione a campi di flusso assialsimmetrici 2D

L'estensione a flussi assialsimmetrici bidimensionali può essere facilmente realizzata aggiungendo un termine sorgente all'equazione¹¹ del momento lungo y e con opportune modifiche alla valutazione delle superfici laterali e dei volumi delle celle.

Un flusso è assialsimmetrico quando non ci sono variazioni nella direzione azimutale (θ), cioè quando ($\partial f / \partial \theta = 0$), dove f rappresenta una generica variabile della dinamica dei fluidi.

Per ottenere le equazioni per il flusso assialsimmetrico, è possibile immaginare una cella 3D isolata, la cui sezione sul piano $x - y$ ¹² è mostrata in Figura 2.16.

Nella terza direzione azimutale, θ , la dimensione della cella è arbitrariamente molto piccola, $d\theta$.

Le superfici laterali e i volumi della cella 3D possono essere espressi da:

$$\begin{aligned} \Delta S_i &= s_i y_i d\theta \\ \Delta V &= A y_c d\theta \end{aligned} \tag{2.2}$$

¹⁰Di tipo numerico

¹¹Radiale

¹² x e y sono rispettivamente le coordinate assiali e radiali

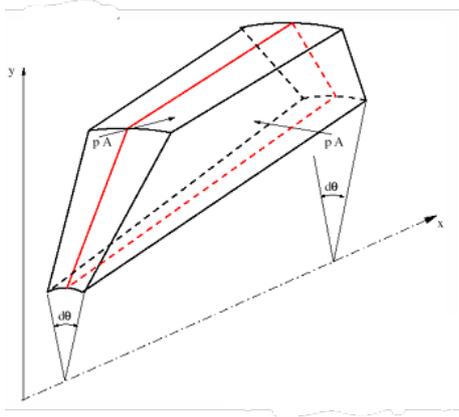


Figura 2.15: Cella isolata per analisi CFD 2D

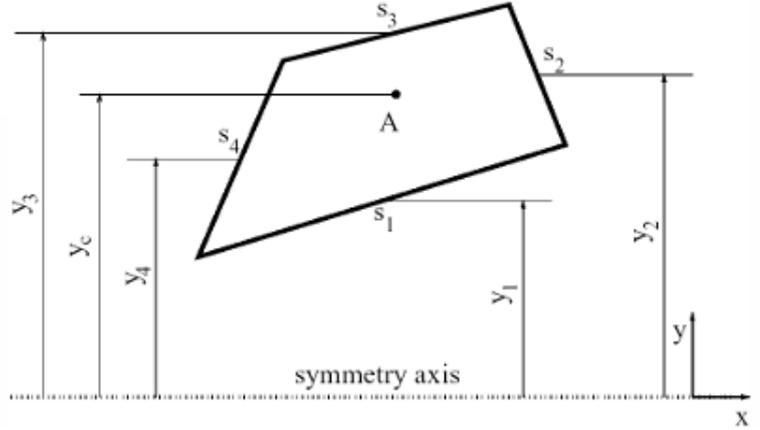


Figura 2.16: Sezione sul piano di una cella per analisi CFD 2D

I flussi convettivi attraverso superfici laterali nella direzione θ sono, in generale, uguali a zero, poiché la convezione non è possibile attraverso queste superfici in virtù della simmetria assiale. Tuttavia, la pressione può agire su tali superfici, generando una forza risultante solo nella direzione y . Tale forza deve essere presa in considerazione nella componente y dell'equazione di bilancio della quantità di moto.

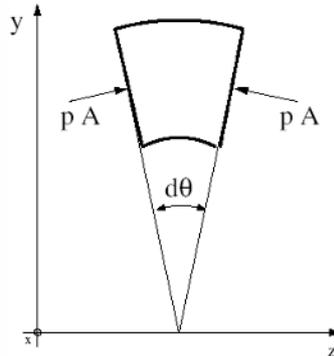


Figura 2.17: Forze agenti su una cella - caso 2D assialsimmetrico

Forza agente sulle superfici laterali con vettore normale unitario nella direzione θ :

$$\begin{aligned} \text{componente } x &\rightarrow 0 \\ \text{componente } y &\rightarrow -2p \sin \frac{d\theta}{2} A \simeq -2p \frac{d\theta}{2} A = -pd\theta A \\ \text{componente } z &\rightarrow 0 \end{aligned}$$

Includendo tale contributo nell'equazione di bilancio della quantità di moto lungo y , si ha:

$$\frac{\Delta(\rho v)_{N,M}}{\Delta t} A_{N,M} y_{c_{N,M}} d\theta + \sum_{i=1}^4 (p_i n_{y_i} + \rho_i v_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}_i) s_i y_i d\theta - p d\theta A = 0$$

Semplificando $d\theta$, si ottiene:

$$\frac{\Delta(\rho v)_{N,M}}{\Delta t} A_{N,M} y_{c_{N,M}} + \sum_{i=1}^4 (p_i n_{y_i} + \rho_i v_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}_i) s_i y_i - pA = 0$$

Le restanti equazioni di bilancio mantengono la loro forma, ma ora le superfici laterali e i volumi delle celle vengono calcolati secondo l'Eq. (2.2).

2.7.2 Valutazione dei flussi convettivi per flussi 2D utilizzando schemi Flux-Difference Splitting (FDS)

I flussi laterali inviscidi attraverso ciascuna superficie laterale, indicati con \mathbf{F} , vengono determinati mediante la definizione e la successiva risoluzione di un problema di Riemann opportuno. La formulazione di tale problema prevede, innanzitutto, la scelta di una direzione X , la quale connette i centroidi dei due volumi finiti adiacenti che condividono la superficie laterale in esame. Successivamente, viene considerata la variazione delle variabili del campo di flusso lungo la direzione X .

A causa della discretizzazione, le variabili del campo di flusso possono presentare due tipologie di distribuzioni: una distribuzione costante a tratti, corrispondente a un'accuratezza del primo ordine, oppure una distribuzione lineare a tratti, corrispondente a un'accuratezza del secondo ordine. Tali distribuzioni sono definite tra le celle A e B , separate da una discontinuità situata sulla superficie laterale. Il collasso di tale discontinuità nel tempo genera un sistema di onde lungo le quali si propagano i segnali. Queste onde suddividono il dominio nelle vicinanze della discontinuità in un insieme di regioni uniformi, all'interno delle quali si trovano i valori delle variabili del campo di flusso, dando così origine a un problema di Riemann.



Figura 2.18: Schemi FDS

Per determinare le direzioni di propagazione delle onde e i segnali corrispondenti, le equazioni di governo per i flussi inviscidi vengono espresse in forma quasi lineare all'interno di un nuovo sistema di riferimento locale. Tale sistema è costituito dalle direzioni ξ e η , rispettivamente normale e tangente alla superficie laterale considerata. In questo contesto, si ricerca una soluzione approssimata del problema di Riemann, in cui gli urti generati dal collasso delle discontinuità iniziali vengono approssimati mediante onde di compressione. Tuttavia, la formulazione conservativa delle equazioni garantisce il soddisfacimento delle corrette condizioni di salto e di entropia.

Per semplicità, il problema di Riemann viene risolto in una sola dimensione spaziale invece che in due, considerando unicamente le variazioni spaziali delle variabili del campo di flusso lungo la direzione ξ . Di conseguenza, tutte le derivate lungo la direzione η vengono trascurate e le equazioni di Eulero, dipendenti dal tempo per un flusso unidimensionale, possono essere

esprese in forma quasi lineare come segue:

$$\begin{aligned}
 a_t + \tilde{u}a_\xi + \frac{\gamma - 1}{2}a\tilde{u}_\xi &= 0 \\
 \tilde{u}_t + \tilde{u}\tilde{u}_\xi + \frac{2}{\gamma - 1}aa_\xi - \frac{a^2}{\gamma(\gamma - 1)}S_\xi &= 0 \\
 \tilde{v}_t + \tilde{u}\tilde{v}_\xi &= 0 \\
 S_t + \tilde{u}S_\xi &= 0
 \end{aligned}$$

Grazie alla loro natura iperbolica, le equazioni quasi lineari possono essere riformulate in termini di equazioni di compatibilità, le quali descrivono la convezione dei segnali. Nel caso illustrato in Figura 2.18, il collasso della discontinuità tra le celle A e B genera uno schema caratterizzato dalla presenza di quattro onde (linee caratteristiche), lungo le quali si propagano i segnali definiti dagli invarianti di Riemann. Questi ultimi, unitamente alle corrispondenti pendenze caratteristiche, sono descritti dalle seguenti equazioni:

$$\begin{aligned}
 dR_{1,3} &= \frac{2}{\gamma - 1}a \mp d\tilde{u} - \frac{a^2}{\gamma(\gamma - 1)}dS = 0 \\
 dR_2 &= dS = 0 \\
 dR_4 &= d\tilde{v} = 0 \\
 \lambda_{1,3} &= \tilde{u} \mp a \\
 \lambda_{2,4} &= \tilde{u}
 \end{aligned}$$

L'integrazione approssimata degli invarianti di Riemann lungo le onde appartenenti a diverse famiglie consente di determinare i valori delle variabili del campo di flusso nelle regioni sconosciute, indicate con ' c ' e ' d '. Qualora necessario, tale integrazione viene estesa anche alle transizioni soniche. Infine, tali risultati permettono la valutazione dei flussi secondo l'approccio **FDS**.

Capitolo 3

Codice NSA

Il codice *NSA* svolge analisi **CFD** utilizzando schemi numerici di tipo *upwind*, implementando differenti strategie di splitting del flusso a seconda del metodo adottato:

- **FDS (Flux-Difference Splitting)**: impiegato quando viene utilizzato un solutore di Riemann classico (ad esempio, il metodo di Roe), associato a limitatori di pendenza come l'operatore *minmod* per incrementare la stabilità e ridurre le oscillazioni non fisiche;
- **FVS (Flux-Vector Splitting)**: adottato nel caso in cui venga utilizzato il metodo di Van Leer, che prevede una suddivisione del flusso direttamente sulla base dei contributi positivi e negativi degli autovalori.

Una parte rilevante dell'attività svolta durante il presente lavoro di tesi si è dunque concentrata sull'aggiornamento e il ripristino della piena funzionalità del codice. In particolare, le principali criticità riscontrate riguardavano l'interfacciamento con le librerie *CGNS* e l'utilizzo delle relative funzioni. Dopo aver affrontato e risolto tali problematiche, si è reso possibile procedere alla riesecuzione del codice e alle indagini di interesse.

