

Capitolo 6.

Elementi di gasdinamica delle miscele reagenti

Scopo del capitolo

Con questo capitolo si intende introdurre lo studente allo studio delle miscele gassose, costituite da un certo numero di componenti, nelle quali siano presenti reazioni chimiche. In particolare, verrà formulato il set completo di equazioni necessario alla soluzione di problemi in cui il mezzo gassoso vada necessariamente trattato come una miscela reagente. Ciò porrà lo studente in grado di rivolgersi allo studio di fenomenologie complesse quali quelle che si hanno in flussi ipersonici ad alte temperature o nella propulsione aerospaziale.

Indice del capitolo

Paragrafo	pagina
.6.1 Introduzione	2
.6.2 Definizioni di concentrazioni, velocità e flussi di massa	2
.6.3 Bilanci e conservazione delle masse	4
.6.4 Equazione del bilancio della quantità di moto	5
.6.5 Equazione di conservazione dell'energia	5
.6.6 Equazione di bilancio dell'entropia	6
.6.7 Relazioni di stato	7
.6.7.1 Equazione di stato	7
.6.7.2 Equazione calorica di stato	8
.6.8 Calore di reazione	9
.6.9 Relazioni costitutive per una miscela binaria	10
.6.10 Produzione di massa e reazioni chimiche	11
.6.11 Gas biatomico ideale dissociante. Modello di Lightill	13
.6.11.1 Modello termodinamico	13
.6.11.2 Modello cinetico-chimico	14
.6.12 Flusso con dissociazione	15
.6.12.1 Flusso in equilibrio a valle di onda d'urto normale	15
.6.12.2 Flusso in non-equilibrio a valle di onda d'urto normale	17
.6.12.3 Flusso in condotto a sezione variabile	18
.6.13 Check-Out	20

.6.1. INTRODUZIONE

Finora abbiamo sempre trattato il mezzo fluido come un singolo gas uniforme, ovvero costituito da un singolo componente a composizione costante, per il quale abbiamo usato il modello di gas perfetto o piuccheperfetto (rispettivamente, termicamente o caloricamente perfetto, secondo la terminologia anglosassone).

Tali semplificazioni hanno consentito di studiare una grande varietà di argomenti senza eccessive complicazioni matematiche. Vi sono, però, situazioni per le quali il modello del singolo gas inerte perde completamente di validità, come nel caso di moti ipersonici (e.g. velivoli di rientro nell'atmosfera) o della combustione (e.g. propulsione convenzionale di tipo chimico).

In tali casi, elevate velocità e/o elevate temperature producono ulteriori fenomenologie nel flusso, di cui bisogna necessariamente tener conto, per una corretta progettazione, mediante un più sofisticato set di equazioni. I principali effetti risultano dal fatto che il mezzo fluido è in realtà una miscela di gas che può essere considerata inerte (assenza di reazioni chimiche) e a composizione costante (come se fosse un singolo gas) per basse velocità e temperature, mentre nelle condizioni di flussi ipersonici o della combustione sono importanti sia i processi di diffusione di massa che le reazioni chimiche (produzione di massa) tra i vari componenti la miscela.

Il mezzo fluido va quindi trattato con un modello di miscela diffusiva e reagente, le cui proprietà devono essere descritte mediante la termodinamica chimica di non equilibrio.

Gli effetti dissipativi da portare in conto sono adesso, oltre a quelli dovuti alla viscosità e alla conducibilità termica del fluido, anche quelli che scaturiscono dalle reazioni chimiche e dalla diffusività di massa. Inoltre, a fianco delle nuove fenomenologie associate alla miscela gassosa, di cui si è appena detto sopra, vi è un altro possibile effetto di non equilibrio dovuto alle molecole pluriatomiche in presenza di elevate temperature. In tale caso, infatti, anche i gradi di libertà vibratorii sono eccitati contribuendo all'energia interna, ma fatto più importante è che spesso i moti di energia vibrazionale non mantengono l'equilibrio termodinamico con il flusso, ovvero vengono a trovarsi ad una temperatura, detta vibrazionale, che è differente dalla temperatura misurata nel flusso.