3.1 Procedura di Installazione delle Librerie CGNS

Al fine di garantire una corretta e completa installazione delle librerie *CGNS*, si è preliminarmente verificata la presenza sul sistema di tutti gli strumenti essenziali. In particolare, è stato accertato che risultassero già installati e correttamente configurati i seguenti elementi:

- **Intel oneAPI**, comprendente il compilatore Fortran **IFX**;
- **CMake**, preferibilmente aggiornato all'ultima versione stabile disponibile [10] .

Successivamente, si è proceduto all'installazione delle librerie **HDF5**, prerequisito fondamentale per l'utilizzo delle librerie *CGNS*. A tal fine, è stata scaricata la versione più recente, ovvero la 1.14.5, direttamente dal sito ufficiale del *HDF Group* [20], e ne è stata completata l'installazione secondo le istruzioni fornite. Con tutte le dipendenze correttamente predisposte, si è potuto avviare l'installazione delle librerie **CGNS**, adottando la versione 4.4.0 disponibile sul repository ufficiale GitHub. Una volta scaricato il pacchetto, esso è stato estratto all'interno di una directory denominata **CGNS**, al cui interno sono state create due sottocartelle distinte:

- **CGNS-build**, destinata alla generazione della build tramite **CMake**;
- **CGNS-install**, contenente il percorso di destinazione finale per l'installazione delle librerie.

A questo punto, è stata aperta l'interfaccia di **CMake** e configurati i parametri richiesti, specificando:

- **Source code:** percorso della directory contenente il codice sorgente appena estratto;
- **Build binaries:** percorso verso la cartella `CGNS-build`.

Durante la fase di configurazione, si è selezionato **Visual Studio 2022** come ambiente di compilazione [13], assicurandosi che tutte le impostazioni fossero coerenti con l'ambiente di sviluppo desiderato.

Inoltre, nel pannello delle opzioni di **CMake**, sono stati abilitati i seguenti flag:

- `CGNS_BUILD_CGNSTOOLS`
- `CGNS_BUILD_SHARED`
- `CGNS_BUILD_TESTING`
- `CGNS_ENABLE_64BIT`
- `CGNS_ENABLE_FORTRAN`
- `CGNS_ENABLE_HDF5`
- `CGNS_ENABLE_TESTS`
- `CGNS_USE_SHARED`
- `CMAKE_VERBOSE_MAKEFILE`

È stato inoltre verificato che la variabile `HDF5_DIR` puntasse correttamente alla directory di installazione delle librerie **HDF5** e che il percorso di destinazione per l'installazione delle librerie **CGNS** fosse correttamente impostato all'interno della cartella `CGNS-install`.

Conclusa la fase di configurazione, si è proceduto alla generazione dei file di progetto, aprendo successivamente il file `cgns.sln` in **Visual Studio**. Selezionata la modalità di compilazione `Debug x64`, si è avviata la build tramite l'opzione `All Build`.

Durante tale processo è stato riscontrato un errore di linker, causato dalla mancata individuazione del file `ifmodintr.lib`. Per risolvere tale problematica, si è provveduto ad aggiungere manualmente il percorso contenente il file nelle proprietà del progetto, configurando opportunamente sia le directory aggiuntive del linker sia le dipendenze necessarie. Una volta completata questa modifica, si è effettuata una pulizia del progetto e una successiva compilazione, che si è conclusa con successo.

Infine, è stata eseguita l'installazione definitiva delle librerie, tramite la compilazione del file `INSTALL`.

3.2 Aggiornamento del Codice NSA

Completata l'installazione delle librerie *CGNS*, si è potuto procedere alla compilazione del codice *NSA*. Tuttavia, già in fase di compilazione, sono emersi numerosi errori dovuti a discrepanze nella sintassi delle chiamate alle librerie *CGNS*. Tali errori erano riconducibili all'aggiornamento delle librerie stesse, le cui versioni più recenti presentano modifiche nella definizione di alcune *subroutine* rispetto alla versione con cui originariamente era stato sviluppato il codice *NSA*.

Pertanto, è stata intrapresa un'attività sistematica di revisione e correzione del codice sorgente. In particolare, si è proceduto all'analisi di tutte le chiamate alle *subroutine* delle librerie *CGNS* presenti all'interno di *NSA*, individuando quelle non conformi alle nuove specifiche e aggiornandone la sintassi secondo la documentazione ufficiale disponibile.

Questa fase ha richiesto un attento lavoro di confronto tra la versione originale del codice e le nuove specifiche delle librerie, al fine di garantire non solo la corretta compilazione, ma anche il mantenimento della coerenza funzionale del codice.

Una volta completata la revisione e apportate tutte le modifiche necessarie, il codice *NSA* ha potuto essere compilato senza ulteriori errori, consentendo l'esecuzione delle simulazioni previste.

Conclusa l'intera fase di aggiornamento, comprensiva sia dell'installazione delle librerie *CGNS* che della modifica del codice sorgente, è stato dunque possibile rieseguire con successo il codice e procedere con le indagini di interesse.

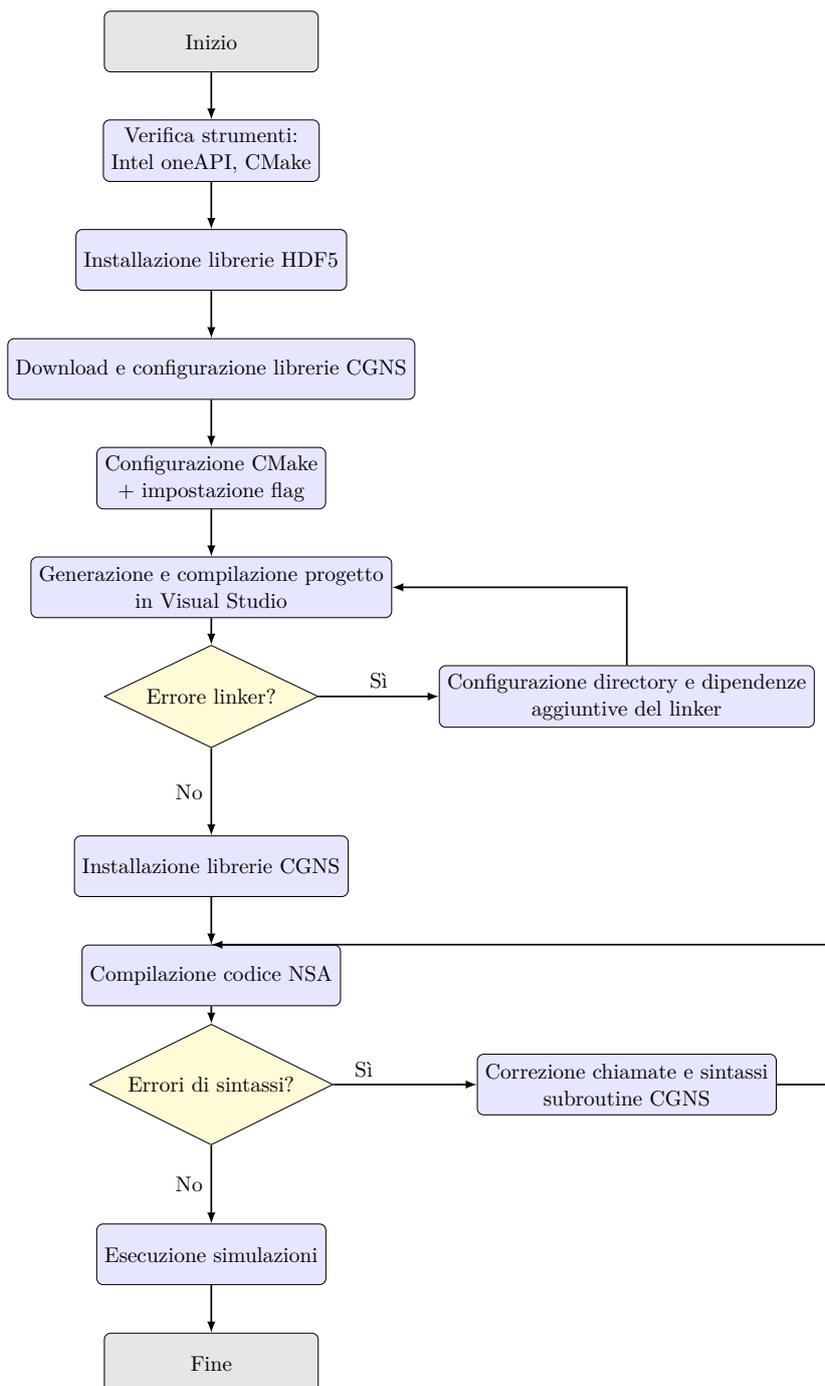


Figura 3.1: Schema di flusso della procedura di aggiornamento del codice *NSA*.

3.3 Struttura di NSA

3.3.1 Calcolo dei flussi convettivi

Come già accennato, il codice *NSA* adotta il metodo *Flux-Difference Splitting* (FDS) per il calcolo dei flussi convettivi. Il metodo **FDS** può essere implementato secondo diverse strategie: una prevede l'unione dei centri cella, mentre l'altra considera la normale all'interfaccia. Nel caso di una *mesh* regolare, le due modalità forniscono risultati equivalenti. Tuttavia, in presenza di una *mesh* non regolare, esse conducono a risultati differenti.

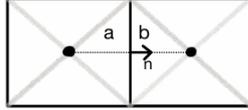


Figura 3.2: Celle regolari

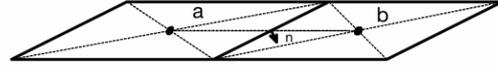


Figura 3.3: Celle non regolari

Nel codice *NSA*, l'implementazione del metodo **FDS** è affidata a una *routine* denominata **FDS**, i cui parametri di input e output sono elencati di seguito:

- **Input:**
 - UCA: velocità cartesiana nella cella $A \rightarrow \vec{v}_A$
 - UCB: velocità cartesiana nella cella $B \rightarrow \vec{v}_B$
 - PA: pressione nella cella $A \rightarrow p_A$
 - PB: pressione nella cella $B \rightarrow p_B$
 - HA: entalpia nella cella $A \rightarrow h_A$
 - HB: entalpia nella cella $B \rightarrow h_B$
 - QA: concentrazione molare su massa nella cella $A \rightarrow q_A$
 - QB: concentrazione molare su massa nella cella $B \rightarrow q_B$
 - EVA: energia vibrazionale nella cella $A \rightarrow e_{v_A}$
 - EVB: energia vibrazionale nella cella $B \rightarrow e_{v_B}$
 - NS: indice dell'interfaccia
- **Output:**
 - FINT: vettore dei flussi convettivi \vec{F}_{conv}

Considerando, per semplicità, il caso bidimensionale, la routine **FDS** esegue inizialmente un cambiamento di variabili da coordinate cartesiane a coordinate locali, tramite la *sub-routine* **CART_TO_LOC**. Quest'ultima riceve in input la velocità cartesiana nella cella A (UCA) e il versore normale all'interfaccia (RN), restituendo in output la velocità locale nella cella A (ULA).

Si ha pertanto:

- ULA(1) $\rightarrow \tilde{u}$
- ULA(2) $\rightarrow \tilde{v}$

Lo stesso cambiamento di coordinate viene applicato anche alla cella B .

Il codice *NSA* impiega un insieme di variabili primitive per la determinazione degli invarianti di Riemann differente da quello tradizionale. In particolare, si passa da:

$$U = \begin{Bmatrix} a \\ u \\ s \end{Bmatrix} \quad \longrightarrow \quad U = \begin{Bmatrix} p \\ u \\ h \end{Bmatrix}$$

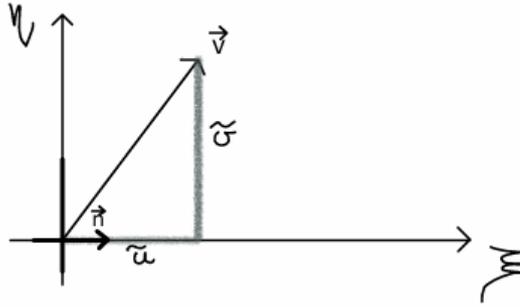


Figura 3.4: Cambiamento del sistema di riferimento da cartesiano a locale

La scelta di sostituire l'entropia S con l'entalpia h è motivata dal fatto che *NSA* esegue anche analisi termochimiche. L'uso dell'entropia, in tal contesto, renderebbe la modellazione significativamente più complessa.

Dal momento che il problema viene reso unidimensionale, è necessario introdurre un'ipotesi aggiuntiva del tipo:

$$\frac{\partial}{\partial \eta} = 0$$

Gli invarianti di Riemann da determinare risultano quindi i seguenti:

$$dR_1 = dp - \rho a d\tilde{u}$$

$$dR_2 = dh - \frac{dp}{\rho}$$

$$dR_3 = dp + \rho a d\tilde{u}$$

$$dR_4 = d\tilde{v}$$

Il quarto invariante è legato ad una quarta equazione di compatibilità:

$$\tilde{v}_t + \tilde{u} \tilde{v}_\xi = 0$$

che deriva dall'equazione di bilancio della quantità di moto in direzione tangenziale alla superficie della cella.

In presenza di non-equilibrio chimico e vibrazionale, valgono anche le relazioni:

$$q_{i_t} + \tilde{u} q_{i_\xi} = 0 \quad (3.1)$$

$$e_{i_t}^v + \tilde{u} e_{i_\xi}^v = 0 \quad (3.2)$$

che descrivono il trasporto convettivo delle mole-mass ratio delle specie chimiche e delle energie vibrazionali. Le Eqs.(3.1-3.2) possono essere interpretate come ulteriori invarianti di Riemann, che esprimono il trasporto delle q_i e delle e_i^v con velocità di propagazione \tilde{u} .

Per il calcolo di tali invarianti, il codice invoca preliminarmente la routine `CHEM_PARA`, la quale, a partire dalle concentrazioni molari su massa q_i , restituisce in output le variabili `SQ` e `CAPA`:

- `SQ`: somma delle concentrazioni molari

$$SQ = \sum_i (q_i)_A$$

- `CAPA`: che indica la variabile A (CAPital A, o A maiuscola) e rappresenta il termine:

$$A = \frac{\sum_i \left[\left(\frac{3}{2} + \frac{L_{rot,i}}{2} + 1 \right) q_i \right]}{\sum_i q_i}$$

Il parametro **CAPA** compare nell'espressione dell'entalpia qualora si consideri l'energia interna derivante esclusivamente dai contributi traslazionali e rotazionali:

$$h = \frac{p}{\rho} \frac{\sum_i \left[\left(\frac{3}{2} + \frac{L_{rot,i}}{2} + 1 \right) q_i \right]}{\sum_i q_i}$$

L'espressione dell'entalpia in questa forma deriva dal seguente sviluppo:

$$h = e + RT = e + \mathcal{R}T \sum_i q_i \quad (3.3)$$

L'energia interna di una singola specie, assumendo che i gradi di libertà traslazionali e rotazionali siano in equilibrio e trascurando l'energia elettronica, è espressa come:

$$e_i = \frac{3}{2}R_iT + \frac{L_{rot,i}}{2}R_iT + e_i^v + h_i^{For}$$

e di conseguenza, l'energia interna complessiva della miscela gassosa è:

$$e = \sum_i y_i e_i = \sum_i y_i \frac{3}{2}R_iT + \sum_i y_i \frac{L_{rot,i}}{2}R_iT + \sum_i y_i e_i^v + \sum_i y_i h_i^{For}$$

Tenendo conto della relazione $R_i = \frac{\mathcal{R}}{\mathcal{M}_i}$, l'espressione precedente può essere riscritta come:

$$e = \frac{3}{2}\mathcal{R}T \sum_i \frac{y_i}{\mathcal{M}_i} + \frac{1}{2}\mathcal{R}T \sum_i L_{rot,i} \frac{y_i}{\mathcal{M}_i} = \mathcal{R}T \left[\frac{3}{2} \sum_i q_i + \frac{1}{2} \sum_i L_{rot,i} q_i \right] + \sum_i y_i e_i^v + \sum_i y_i h_i^{For}$$

Sostituendo tale espressione nella relazione dell'entalpia (3.3) si ottiene:

$$\begin{aligned} h &= \mathcal{R}T \left[\frac{3}{2} \sum_i q_i + \frac{1}{2} \sum_i L_{rot,i} q_i \right] + \mathcal{R}T \sum_i q_i + \sum_i y_i e_i^v + \sum_i y_i h_i^{For} \\ h &= \mathcal{R}T \sum_i \left[\left(\frac{3}{2} + \frac{L_{rot,i}}{2} + 1 \right) q_i \right] + \sum_i y_i e_i^v + \sum_i y_i h_i^{For} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Ricordando che l'equazione di stato dei gas perfetti può essere espressa nella forma:

$$p = \rho R^* T = \rho \mathcal{R}T \sum_i q_i \quad \implies \quad \mathcal{R}T = \frac{p}{\rho \sum_i q_i}$$

Sostituendo quest'ultima nella (3.6) si ottiene infine:

$$h = \frac{p}{\rho} \frac{\sum_i \left[\left(\frac{3}{2} + \frac{L_{rot,i}}{2} + 1 \right) q_i \right]}{\sum_i q_i} + \sum_i y_i e_i^v + \sum_i y_i h_i^{For} = A \frac{p}{\rho} + \sum_i y_i e_i^v + \sum_i y_i h_i^{For} \quad (3.5)$$

L'Eq.(3.5) mette in relazione entalpia, pressione e densità in una miscela a composizione variabile e sarà in seguito utile per calcolare la densità a partire dalla pressione e dall'entalpia, due variabili che vengono calcolate attraverso la soluzione del problema di Riemann.

La chiamata della subroutine **CHEM_PARA** viene fatta inizialmente per le zone 'a' e 'b' del problema di Riemann.

Successivamente, il codice invoca la *routine* `CALC_HF_HVNE` al fine di determinare l'entalpia di formazione h^{For} (variabile `HFORT`) e l'energia vibrazionale complessiva in non-equilibrio e^v (variabile `HVIBNE`).

Questa *routine* utilizza come input le mole-mass ratio e le energie vibrazionale delle specie in non-equilibrio vibrazionale. I due parametri vengono determinati come segue:

$$h^{For} = \sum_i y_i h_i^{For} = \sum_i q_i \mathcal{M}_i h_i^{For}$$

$$e^v = \sum_i y_i e_i^v = \sum_i q_i \mathcal{M}_i e_i^v$$

Note l'energia vibrazionale complessivamente in non-equilibrio e l'entalpia di formazione, è possibile usare le Eqs.(3.6) o (3.5) per ottenere la temperatura o la densità a partire rispettivamente da h o da h e p .

In effetti, il codice `NSA` permette anche di considerare miscele in cui alcune specie sono in non-equilibrio vibrazionale ed altre in equilibrio vibrazionale. In questo caso l'energia vibrazionale complessiva viene scissa in due parti, rispettivamente in non-equilibrio e in equilibrio, secondo la relazione:

$$h = \mathcal{R}T \sum_i \left[\left(\frac{3}{2} + \frac{L_{rot,i}}{2} + 1 \right) q_i \right] + \sum_{i,veq} y_i e_i^{v,eq}(T) + \sum_{i,vneq} y_i e_i^{v,neq} + \sum_i y_i h_i^{For} \quad (3.6)$$

La subroutine `T_FROM_H` consente di ottenere la temperatura a partire dall'entalpia noti i parametri A , h^{for} e $e^{v,neq}$ precedentemente calcolati.