Nel seguito daremo le equazioni per la descrizione del flusso di una miscela gassosa reagente e diffusiva, lasciando per futuri approfondimenti lo studio di flussi in presenza di non equilibrio vibrazionale; inoltre non terremo conto, in questa trattazione, di ulteriori fenomeni di non equilibrio che pure possono essere importanti in presenza di elevate temperature, quali ionizzazione e irraggiamento termico.

.6.2. DEFINIZIONI DI CONCENTRAZIONI, VELOCITÀ E FLUSSI DI MASSA

Consideriamo una miscela di n costituenti, ovvero di n differenti specie chimiche, e sia $\mathcal{M}_i$ la massa della i -esima specie, $i = 1, \dots, n$.

La massa per unità di volume ovvero la densità (o concentrazione) di massa della specie i è denotata con ρ_i .

Poiché la massa totale $\mathcal{M}$ della miscela è uguale alla somma delle masse $\mathcal{M}_i$ delle varie specie, ovvero

$$\sum \mathcal{M}_i = \mathcal{M} \quad (6.1)$$

si ricava immediatamente, dividendo entrambi i membri della (6.1) per il volume totale $\mathcal{V}$ della miscela:

$$\sum \rho_i = \rho \quad (6.2)$$

dove $\rho = \mathcal{M}/\mathcal{V}$ è la densità totale della miscela.

Risulta utile definire anche la cosiddetta frazione di massa relativa alla specie i :

$$c_i = \frac{\mathcal{M}_i}{\mathcal{M}} \quad (6.3)$$

ovviamente le c_i soddisfano, per la (6.1), al vincolo:

$$\sum c_i = 1 \quad (6.4)$$

e vale la relazione, tra densità e frazione di massa:

$$\rho_i = \rho c_i \quad (6.5)$$

con le ρ_i grandezze specifiche per unità di volume e le c_i grandezze specifiche per unità di massa.

Nota: la descrizione della quantità delle varie specie, presenti nella miscela, può anche essere fatta utilizzando il numero di moli e considerando la densità (o concentrazione) molare e la frazione molare, ovvero rispettivamente il numero di moli della specie i -esima riferito al volume totale della miscela o al numero totale di moli della miscela.

Le varie specie chimiche si muoveranno ognuna con una velocità $\underline{V}_i$, in generale differente dalla velocità di massa media della miscela $\underline{V}$ (velocità baricentrica), definita come:

$$\underline{V} = \sum \rho_i \underline{V}_i / \rho = \sum c_i \underline{V}_i \quad (6.6)$$

La differenza tra la velocità $\underline{V}_i$ e la velocità media $\underline{V}$, ovvero la velocità della singola specie rispetto al moto baricentrico, definisce la velocità diffusiva $\underline{v}_i$ della specie i :

$$\underline{v}_i = \underline{V}_i - \underline{V} \quad (6.7)$$

e quindi il flusso diffusivo $\underline{J}_i$ delle specie i :

$$\underline{J}_i = \rho_i (\underline{V}_i - \underline{V}) = \rho_i \underline{v}_i \quad (6.8)$$

dove $\rho_i \underline{V}_i$ è il flusso totale della specie i e $\rho_i \underline{V}$ il flusso convettivo della specie i .

Per la definizione (6.6) di $\underline{V}$, segue che i flussi diffusivi $\underline{J}_i$, definiti nella (6.8), verificano la relazione:

$$\sum \underline{J}_i = 0 \quad (6.9)$$

in accordo con il fatto che il flusso diffusivo totale di massa della miscela deve essere nullo.

Da quanto appena detto sembrerebbe che per risolvere il problema bisogna determinare non solo la velocità media della miscela $\underline{V}$, ma le velocità $\underline{V}_i$ di tutte le specie.