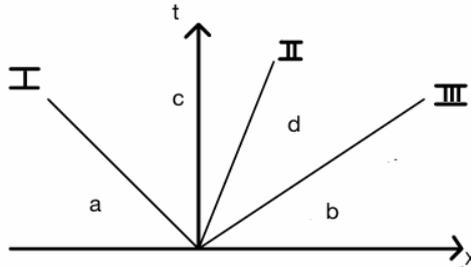


Figura 3.5: Problema di Riemann

A questo punto, sono disponibili tutti i parametri necessari per il calcolo degli invarianti di Riemann. In particolare, dalla figura di riferimento (Figura 3.5), si può osservare quanto segue:

$$\begin{aligned} \int_a^c dR_3 &= 0 & p_c &= p_d \\ \int_a^c dR_2 &= 0 & \tilde{u}_c &= \tilde{u}_d \\ \int_b^d dR_1 &= 0 & q_{i_a} &= q_{i_c} \\ \int_b^d dR_2 &= 0 & q_{i_b} &= q_{i_d} \\ \int_a^c d\tilde{v} &= 0 & e_{i_a}^v &= e_{i_c}^v \\ \int_b^d d\tilde{v} &= 0 & e_{i_b}^v &= e_{i_d}^v \end{aligned}$$

Per quanto riguarda le prime quattro equazioni, assumendo una integrazione approssimata ipotizzando ρ_a costante e ponendosi in un sistema di riferimento locale, si ottengono le seguenti relazioni:

$$\begin{aligned} p_a + \rho_a a_a \tilde{u}_a &= p_c + \rho_a a_a \tilde{u}_c \\ h_a - \frac{p_a}{\rho_a} &= h_c - \frac{p_c}{\rho_a} \\ h_b - \frac{p_b}{\rho_b} &= h_d - \frac{p_d}{\rho_b} \\ p_b - \rho_b a_b \tilde{u}_b &= p_d - \rho_b a_b \tilde{u}_d \end{aligned}$$

Gli invarianti nelle zone 'a' e 'b' sono noti perché rappresentano la condizione iniziale del problema di Riemann e derivano dalla ricostruzione della soluzione all'interno delle celle. Possiamo quindi scrivere:

$$\begin{aligned} R_{3a} &= p_a + \rho_a a_a \tilde{u}_a = p_c + \rho_a a_a \tilde{u}_c \\ R_{1b} &= p_b - \rho_b a_b \tilde{u}_b = p_d - \rho_b a_b \tilde{u}_d \end{aligned}$$

Sottraendo la seconda equazione dalla prima e ricordando che $\tilde{u}_c = \tilde{u}_d$ e $p_c = p_d$, si ottiene:

$$R_{3a} - R_{1b} = (\rho_a a_a + \rho_b a_b) \tilde{u}_{c,d}$$

Da cui si ricava direttamente:

$$\tilde{u}_{c,d} = \frac{R_{3a} - R_{1b}}{(\rho_a a_a + \rho_b a_b)}$$

Sulla base di tali considerazioni, si procede al calcolo dei seguenti parametri:

$$\begin{aligned} p_c &= R_{3a} - \rho_a a_a \tilde{u}_c \\ h_c &= R_{2a} + \frac{p_c}{\rho_a} \\ h_d &= R_{2b} + \frac{p_d}{\rho_b} \end{aligned}$$

Successivamente, il codice *NSA* effettua la trasformazione inversa delle variabili, passando dal sistema di riferimento locale a quello cartesiano, mediante la *routine* `LOC_TO_CART`. Inoltre, una volta determinati h_c e h_d , vengono calcolate le temperature T_C e T_D tramite la *routine* `T_FROM_H`.

Infine, il codice *NSA* richiama la *routine* `DECODE`, la quale consente di determinare i flussi $f_{N+1/2}$ a partire dai valori delle variabili primitive. L'espressione generale utilizzata è la seguente:

$$f_{N+1/2} = f_a + \overleftarrow{\Delta}f$$

Il calcolo del termine correttivo $\overleftarrow{\Delta}f$ dipende dal valore delle primitive locali, secondo una logica a casi implementata all'interno della *routine* stessa. In particolare:

$$\text{Se } \tilde{u}_c > 0 \quad \Rightarrow \text{go to } 20 \quad \Rightarrow \overleftarrow{\Delta}f = f_c - f_a$$

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \begin{array}{l} \tilde{u}_a \leq a_a \\ \tilde{u}_c \leq a_c \end{array} \right. \text{ e } \left\{ \begin{array}{l} \tilde{u}_d > -a_d \\ \tilde{u}_b > -a_b \end{array} \right. \Rightarrow \text{go to 10} \Rightarrow \overleftarrow{\Delta}f = f_d - f_a \\
 & \left\{ \begin{array}{l} \tilde{u}_a > a_a \\ \tilde{u}_c > a_c \end{array} \right. \text{ e } \left\{ \begin{array}{l} \tilde{u}_d > -a_d \\ \tilde{u}_b > -a_b \end{array} \right. \Rightarrow \text{go to 11} \Rightarrow \overleftarrow{\Delta}f = 0 \\
 & \left\{ \begin{array}{l} \tilde{u}_a \leq a_a \\ \tilde{u}_c \leq a_c \end{array} \right. \text{ e } \left\{ \begin{array}{l} \tilde{u}_d \leq -a_d \\ \tilde{u}_b \leq -a_b \end{array} \right. \Rightarrow \text{go to 12} \Rightarrow \overleftarrow{\Delta}f = f_b - f_a \\
 & \left\{ \begin{array}{l} \tilde{u}_a > a_a \\ \tilde{u}_c \leq a_c \end{array} \right. \text{ e } \left\{ \begin{array}{l} \tilde{u}_d > -a_d \\ \tilde{u}_b > -a_b \end{array} \right. \Rightarrow \text{go to 13} \Rightarrow \overleftarrow{\Delta}f = f_c - f^*
 \end{aligned}$$

In questo caso si è in presenza di un'onda d'urto transonica e il termine f^* viene calcolato mediante un risolutore di Riemann approssimato. Tuttavia, se $\tilde{u}_c \leq 0$, il **go to 13**¹ si converte nel **go to 21**:

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \begin{array}{l} \tilde{u}_a > a_a \\ \tilde{u}_c \leq a_c \end{array} \right. \text{ e } \left\{ \begin{array}{l} \tilde{u}_d > -a_d \\ \tilde{u}_b > -a_b \end{array} \right. \Rightarrow \text{go to 21} \Rightarrow \overleftarrow{\Delta}f = f_d - f^* \\
 & \left\{ \begin{array}{l} \tilde{u}_a \leq a_a \\ \tilde{u}_c > a_c \end{array} \right. \text{ e } \left\{ \begin{array}{l} \tilde{u}_d > -a_d \\ \tilde{u}_b > -a_b \end{array} \right. \Rightarrow \text{go to 14} \Rightarrow \overleftarrow{\Delta}f = f^* - f_a \\
 & \left\{ \begin{array}{l} \tilde{u}_a < a_a \\ \tilde{u}_c < a_c \end{array} \right. \text{ e } \left\{ \begin{array}{l} \tilde{u}_d > -a_d \\ \tilde{u}_b \leq -a_b \end{array} \right. \Rightarrow \text{go to 15} \Rightarrow \overleftarrow{\Delta}f = f_b - f^* + f_c - f_a
 \end{aligned}$$

Analogamente ai casi precedenti, anche in questa situazione f^* viene determinato tramite un risolutore di Riemann approssimato. Inoltre, se $\tilde{u}_c \leq 0$, il **case 15** si trasforma nel **case 22**:

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \begin{array}{l} \tilde{u}_a < a_a \\ \tilde{u}_c < a_c \end{array} \right. \text{ e } \left\{ \begin{array}{l} \tilde{u}_d > -a_d \\ \tilde{u}_b \leq -a_b \end{array} \right. \Rightarrow \text{go to 22} \Rightarrow \overleftarrow{\Delta}f = f_b - f^* + f_d - f_a \\
 & \left\{ \begin{array}{l} \tilde{u}_a < a_a \\ \tilde{u}_c < a_c \end{array} \right. \text{ e } \left\{ \begin{array}{l} \tilde{u}_d \leq -a_d \\ \tilde{u}_b > -a_b \end{array} \right. \Rightarrow \text{go to 16} \Rightarrow \overleftarrow{\Delta}f = f^* - f_a
 \end{aligned}$$



Figura 3.6: Casistiche della soluzione del Problema di Riemann: **go to 20-10**

¹Il comando **go to** consente al codice di dirigersi verso differenti istruzioni a seconda dei casi specifici, permettendo così di distinguere in maniera efficace la modalità di calcolo del termine correttivo $\overleftarrow{\Delta}f$ in funzione dei valori delle variabili primitive locali.

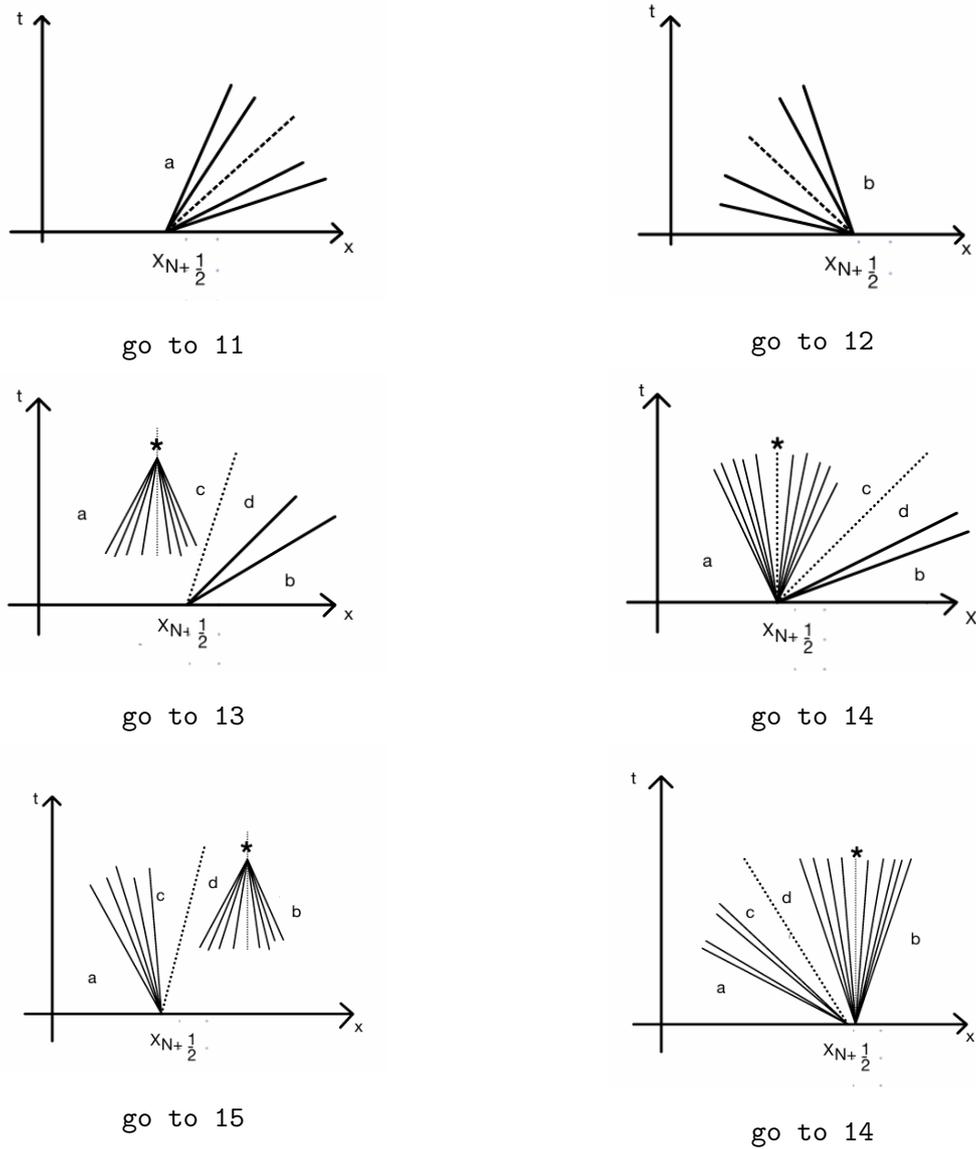


Figura 3.7: Casistiche della soluzione del Problema di Riemann

3.3.2 Calcolo dei flussi diffusivi

Il codice *NSA* esegue il calcolo dei flussi viscosi all'interfaccia tra due celle. Considerando un caso bidimensionale, il flusso diffusivo di una generica grandezza f viene valutato attraverso le seguenti relazioni:

$$\int_V \frac{\partial f}{\partial x} dV = \int_S f n_x dS \quad (3.7)$$

$$\int_V \frac{\partial f}{\partial y} dV = \int_S f n_y dS \quad (3.8)$$

Discretizzando le equazioni (3.7) e (3.8), si ottengono le seguenti espressioni:

$$\frac{\partial f}{\partial x} \approx \frac{1}{\Delta V_{aux}} \sum_S f_S n_{x_S} \Delta S_S \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} \approx \frac{1}{\Delta V_{aux}} \sum_S f_S n_{y_S} \Delta S_S \quad (3.10)$$

Per l'applicazione pratica di tali formule, *NSA* costruisce una cella ausiliaria utilizzando le due celle in esame e alcune celle secondarie ad esse adiacenti, come mostrato in Figura 3.8.

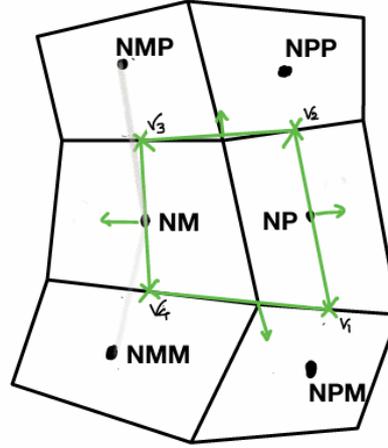


Figura 3.8: Schema cella ausiliaria

Il calcolo dei gradienti nei punti medi (1, 2, 3, 4) della cella ausiliaria è affidato alla *routine* VISCFLUXES. La generica grandezza f , in corrispondenza dei suddetti punti, assume i seguenti valori:

$$\begin{aligned} f_3 &= f_{NM} \\ f_1 &= f_{NP} \\ f_2 &= \frac{1}{2}(f_{v_3} + f_{v_2}) \\ f_4 &= \frac{1}{2}(f_{v_4} + f_{v_1}) \end{aligned}$$

Rimane ora da determinare il valore della grandezza f nei vertici della cella ausiliaria, ovvero: f_{v_1} , f_{v_2} , f_{v_3} e f_{v_4} . A tal fine, si applica un'interpolazione lineare tra il centro della cella considerata e il centro della corrispondente cella secondaria:

$$f_{v_3} = \frac{f_{NMP} \Delta l_{NM-v_3} + f_{NM} \Delta l_{NMP-v_3}}{\Delta l_{NM-NMP}} \quad (3.11)$$

$$f_{v_4} = \frac{f_{NMM} \Delta l_{NM-v_4} + f_{NM} \Delta l_{NMM-v_4}}{\Delta l_{NM-NMM}} \quad (3.12)$$

$$f_{v_2} = \frac{f_{NPP} \Delta l_{NP-v_2} + f_{NP} \Delta l_{NPP-v_2}}{\Delta l_{NP-NPP}} \quad (3.13)$$

$$f_{v_1} = \frac{f_{NPM} \Delta l_{NP-v_1} + f_{NP} \Delta l_{NPM-v_1}}{\Delta l_{NP-NPM}} \quad (3.14)$$

Una volta valutati i gradienti nei punti (1, 2, 3, 4) mediante la *routine* VISCFLUXES, *NSA* invoca la *routine* FVISC, la quale provvede al calcolo dei flussi viscosi veri e propri all'interfaccia.

Il calcolo preliminare dei gradienti sulle superfici della cella ausiliaria è necessario, poiché tutti i flussi viscosi dipendono dal gradiente di una delle grandezze fisiche in gioco. Ad esempio, per quanto concerne il flusso termico, si ha:

$$\vec{q} = -k \nabla T$$

Applicando la relazione (3.9) per il flusso termico, si ottiene:

$$\int_S \vec{q} \cdot \bar{n} dS \approx \sum_S \vec{q}_S \cdot \bar{n}_S \Delta S_S = - \sum_S k_S (\nabla T)_S \cdot \bar{n}_S \Delta S_S$$

E' evidente che è necessario valutare il gradiente di temperatura sulle superfici della cella ausiliaria. Un'analoga formulazione è applicabile anche al calcolo degli altri flussi di tipo viscoso.

3.3.3 Implementazione dell'equazione di governo

NSA implementa l'equazione di governo all'interno della *routine* MARCH. In particolare:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V W dV + \int_S F_{conv} \cdot \bar{n} dS + \int_S F_{diff} \cdot \bar{n} dS = \int_V \Omega dV \quad (3.15)$$

Integrando nel tempo, si ottiene:

$$\int_t^{t+\Delta t} \left[\frac{\partial}{\partial t} \int_V W dV \right] dt + \int_t^{t+\Delta t} \left[\int_S F_{conv} \cdot \bar{n} dS \right] dt + \int_t^{t+\Delta t} \left[\int_S F_{diff} \cdot \bar{n} dS \right] dt = \int_t^{t+\Delta t} \left[\int_V \Omega dV \right] dt$$

Utilizzando una formulazione semiplicita per i termini di sorgente, al passo K si ha:

$$\int_V W(\vec{x}, t^{K+1}) dV - \int_V W(\vec{x}, t^K) dV + \left[\int_S F_c^K \cdot \bar{n} dS \right] \Delta t + \left[\int_S F_d^K \cdot \bar{n} dS \right] \Delta t = \int_V \left[\Omega^K + \frac{\partial \Omega}{\partial t} \frac{\Delta t}{2} \right] \Delta t dV$$

$$\begin{aligned} \int_V W(\vec{x}, t^{K+1}) dV - \int_V W(\vec{x}, t^K) dV + \left[\int_S F_c^K \cdot \bar{n} dS \right] \Delta t + \left[\int_S F_d^K \cdot \bar{n} dS \right] \Delta t = \\ = \Delta t \int_V \Omega^K dV + \Delta t \int_V \frac{\partial \Omega}{\partial W} \frac{\Delta W}{\Delta t} \frac{\Delta t}{2} dV \end{aligned} \quad (3.16)$$

Quindi:

$$W_N^{K+1} \Delta V_N - W_N^K \Delta V_N + \Delta t \sum_S F_{conv_S}^K \cdot \bar{n} \Delta S_S + \Delta t \sum_S F_{diff_S}^K \cdot \bar{n} \Delta S_S = \Delta t \Omega_N^K \Delta V_N + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial W} \right) \frac{\Delta t}{2} \Delta W \Delta V_N \quad (3.17)$$

$$\Delta W \Delta V_N + \Delta t \sum_S F_{conv_S}^K \cdot \bar{n} \Delta S_S + \Delta t \sum_S F_{diff_S}^K \cdot \bar{n} \Delta S_S = \Delta t \Omega_N^K \Delta V_N + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial W} \right) \frac{\Delta t}{2} \Delta W \Delta V_N \quad (3.18)$$

Riarrangiando l'Eq.(3.18):

$$\left[\mathbf{I} - \frac{\Delta t}{2} \frac{\partial \Omega}{\partial W} \right] \Delta W = - \frac{\Delta t}{\Delta V_N} \left[\sum_S F_{conv_S}^K \cdot \bar{n} \Delta S_S + \sum_S F_{diff_S}^K \cdot \bar{n} \Delta S_S \right] + \Omega_N^K \Delta t \quad (3.19)$$

3.3.4 Calcolo dei termini di sorgente

Nell'ambito dell'implementazione delle equazioni di governo, si osserva la presenza di un termine posto al secondo membro dell'equazione, denominato termine di sorgente. È opportuno precisare che, nel caso in esame, i contributi a tale termine sono esclusivamente:

- Ω^{ch} : contributo derivato dalle equazioni bilancio di massa di ciascuna specie chimica;
- Ω^{vib} : contributo derivato dalle equazioni bilancio delle energie vibrazionali di ciascuna specie chimica.

Si procede, in questa sede, all'analisi di come NSA valuti Ω^{ch} . Un discorso del tutto analogo può essere condotto anche per Ω^{vib} .