Fortunatamente per la maggior parte dei casi la differenza tra le $\underline{V}_i$ e la $\underline{V}$ è piccola, per cui si assume solo la $\underline{V}$ come incognita fondamentale mentre le $\underline{V}_i$ vengono modellate, ovvero espresse, in termini delle incognite fondamentali, tramite relazioni fenomenologiche per i flussi diffusivi; si assume cioè che lo stato cinematico della miscela è sufficientemente caratterizzato da una sola velocità di massa, la velocità media $\underline{V}$: è questa la cosiddetta teoria del fluido singolo (**single-fluid theory**).

A volte può, tuttavia, essere necessario considerare come incognite fondamentali le velocità di massa $\underline{V}_i$ di ogni specie; in tale caso andrebbero formulate equazioni del bilancio della quantità di moto per ciascun costituente la miscela: è questa la cosiddetta teoria del multi-fluido (**multi-fluid theory**), che però è al di fuori dello scopo di queste note.

.6.3 BILANCI E CONSERVAZIONI DELLE MASSE

Per snellire la trattazione considereremo solo le equazioni in forma differenziale.
Per il bilancio della massa, per unità di volume, della i -esima specie si ha:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \underline{\nabla} \bullet (\rho_i \underline{V}_i) = \alpha_i \quad (6.10)$$

dove, come detto nel paragrafo precedente, $\rho_i \underline{V}_i$ è il flusso totale di massa della specie i , mentre la α_i rappresenta la produzione della specie i , per effetto delle reazioni chimiche.
Ovviamente, se compare una massa per una specie, una o altre specie scompariranno per il soddisfacimento della conservazione della massa della miscela, ovvero le α_i dovranno verificare il vincolo:

$$\sum \alpha_i = 0 \quad (6.11)$$

cosicché sommando le (6.10), e tenendo in conto la definizione (6.6) della velocità media $\underline{V}$ e la (6.2), si ottiene l'equazione di conservazione della massa totale:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \underline{\nabla} \bullet (\rho \underline{V}) = 0 \quad (6.12)$$

che formulata in termini di derivata sostanziale sappiamo essere:

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \underline{\nabla} \bullet \underline{V} \quad (6.13)$$

ovvero, utilizzando il volume specifico $v = \mathcal{V}/\mathcal{M} = 1/\rho$:

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = \underline{\nabla} \bullet \underline{V} \quad (6.14)$$

Come si vede le varie forme per la conservazione della massa totale della miscela sono analoghe a quelle viste per un gas uniforme.

Possiamo trasformare anche le (6.10), esprimendole in termini di derivata sostanziale. Introduciamo nella (6.10) la relazione:

$$\rho_i \underline{V}_i = \rho_i \underline{V} + \underline{J}_i \quad (6.15)$$

derivante dalla definizione (6.8) del flusso diffusivo, ed utilizziamo la relazione (6.5) $\rho_i = \rho c_i$ per la densità. Otteniamo così, utilizzando la definizione di derivata sostanziale in termini della velocità baricentrica, ovvero:

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \underline{V} \bullet \underline{\nabla} \quad (6.16)$$

le equazioni per le frazioni di massa c_i :

$$\rho \frac{Dc_i}{Dt} + \underline{\nabla} \bullet \underline{J}_i = \alpha_i \quad (6.17)$$

Ovviamente, solo $(n-1)$ di queste equazioni sono indipendenti, poiché sommando su i le (6.17), entrambi i membri diventano identicamente nulli, valendo le (6.4), (6.9), (6.11).

La n -esima equazione indipendente è quella di conservazione della massa totale (6.14) o altra forma equivalente. Le (6.17) sono chiamate, con terminologia anglosassone, equazioni di rateo (**rate equations**) ed esprimono la variazione della frazione di massa della specie i , seguendo la particella, in termini della

diffusione di massa, per effetto della differenza di velocità rispetto al baricentro, e della produzione di massa, per effetto delle reazioni chimiche.