L'equazione di bilancio della massa della specie i -esima è:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \vec{v}) + \nabla \cdot J_{m_i} = \Omega_i^{ch} \quad (3.20)$$

Applicando l'equazione di governo all'Eq.(3.20), si ottiene:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho_i dV + \int_S \rho_i \vec{v} \cdot \vec{n} dS + \int_S J_{m_i} \cdot \vec{n} dS = \int_V \Omega_i^{ch} dV \quad (3.21)$$

Ai fini della risoluzione dell'Eq.(3.21), risulta necessario conoscere Ω_i^{ch} . In particolare, MARCH richiama la *routine* CALCOMECH al fine di valutare il termine di sorgente relativo alla specie i -esima, dovuto all'equilibrio delle specie chimiche. Nello specifico:

$$\Omega_i^{ch} = \mathcal{M}_i \sum_{r=1}^{n_{rea}} (\nu_{r_i}^P - \nu_{r_i}^R) \left[k_{f_r} \prod_{j=1}^{N_s} (\rho q_j)^{\nu_{r_j}^R} - k_{b_r} \prod_{j=1}^{N_s} (\rho q_j)^{\nu_{r_j}^P} \right] \quad (3.22)$$

È possibile osservare che esso dipende fortemente da:

$$\Omega_i^{ch} = \Omega_i^{ch}(\rho_j, T)$$

Tuttavia, ciò che è di particolare importanza è conoscere il contributo di Ω_i^{ch} allo Jacobiano delle equazioni di governo, ovvero serve conoscere:

$$\frac{\partial \Omega_i^{ch}}{\partial W_j}$$

In particolare:

$$\frac{\partial \Omega_i^{ch}}{\partial t} = \frac{\partial \Omega_i^{ch}}{\partial W_j} \frac{\partial W_j}{\partial t} = \frac{\partial \Omega_i^{ch}}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \Omega_i^{ch}}{\partial (\rho u)} \frac{\partial (\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial \Omega_i^{ch}}{\partial (\rho v)} \frac{\partial (\rho v)}{\partial t} + \frac{\partial \Omega_i^{ch}}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial \Omega_i^{ch}}{\partial \rho_j} \frac{\partial \rho_j}{\partial t} \quad (3.23)$$

Ad eccezione del termine

$$\frac{\partial \Omega_i^{ch}}{\partial \rho_j} \frac{\partial \rho_j}{\partial t}$$

tutti gli altri contributi vengono inclusi nel *right-inside* (RI) delle equazioni di governo.

Una volta noti i valori di Ω_i^{ch} relativi alle diverse specie chimiche, MARCH richiama la *routine* JACOB_OME al fine di determinare il contributo di $\partial \Omega_i^{ch} / \partial W_j$ allo Jacobiano. Nello specifico, la *routine* JACOB_OME utilizza il seguente rapporto incrementale:

$$\frac{\partial \Omega_i^{ch}}{\partial W_j} = \frac{\Omega_i^{ch} [W_K, W_j + \delta W_j] - \Omega_i^{ch} [W_K, W_j]}{\delta W_j} \quad (3.24)$$

dove W rappresenta la generica grandezza in esame e δW la sua perturbazione.

3.3.5 Condizioni al contorno

Come precedentemente discusso, all'interno della *routine* MARCH vengono calcolati, tra gli altri, i flussi diffusivi e convettivi. Tuttavia, prima dell'esecuzione di tali calcoli, le *routine* VISCFLUXES e CONVFLUXES invocano specifiche *subroutine* dedicate alla determinazione delle condizioni al contorno.

Tali condizioni al contorno del dominio di calcolo sono determinate dalle seguenti *routine*:

- BND_VAL: determina i valori di \vec{V} e T al contorno;
- BND_VISC: calcola i flussi diffusivi al contorno;
- BND_EUL: calcola i flussi convettivi al contorno.

Si procede ora con un'analisi dettagliata delle ultime due condizioni al contorno, in quanto la loro definizione risulta essere di maggiore complessità rispetto alla precedente.

Come precedentemente accennato, la BND_VISC si occupa del calcolo dei flussi diffusivi al contorno. In particolare, essa richiama la *subroutine* SET_FBC(NC,FF)², la quale ha il compito di assegnare i valori delle variabili al contorno all'interno di una variabile TYPE. Quest'ultima contiene le seguenti grandezze: \vec{V} , T , ρ , q_i , $\sum q_i$, e_i^v , le quali vengono determinate a partire dai valori presenti nella cella adiacente al contorno stesso

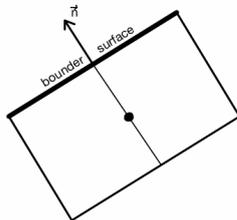


Figura 3.9: Assegnazione delle variabili alla superficie al contorno

Le variabili associate alla cella adiacente al contorno vengono trasferite e memorizzate sulla superficie di contorno secondo la seguente modalità:

- FF%U: componente della velocità al contorno;
- FF%T: temperatura al contorno;
- ...

A questo punto, l'indice SF(NS)%IBNDC(1) viene utilizzato per definire la tipologia di condizione al contorno da applicare. In particolare:

Nel caso in cui IBNDC = 1, viene assegnata una condizione di **ingresso subsonico**.

In tale configurazione, l'indice SF(NS)%BNDC(i) è utilizzato per definire i valori da imporre al contorno, calcolati mediante la BC_SUBINF_EUL. In particolare:

- BNDC(1): numero di Mach in ingresso (*Mach inflow*);
- BNDC(2): α , angolo di incidenza;
- BNDC(3): β , angolo di imbardata;
- BNDC(4): p° , pressione totale;
- BNDC(5): h° , entalpia totale;

²NC è il numero della cella e FF è la variabile TYPE che contiene le grandezze di interesse

Il calcolo dei flussi diffusivi al contorno richiede la risoluzione di mezzo problema di Riemann.

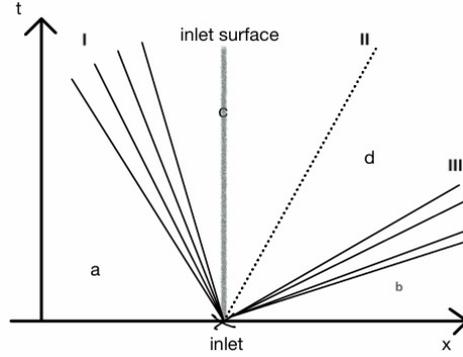


Figura 3.10: Problema delle condizioni al contorno per ingresso subsonico

A tal fine, facendo riferimento alla Figura 3.10 si osserva che bisogna risolvere il seguente sistema non lineare:

$$\left\{ \begin{array}{l} p_d - (\rho a)_b \tilde{u}_d = R_{1_b} \\ h^\circ = h_c + \frac{1}{2} |\vec{v}_c|^2 \\ p^\circ = p_c \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M_c^2 \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \\ u_c \sigma = v_c \end{array} \right. \quad (3.25)$$

Si osservi che, nel sistema riportato, risultano valide le uguaglianze $p_d = p_c$ e $\tilde{u}_d = \tilde{u}_c$, e che il parametro $\sigma = (v_c/u)$ rappresenta l'angolo d'attacco. Inoltre, si nota come la superficie di *inlet* ricada all'interno della zona 'c'. Di conseguenza, il codice NSA calcola il numero di Mach al quadrato M_c^2 mediante la seguente espressione:

$$M_c^2 = \frac{e_{kin_c}}{h_c - h_c^{For} - e_c^v} \quad (3.26)$$

Tale formulazione è giustificata considerando la definizione classica di numero di Mach:

$$M_c^2 = \frac{|\vec{v}_c|^2}{a_c^2} \quad (3.27)$$

Attraverso opportune manipolazioni algebriche, è possibile ricondursi all'Eq.(3.26). In particolare, si osserva che:

$$M_c^2 = \frac{|\vec{v}_c|^2}{\frac{A}{A_1} \frac{\sum q_i}{\sum q_{i_{rif}}} T} \quad (3.28)$$

Il termine al denominatore può essere interpretato come:

$$\frac{A}{A_1} \frac{\sum q_i}{\sum q_{i_{rif}}} T = (\gamma - 1) \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) R^* T \quad (3.29)$$

Considerando inoltre:

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1} R^* = c_p, \quad c_p T = h, \quad e_{kin_c} = \frac{1}{2} |\vec{v}_c|^2 \quad (3.30)$$

Si può infine riscrivere la definizione del numero di Mach come segue:

$$M_c^2 = \frac{2 e_{kin_c}}{(\gamma - 1)h_c} \quad (3.31)$$

Pertanto, sulla base di queste considerazioni, e assumendo che la composizione chimica del flusso in ingresso sia in equilibrio, il codice *NSA* determina M_c^2 mediante l'Eq.(3.26).

Il sistema di equazioni definito in (3.25) viene risolto mediante la routine *NEWT*, la quale implementa un metodo iterativo di tipo Newton-Raphson.

Nel corso delle iterazioni, viene effettuato unicamente un controllo volto a verificare se, durante la procedura, l'ingresso abbia assunto condizioni soniche. Qualora ciò si verifichi, la condizione su R_{1_b} viene sostituita dalla seguente:

$$\tilde{u}_{inlet} - \tilde{a}_{inlet} = 0 \quad (3.32)$$

Nel caso in cui $IBNDC(1) = 2$, si impone una condizione al contorno di **uscita subsonica**. Facendo riferimento alla Figura 3.10, nella quale, in questo caso, la zona 'c' rappresenta l'*outlet*, è possibile scrivere il seguente sistema di equazioni³:

$$\begin{aligned} R_{2_a} &= h_c - \frac{p_{ex}}{\rho_a} \\ R_{3_a} &= p_{ex} + (\rho a)_a \tilde{u}_c \end{aligned}$$

Il codice *NSA* risolve il sistema soprariportato ricavando le seguenti espressioni:

$$h_c = R_{2_a} + \frac{p_{ex}}{\rho_a} \quad (3.33)$$

$$\tilde{u}_c = \frac{R_{3_a} - p_{ex}}{(\rho a)_a} \quad (3.34)$$

Per determinare queste quantità, viene chiamata la *subroutine* *BC_SUBOUT_EUL*. Inoltre si ricorda che valgono le seguenti uguaglianze:

$$\begin{aligned} \tilde{v}_c &= \tilde{v}_a \\ q_c &= q_a \\ e_c^v &= e_a^v \\ &\dots \end{aligned}$$

Successivamente, viene eseguito un controllo per verificare se il regime all'uscita sia divenuto transonico o supersonico. Tale controllo si basa sull'analisi dei seguenti termini:

$$\tilde{u}_a - a_a \qquad \tilde{u}_c - a_c \quad (3.35)$$

Sulla base del segno di tali espressioni, si distinguono i seguenti casi:

- Se entrambi i termini $(\tilde{u}_a - a_a)$ e $(\tilde{u}_c - a_c)$ risultano negativi, il flusso in uscita è ancora subsonico;
- Se $(\tilde{u}_a - a_a) < 0$ e $(\tilde{u}_c - a_c) > 0$, l'uscita si trova in regime transonico. In tal caso, analogamente a quanto effettuato per la condizione di ingresso subsonica, la condizione sul terzo invariante viene sostituita da $\tilde{u}_{exit} - a_{exit} = 0$
- Se entrambi i termini $(\tilde{u}_a - a_a)$ e $(\tilde{u}_c - a_c)$ risultano positivi, si ha un'uscita supersonica. In questa situazione, tutte le variabili sulla superficie di uscita sono determinate dai valori interni al dominio, in quanto trasportate dall'interno verso la superficie esterna.