Le produzioni di massa α_i ed i flussi diffusivi di massa J_i sono variabili, introdotte dalle equazioni per le frazioni di massa (6.17), che dovranno essere specificate in termini delle variabili principali, si dà con le equazioni della quantità di moto e dell'energia un set chiuso di equazioni. Le produzioni α_i verranno specificate mediante la cinetica chimica delle reazioni chimiche coinvolte, mentre relazioni costitutive (o fenomenologiche) per i flussi di massa J_i dovranno essere formulate, sulla base di risultati della teoria cinetica o empiricamente, come già fatto per gli altri flussi diffusivi che abbiamo incontrato, ovvero tensore degli sforzi viscosi e flusso di calore (relazioni di Newton-Stokes e di Fourier).

Prima di ottemperare a quanto appena detto, terminiamo la formulazione delle equazioni del bilancio.

.6.4 EQUAZIONE DEL BILANCIO DELLA QUANTITÀ DI MOTO

L'equazione di bilancio della quantità di moto per la miscela, scritta in termini della velocità media $\underline{V}$, è identica, nell'ambito della teoria del **single-fluid**, a quella già ritrovata per un singolo gas:

$$\rho \frac{D\underline{V}}{Dt} = -\underline{\nabla} p + \underline{\nabla} \cdot \underline{\tau} + \rho \underline{g} \quad (6.18)$$

In realtà la (6.18) contiene delle piccole approssimazioni, sulle quali non è però il caso di soffermarsi.

.6.5 EQUAZIONE DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA

Anche l'equazione dell'energia totale, che esprime il principio di conservazione, è analoga a quella già vista nel corso di fluidodinamica, con qualche piccola differenza sull'interpretazione del flusso di calore.

Sia al solito l'energia totale (e):

$$e = u + \frac{V^2}{2} + \psi \quad (6.19)$$

somma dell'energia interna, cinetica e potenziale. La conservazione dell'energia totale in forma differenziale e in termini della derivata sostanziale è:

$$\rho \frac{De}{Dt} + \underline{\nabla} \cdot \underline{J}_e = 0 \quad (6.20)$$

con $\underline{J}_e$ flusso diffusivo di energia totale:

$$\underline{J}_e = (p \underline{U} - \underline{\tau}) \cdot \underline{V} + \underline{q}_e \quad (6.21)$$

ovvero

$$\rho \frac{De}{Dt} = \underline{\nabla} \cdot (\underline{\tau} \cdot \underline{V} - p \underline{V} - \underline{q}_e) \quad (6.22)$$

dove abbiamo indicato con $\underline{q}_e$ il flusso di calore per distinguerlo dal simbolo $\underline{q}$ utilizzato nel caso di gas semplice, poiché le due quantità differiscono per il contributo dell'energia trasportata dai flussi diffusivi.

Il termine ($\text{div } \underline{q}_e$) è infatti il risultante dei flussi diffusivi di energia (diversi dal lavoro), per unità di volume, scambiati attraverso la superficie della particella materiale.

Nel caso di un mezzo uniforme (composizione costante) questi flussi, come abbiamo visto, coincidono con il flusso di calore associato alla presenza di gradienti di temperatura; nel presente caso, di miscela multicomponente, vi saranno dei flussi addizionali associati alla diffusione di massa [tali flussi sarebbero presenti anche in condizioni isoterme e, quindi, con flusso di calore $\underline{q}$ nullo]. Pur essendo la somma di tutti i

flussi J_i nulla, poichè il flusso totale di massa è nullo, ciascuna specie trasporta una quantità diversa di energia e quindi la loro somma non è nulla.

Infatti ogni specie ha un flusso di massa $\rho_i \underline{v}_i = \rho c_i \underline{v}_i$ (rispetto al moto baricentrico) ad ognuno dei quali è associato un trasporto di energia; se h_i è l'entalpia (termodinamica) per unità di massa del costituente i -esimo, ad flusso $\rho_i \underline{v}_i$ è associato un trasporto:

$$\sum \rho_i \underline{v}_i h_i = \sum \rho c_i \underline{v}_i h_i = \sum h_i J_i \quad (6.23)$$

e quindi si ha un flusso totale di energia

$$\underline{q}_e = \underline{q} + \sum h_i J_i \quad (6.24)$$

Tutte le altre forme dell'equazione dell'energia, e.g. quella per l'entalpia:

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} + \Phi - \underline{\nabla} \cdot \underline{q}_e \quad (6.25)$$

nonché le equazioni per energia interna, potenziale e cinetica, sono quindi analoghe a quelle già viste per un gas uniforme, a patto di sostituire $\underline{q}$ con $\underline{q}_e$ e, ovviamente, di esprimere le grandezze termodinamiche in termini di relazioni di stato e costitutive valide per una miscela reagente e diffusiva.

E' appunto questo ciò che faremo successivamente: in particolare dobbiamo introdurre le equazioni di stato, le espressioni per i flussi e le produzioni delle singole specie, le espressioni per il flusso e la produzione di entropia. Cominciamo proprio da questi ultimi.

6.6 EQUAZIONE DI BILANCIO DELL'ENTROPIA

La relazione di Gibbs per una miscela è la seguente:

$$Tds = du + p dv - \sum g_i dc_i \quad (6.26)$$

dove g_i è il **potenziale chimico per la specie i -esima** (coincidente con la funzione di Gibbs, per unità di massa, relativa alla specie i -esima).

La (6.26) deriva dalla relazione fondamentale energetica per unità di massa per una miscela costituita da un numero n di componenti:

$$u = u(s, v, c_i) \quad i=1, \dots, n \quad (6.27)$$

Dalla (6.26), con l'ipotesi dell'equilibrio locale, segue la relazione:

$$T \frac{Ds}{Dt} = \frac{Du}{Dt} + p \frac{Dv}{Dt} - \sum g_i \frac{Dc_i}{Dt} \quad (6.28)$$

Per trovare la forma esplicita per il bilancio dell'entropia, che formalmente risulta:

$$\rho \frac{Ds}{Dt} + \underline{\nabla} \cdot \underline{J}_s = \sigma \quad (6.29)$$

dobbiamo inserire nella (6.28) l'equazione di continuità, il bilancio delle specie e l'equazione dell'energia interna, che qui riportiamo per comodità:

$$\rho \frac{Du}{Dt} + \underline{\nabla} \cdot \underline{q}_e = \Phi - p (\underline{\nabla} \cdot \underline{V}) \quad (6.30)$$

Fatte le debite sostituzioni, per confronto con la (6.29) si ricava:

$$T \mathcal{I}_S = q_S = q_e - \sum g_i \mathcal{I}_i \quad (6.31)$$

$$T \sigma = \Phi - \sum g_i \alpha_i - \sum \mathcal{I}_i \cdot \nabla g_i - q_S \cdot \frac{\nabla T}{T} \quad (6.32)$$

Vedremo più avanti, con un esempio concreto per una miscela binaria, come determinare q_S , $\mathcal{I}_i$ e quindi q_e .

6.7 RELAZIONI DI STATO

Vogliamo ora stabilire le relazioni tra variabili di stato che valgono per una miscela di gas reagenti. Per rendere abordabile la trattazione, considereremo valida per la miscela la legge di Dalton sulla pressione ed assumeremo per ogni gas costituente la miscela il modello di gas termicamente perfetto (gas perfetto, secondo la nostra terminologia).

6.7.1 Equazione di stato

Consideriamo un volume fisso $\mathcal{V}$, che riempiamo con un gas puro della specie (i). L'equazione (termica) di stato sappiamo essere:

$$p = \frac{\mathcal{M}_i R_i T}{\mathcal{V}} \quad (6.33)$$

dove $\mathcal{M}_i$ e R_i sono la massa e la costante del gas per la specie i, e p la pressione che si stabilisce nel volume $\mathcal{V}$.

Se il volume viene poi riempito con altre specie, risulta che ognuna di esse dà un contributo alla pressione, detta pressione parziale p_i , pari alla pressione che avrebbe se occupasse da sola l'intero volume $\mathcal{V}$ alla fissata temperatura T :

$$p_i = \frac{\mathcal{M}_i R_i T}{\mathcal{V}} \quad (6.34)$$

e quindi la pressione totale che regna nel volume sarà:

$$p = \sum p_i \quad (6.35)$$

La (6.35) è la **legge di Dalton** sulle pressioni parziali. Va osservato che più' aumenta la pressione e più' la miscela è densa, più' la (6.35) è meno accurata.