³Si osservi che $p_{ex} = p_c$

Nel caso in cui $IBNDC(1) = 3$ si impone una condizione al contorno di **ingresso supersonico**: in questo caso tutte le condizioni imposte dall'utente sono fissate sull'interfaccia di ingresso.

Nel caso in cui $IBNDC(1) = 4$, viene imposta una condizione al contorno di **uscita supersonica**. In questa configurazione, i valori delle variabili interne vengono trasportati direttamente sulla superficie di uscita, senza necessità di ulteriori condizioni imposte dall'esterno.

Se $IBNDC(1) = 5$, si impone una condizione di **simmetria al centro-cella**. Facendo riferimento alla Figura 3.11, tutte le grandezze calcolate sulla superficie interna denominata "up" vengono assegnate alla faccia virtuale "down", ribaltando però la componente di velocità normale all'asse di simmetria.

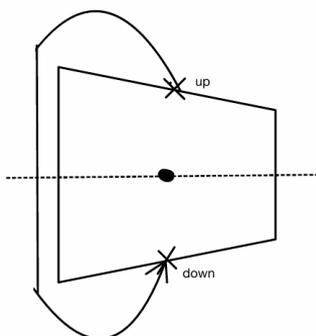


Figura 3.11: Simmetria al centro-cella

Se $IBNDC(1) = 6$, si impone una condizione di **simmetria su una superficie della cella**. Facendo riferimento alla Figura 3.12, assegno i valori del centro-cella adiacente all'interfaccia annullando la componente di velocità normale all'interfaccia che è allineata con l'asse di simmetria.

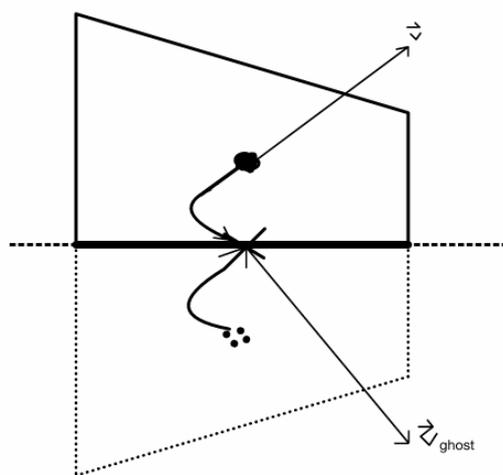


Figura 3.12: Simmetria a una superficie di una cella

La *routine* `BND_EUL` si occupa del calcolo dei flussi convettivi al contorno. Analogamente a quanto descritto per la *routine* `BND_VISC`, anche in questo caso l'indice $IBNDC(1)$ identifica la specifica condizione al contorno da applicare.

In particolare:

- Se $IBNDC(1) = 1$, viene imposta una condizione di **ingresso subsonico**. Tale configurazione utilizza la stessa *subroutine* `BC_SUBINF_EUL` già impiegata per il calcolo dei valori dei flussi diffusivi all'interfaccia di ingresso. In questo contesto, la *routine* è invece utilizzata per il calcolo dei flussi convettivi.
- Se $IBNDC(1) = 2$, viene imposta una condizione di **uscita subsonica**. Analogamente a quanto avviene per l'ingresso subsonico, anche in questo caso la condizione al contorno viene trattata in maniera analoga a quanto avviene per i flussi diffusivi, utilizzando la medesima *subroutine* `BC_SUBOUT_EUL`.
- Se $IBNDC(1) = 3$, viene imposta una condizione di **ingresso supersonico**. La gestione di tale condizione segue un approccio del tutto analogo a quello adottato per la parte viscosa, con l'aggiunta del calcolo dei flussi convettivi.
- Se $IBNDC(1) = 4$, viene imposta una condizione di **uscita supersonica**. Anche in questo caso l'impostazione segue lo stesso procedimento previsto per la parte viscosa, includendo il calcolo dei flussi convettivi al contorno.
- Se $IBNDC(1) = 5$, viene imposta una condizione di **simmetria al centro-cella**. Facendo riferimento alla Figura 3.11, i flussi calcolati sulla faccia interna della cella vengono ribaltati sulla faccia opposta applicando le opportune condizioni di simmetria.
- Se $IBNDC(1) = 6$, viene imposta una condizione di **simmetria su una superficie della cella**. Come illustrato nella Figura 3.12, i valori interni vengono riflessi sulla cella *ghost* esterna, imponendo le condizioni di simmetria a \vec{v} . Successivamente, si risolve un problema di Riemann (RP) all'interfaccia, trattando la configurazione come se fosse costituita da due celle interne.

Il codice *NSA* gestisce anche le condizioni al contorno da applicare alla parete lambita dal flusso oggetto di analisi. Tale gestione è eseguita all'interno della *routine* `BND_VAL`, quando il parametro $IBNDC(1)$ assume valore pari a 8.

In *primis*, il valore della velocità alla parete viene posto pari a zero, ovvero $\vec{v}_w = 0$. Successivamente, viene imposta una condizione sulla pressione alla parete, che dipende dall'ordine dell'analisi condotta:

- nel caso di analisi del I **ordine**, viene assegnato $p_w = p$, dove p rappresenta la pressione nel centro della cella adiacente alla parete;
- nel caso di analisi del II **ordine**, viene imposta una condizione del tipo $\partial p / \partial n = 0$, con \bar{n} indicante la direzione normale alla parete.

In una fase successiva, la *routine* `BND_VAL` verifica il valore assegnato a $IBNDC(2)$, al fine di applicare correttamente la specifica condizione al contorno definita dall'utente. In particolare:

- $IBNDC(2) = 1$: temperatura alla parete **T_w fissata**;
- $IBNDC(2) = 2$: **parete adiabatica**;
- $IBNDC(2) = 3$: **parete adiabatica radiativa**;
- $IBNDC(2) = 4$: **interfaccia solida**;
- $IBNDC(2) = 5$: **interfaccia solida con radiazione**.

Si procede ora con un'analisi più approfondita delle prime tre condizioni al contorno precedentemente elencate, poiché di maggiore interesse.

Nel caso in cui la temperatura alla parete T_w sia assegnata, viene dapprima calcolato il gradiente di temperatura in prossimità della parete, ovvero $(\nabla T \cdot \bar{n})_w$. Successivamente, viene richiamata la *subroutine* `CALC_WALL_Q_EV`, la quale ha il compito di determinare le concentrazioni alla parete, le energie vibrazionali e i relativi gradienti. Tali quantità sono valutate in funzione della natura chimica della parete, che può essere:

- non catalitica;
- *fully* catalitica⁴;
- *equilibrium* catalitica;
- parzialmente catalitica.

Successivamente all'esecuzione della *routine* `CALC_WALL_Q_EV`, viene richiamata la *routine* `CAL_WALL_FLUX`, la quale si occupa del calcolo dei flussi termici alla parete. Qualora la parete presenti caratteristiche catalitiche, la stessa *routine* provvede anche alla determinazione degli eventuali flussi di massa associati.

Nei casi in cui `IBNDC(2) = 2` oppure `IBNDC(2) = 3`, corrispondenti rispettivamente alla condizione di parete adiabatica e a quella di parete adiabatica radiativa, l'iter esecutivo seguito dal codice *NSA* risulta essere analogo. In particolare, viene richiamata la *routine* `CAL_WALL_T`, incaricata del calcolo della temperatura adiabatica di parete T_{aw} nel caso `IBNDC(2) = 2`, e della temperatura adiabatica radiativa T_{ra} nel caso `IBNDC(2) = 3`.

La *routine* `CAL_WALL_T` provvede inoltre alla determinazione delle concentrazioni, delle energie vibrazionali e dei corrispondenti gradienti alla parete.

Successivamente, come già accennato in precedenza, la *routine* `BND_VAL` richiama `BND_VISC`, al fine di calcolare i flussi diffusivi, una volta che tutte le grandezze necessarie e i rispettivi gradienti alla parete risultano noti.

Esempio applicativo

Il codice *NSA* è progettato per consentire l'inserimento e la definizione delle condizioni al contorno relative al flusso oggetto di analisi. Come illustrato in precedenza, esso permette di specificare le seguenti tipologie di condizioni al contorno:

- Condizioni del flusso in ingresso;
- Condizioni imposte sulle pareti;
- Condizioni del flusso in uscita.

A titolo esemplificativo, si riporta l'applicazione delle condizioni al contorno nel caso di una sfera investita da un flusso supersonico. La definizione di tali condizioni richiede la modifica del file `BC_Sfera_FC.dat`, all'interno del quale esse devono essere specificate secondo il seguente formato:

```
$ [CONDIZIONE]           [...]           $END
```

Nello specifico, all'interno del file `BC_Sfera_FC.dat` sono presenti le seguenti sezioni:

- `$ SUPERSONIC.INFLOW`: definisce la natura del flusso in ingresso, ovvero se esso sia supersonico (o ipersonico) oppure subsonico.
 - Viene richiesta la definizione delle condizioni di ingresso del fluido, ovvero: M_∞ (numero di Mach del *free-stream*), α (angolo di incidenza), β (angolo di imbardata)⁵, p_∞ (pressione del *free-stream* a monte) e T_∞ (temperatura del *free-stream* a monte).

⁴Super-catalitica

⁵Nel caso di un'analisi tridimensionale è necessario specificare anche l'angolo di imbardata.