In termini di densità di massa la (6.35) diventa (ricordare $\rho_i = \rho c_i$):

$$p = \sum \rho_i R_i T = \rho T \sum c_i R_i = \rho R T \quad (6.36)$$

dove

$$R = \sum c_i R_i \quad (6.37)$$

definisce la costante (media) della miscela.

Osserviamo che, poiché in generale per una miscela con diffusione di massa e reazioni chimiche le frazioni di massa c_i variano, R non è una costante, ovvero la miscela non si comporta da gas perfetto, pur essendo i suoi costituenti tutti gas perfetti.

Una proprietà importante, invece, della miscela di gas perfetti è quella, possiamo dire, di conservare il volume, nel senso che se v_i è il volume specifico di un componente nelle stesse condizioni di temperatura e pressione della miscela, allora il volume specifico della miscela soddisfa la relazione:

$$v = \sum c_i v_i \quad (6.38)$$

In questo caso si parla di miscela ideale, ovvero quando non c'è il cosiddetto effetto di mescolamento. Una miscela di gas perfetti è quindi una miscela ideale, nel senso appena specificato. La (6.38), per una miscela di gas perfetti, si dimostra immediatamente a partire dalla (6.35) esplicitando il volume totale $\mathcal{V}$:

$$p = \sum p_i = \sum \frac{\mathcal{M}_i R_i T}{\mathcal{V}} \quad (6.39)$$

$$\mathcal{V} = \sum \mathcal{M}_i (R_i T / p) = \sum \mathcal{M}_i v_i \quad (6.40)$$

dove v_i è il volume specifico della specie i alla pressione p e alla temperatura T della miscela. Dividendo entrambi i membri della (6.40) per la massa totale $\mathcal{M}$ si ottiene la (6.38).

.6.7.2 Equazione calorica di stato

Riscriviamo la (6.40) :

$$\mathcal{V} = \sum \mathcal{M}_i v_i(p, T) \quad (6.41)$$

Quando essa vale (miscela ideale; non necessariamente per gas perfetti) si vede immediatamente che vale anche la legge di Dalton.

Per una miscela ideale si mostra che anche l'energia interna e l'entalpia (termodinamica) soddisfano a relazioni analoghe alla (6.38):

$$u = \sum c_i u_i(p, T) \quad (6.42a)$$

$$h = \sum c_i h_i(p, T) \quad (6.42b)$$

Se inoltre le singole specie sono gas perfetti, sappiamo che:

$$u_i(p, T) = u_i(T) \quad (6.43a)$$

$$h_i(p, T) = h_i(T) \quad (6.43b)$$

e quindi risulta semplicemente:

$$u(T, c_i) = \sum c_i u_i(T) \quad (6.44a)$$

$$h(T, c_i) = \sum c_i h_i(T) \quad (6.44b)$$

che sono le equazioni di stato caloriche per una miscela di gas perfetti. Sono queste le equazioni da usare al posto di u e di h rispettivamente nella (6.22) e nella (6.25).

Abbiamo visto nel passato che le $u_i(T)$ e $h_i(T)$ sono poi espresse in termini di calori specifici, variabili con la temperatura per gas perfetti o, eventualmente, costanti nel caso dei gas piucchepperfetti.

Vale anche che:

$$h_i(T) = u_i(T) + p_i/\rho_i = u_i(T) + R_i T \quad (6.45a)$$

$$C_{p_i}(T) = C_{v_i}(T) + R_i \quad (6.45a)$$

dove $C_{p_i}(T)$ e $C_{v_i}(T)$ sono i coefficienti di calore specifico, rispettivamente a pressione e volume costante, per la specie i -esima.

Possiamo quindi dire che ogni specie si comporta come se occupasse il volume totale ($\mathcal{V}$) della miscela alla temperatura comune (T) e alla pressione parziale (p_i).