- Qualora il *flag* ITURB risulti attivo, ovvero impostato a uno, il codice riconosce la presenza di un flusso turbolento e provvede al calcolo della viscosità dinamica μ_{T_∞} .
- È prevista la definizione del *flag* IOPT1 relativo alla composizione del fluido:
 - * Se IOPT1 = 1, la composizione del fluido è nota e deve essere fornita nel file BC_Sfera_FC.dat nell'ordine in cui le specie sono elencate nel codice.
 - * Se IOPT1 \neq 1, il codice calcola la composizione chimica di equilibrio, utilizzando i valori di p_∞ e T_∞ precedentemente specificati.
- Analogamente, il *flag* IOPT2 riguarda le energie vibrazionali di ciascuna specie:
 - * Se IOPT2 = 1, le energie vibrazionali delle specie sono considerate note e devono essere fornite nel file BC_Sfera_FC.dat, seguendo l'ordine in cui le specie sono menzionate nel codice.
 - * Se IOPT2 \neq 1, il codice calcola le energie vibrazionali di ciascuna specie all'equilibrio, sulla base della temperatura T_∞ precedentemente definita.
- \$ SIMMETRY.SURFACE: consente di definire le condizioni di simmetria.
- \$ WALL: permette di specificare le condizioni al contorno da imporre sulla parete del *blunt-body*.
 - Il primo *flag* IWBC stabilisce la condizione da imporre alla temperatura di parete:
 - * Se IWBC = 1, la temperatura di parete T_w è fissata e deve essere specificato nel file il relativo valore;
 - * Se IWBC = 2, la parete è considerata adiabatica e non è richiesto alcun dato aggiuntivo;
 - * Se IWBC = 3, si impone una condizione di parete adiabatica radiativa; in tal caso, è necessario fornire come input il valore dell'emissività ε della parete;
 - * Se IWBC = 4, si assume il caso di ablazione con interfaccia solida priva di effetti radiativi;
 - * Se IWBC = 5, si considera l'ablazione con interfaccia solida comprensiva di effetti radiativi. Analogamente al caso IWBC = 3, è richiesto il valore dell'emissività ε della parete.
 - Il secondo *flag* IWCAT definisce le proprietà catalitiche della parete:
 - * Se IWCAT = 1, la parete è considerata non catalitica;
 - * Se IWCAT = 2, la parete è supercatalitica;
 - * Se IWCAT = 3, la parete è in equilibrio;
 - * Se IWCAT = 4, si assume una parete con catalisi finita.

3.4 Simulazioni

In questa sezione si era inizialmente prevista la presentazione di simulazioni numeriche eseguite con il codice *NSA*, per valutare l'efficacia dei modelli implementati e visualizzare i risultati tramite grafici e distribuzioni.

Tuttavia, difficoltà tecniche nell'interfacciamento tra *NSA* e le griglie computazionali, in particolare nella gestione e compatibilità delle mesh, hanno impedito il corretto avvio delle simulazioni.

Nonostante diversi tentativi di adattamento e conversione dei formati, il problema non è stato risolto nei tempi utili alla stesura del presente elaborato. Si auspica che sviluppi futuri consentano il superamento di tali criticità e l'esecuzione delle simulazioni previste.

Conclusioni

Il presente lavoro ha affrontato lo studio dei flussi ipersonici con particolare riferimento alle condizioni di non equilibrio, tramite l'analisi numerica condotta mediante un codice CFD sviluppato internamente al Politecnico di Torino. Dopo una preliminare trattazione teorica sugli aspetti fisici e termochimici dei regimi ipersonici, si è proceduto con l'aggiornamento e la validazione del codice *NSA*, che ha richiesto una significativa attività di debugging e riconfigurazione dell'ambiente di calcolo.

Nel corso del lavoro non sono state condotte simulazioni dirette né confronti con software commerciali come *STAR-CCM+*, in quanto non è stato possibile integrare il codice con griglie di calcolo generate esternamente — un aspetto che potrà essere affrontato in sviluppi futuri. Tuttavia, è stata verificata approfonditamente la funzionalità del codice, con particolare attenzione all'analisi delle sue procedure operative e alla gestione delle molteplici configurazioni fisiche associate ai flussi ipersonici, inclusi i regimi subsonico e supersonico. Questa analisi ha permesso di confermare le potenzialità del codice per applicazioni future in ambito aerodinamico e aerospaziale, grazie alla sua capacità di modellare fenomeni termochimici e fluidodinamici complessi anche in condizioni di non-equilibrio.

Un primo sviluppo futuro prioritario riguarda la possibilità di integrare il codice con mesh generate esternamente tramite software commerciali, ad oggi non ancora supportata. Questo rappresenta un passaggio fondamentale per consentire l'esecuzione di simulazioni complete e l'inserimento del codice all'interno di *workflow* già consolidati nel contesto dell'ingegneria aerospaziale. Parallelamente, sarebbe auspicabile un miglioramento dell'interfaccia e dell'usabilità del codice, rendendolo più accessibile e *user-friendly*, anche per utenti non esperti.

Un altro aspetto promettente riguarda il modulo relativo all'ablazione, le cui sezioni sono già presenti all'interno del codice ma non sono state oggetto di analisi nel presente lavoro. Dopo le opportune verifiche e correzioni, tale modulo potrà contribuire in modo significativo ad arricchire e completare ulteriormente le capacità del codice, risultando particolarmente rilevante per lo studio di scenari di rientro atmosferico.

Un ulteriore punto di forza è rappresentato dal fatto che si tratta di un codice *open-source* di sviluppo proprietario, il che offre notevoli vantaggi rispetto ai software commerciali come *STAR-CCM+*. In particolare, studenti e ricercatori possono accedere direttamente al cuore del codice, comprenderne nel dettaglio i modelli fisici e matematici implementati, e modificarli in base alle proprie esigenze di studio o ricerca. Al contrario, i software commerciali sono tipicamente sistemi chiusi, in cui le informazioni sui modelli interni non sono sempre completamente trasparenti e la comprensione del loro funzionamento richiede spesso lo studio approfondito di guide utente e documentazione tecnica non sempre esaustiva.

Bibliografia

- [1] John D. Anderson. *Hypersonic and High Temperature Gas Dynamics*. 1st. Washington, D.C.: AIAA Education Series, 1989. ISBN: 978-1563474590.
- [2] Frederick S. Billig. «Shock-Wave Shapes Around Spherical- and Cylindrical-Nosed Bodies». In: *Journal of Spacecraft and Rockets* 4.6 (giu. 1967), pp. 822–823. DOI: [10.2514/3.28969](https://doi.org/10.2514/3.28969).
- [3] Luigi Crocco. «Eine Neue Stromfunktion für die Erforschung der Bewegung der Gase mit Rotation». In: *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 17.1 (1937), pp. 1–7. DOI: [10.1002/zamm.19370170102](https://doi.org/10.1002/zamm.19370170102).
- [4] Domenic D’Ambrosio. *Dispense del Corso di Aerotermodinamica Ipersonica*. Materiale fornito durante il corso. 2023.
- [5] Domenic D’Ambrosio. *Dispense del Corso di Fluidodinamica computazionale*. Materiale fornito durante il corso. 2024.
- [6] B. Edney. *Anomalous Heat Transfer and Pressure Distributions on Blunt Bodies at Hypersonic Speeds in the Presence of an Impinging Shock*. Rapp. tecn. FFA Report 115. Stockholm, Sweden: Aeronautical Research Institute of Sweden, 1968. URL: <https://www.osti.gov/servlets/purl/4480948>.
- [7] James A. Fay e F. Riddell. «Theory of Stagnation Point Heat Transfer in Dissociated Air». In: *Journal of the Aeronautical Science* 25.2 (1958), pp. 73–85. DOI: [10.2514/8.7517](https://doi.org/10.2514/8.7517).
- [8] J. H. Ferziger e M. Perić. *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer, 2002. ISBN: 3-540-42074-6.
- [9] Ami Harten. «High resolution schemes for hyperbolic conservation laws». In: *Journal of Computational Physics* 49.3 (1983), pp. 357–393. DOI: [10.1016/0021-9991\(83\)90136-5](https://doi.org/10.1016/0021-9991(83)90136-5).
- [10] Kitware, Inc. *CMake Official Website*. 2024. URL: <https://cmake.org/download/>.
- [11] Bram van Leer. «Towards the Ultimate Conservative Difference Scheme. IV. A New Approach to Numerical Convection». In: *Journal of Computational Physics* 23 (1977), pp. 276–299. DOI: [10.1016/0021-9991\(77\)90095-X](https://doi.org/10.1016/0021-9991(77)90095-X).
- [12] R. J. LeVeque. *Finite Volume Methods for Hyperbolic Problems*. Cambridge University Press, 2002. ISBN: 0-521-81087-6. DOI: [10.1017/CB09780511791253](https://doi.org/10.1017/CB09780511791253).

- [13] Microsoft Corporation. *Visual Studio Official Website*. 2024. URL: <https://visualstudio.microsoft.com/it/vs/>.
- [14] Gino Moretti e Michael Abbett. «A Time-Dependent Computational Method for Blunt Body Flows». In: *AIAA Journal* 4.12 (1966), pp. 2136–2141. DOI: [10.2514/3.3867](https://doi.org/10.2514/3.3867).
- [15] Philip L. Roe. «Some Contributions to the Modelling of Discontinuous Flows». In: *Lectures in Applied Mathematics*. Vol. 22. American Mathematical Society, 1985, pp. 163–193.
- [16] Hermann Schlichting e Klaus Gersten. *Boundary-Layer Theory*. 9th. Springer, 2016. ISBN: 978-3-662-52918-7.
- [17] Siemens Digital Industries Software. *Simcenter STAR-CCM+ - Fluids and Thermal Simulation Software*. 2024. URL: <https://plm.sw.siemens.com/it-IT/simcenter/fluids-thermal-simulation/star-ccm/>.
- [18] P. K. Sweby. «High Resolution Schemes Using Flux Limiters for Hyperbolic Conservation Laws». In: *SIAM Journal on Numerical Analysis* 21.5 (1984), pp. 995–1011. DOI: [10.1137/0721062](https://doi.org/10.1137/0721062).
- [19] CFD General Notation System. *CGNS: CFD General Notation System*. 2024. URL: <https://cgns.github.io/>.
- [20] The HDF Group. *HDF5 Software Download Page*. 2024. URL: <https://www.hdfgroup.org/download-hdf5/>.
- [21] E. F. Toro. *Riemann Solvers and Numerical Methods for Fluid Dynamics – A Practical Introduction*. 3rd. Springer, 2009. ISBN: 978-3-540-25202-3.
- [22] David M. Van Wie. «Hypersonics: Past, Present, and Potential Future». In: *Johns Hopkins APL Technical Digest* 35.4 (2021), pp. 335–341. URL: <http://www.jhuapl.edu/techdigest>.
- [23] Wikipedia contributors. *Vostok 1 - Image*. 2025. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Vostok_1#/media/File:Vostok1_big.gif.