Per l'entropia vale, invece, sempre per il caso di miscela ideale:

$$s = \sum c_i s_i(p_i, T) \quad (6.46)$$

ovvero, diversamente da v , u , h , le s_i dipendono dalla composizione tramite la pressione p_i ; anche le s_i sappiamo come calcolarle nel caso di gas perfetti.

6.8 CALORE DI REAZIONE

Facciamo la derivata materiale della (6.44b), otteniamo:

$$\frac{Dh}{Dt} = \sum \frac{Dh_i(T)}{Dt} c_i + \sum h_i(T) \frac{Dc_i}{Dt} = \sum C_{p_i} \frac{DT}{Dt} c_i + \sum h_i(T) \frac{Dc_i}{Dt} \quad (6.47a)$$

Introducendo nella (6.47a) il calore specifico medio a pressione costante definito come:

$$C_p = \sum c_i C_{p_i}(T) \quad (6.47b)$$

nonché l'equazione per le c_i , otteniamo:

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = \rho C_p \frac{DT}{Dt} + \sum h_i \alpha_i - \sum h_i \underline{\nabla} \cdot \underline{J}_i \quad (6.48)$$

Usando adesso la (6.48) nella (6.25), si ottiene:

$$\rho C_p \frac{DT}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} + \Phi - \sum h_i \alpha_i + \sum h_i \underline{\nabla} \cdot \underline{J}_i - \underline{\nabla} \cdot \underline{q}_e \quad (6.49)$$

E' questa l'equazione che consente di calcolare la temperatura per una particella fluida della miscela.

La quantità:

$$h_R = \sum h_i \alpha_i \quad (6.50)$$

è chiamata calore di reazione e rappresenta l'energia, per unità di tempo e di volume, sviluppata o assorbita dalle reazioni chimiche. In una reazione endotermica il calore viene assorbito, quindi h_R contribuirà ad abbassare la temperatura e pertanto, per il segno nella (6.49), è positivo; esso è negativo per una reazione esotermica.

Adesso, prima di passare ad esaminare i termini di produzione di massa α_i dovuti alle reazioni chimiche, facciamo un esempio di determinazione delle relazioni costitutive per i flussi diffusivi di massa e di energia.

6.9 RELAZIONI COSTITUTIVE PER UNA MISCELA BINARIA

Riesce utile, per fissare i concetti base, esaminare il caso semplice di miscela binaria, ovvero costituita solo da due specie. Per tale miscela ci sarà solo una frazione di massa indipendente e solo un flusso di massa indipendente. Siano:

$$c_1, c_2; c_1 = 1 - c_2 = c \quad \text{frazioni di massa} \quad (6.51a)$$

$$\underline{J}_1, \underline{J}_2; \underline{J}_1 = -\underline{J}_2 = \underline{J} \quad \text{flussi diffusi di massa} \quad (6.51b)$$

$$g_1, g_2; g_1 - g_2 = g \quad \text{potenziali chimici} \quad (6.51c)$$

Il contributo alla dissipazione è dato da (si veda la 6.32 per la produzione di entropia):

$$\Phi_D = -\underline{J} \cdot \underline{\nabla} g - q_s \cdot \frac{\underline{\nabla} T}{T} \quad (6.52)$$

In essa figurano i due flussi che vogliamo determinare, $\underline{J}$ e q_s , e le due cosiddette forze generalizzate, $\underline{\nabla} g$ e $\underline{\nabla} T / T$, la cui esistenza dà luogo ai flussi.

Per stabilire le relazioni costitutive si utilizzano concetti e metodologie di termodinamica dei processi irreversibili dovuti essenzialmente ad Onsager.

Innanzitutto si suppone che i flussi sono esprimibili come combinazioni lineari delle forze, ovvero in forma matriciale possiamo scrivere:

$$\begin{bmatrix} \underline{J} \\ q_s \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{\nabla} g \\ \frac{\underline{\nabla} T}{T} \end{bmatrix} \quad (6.53)$$

dove i quattro coefficienti soddisfano a delle restrizioni affinché la quantità Φ_D sia non negativa.

Si dimostra che la matrice deve essere simmetrica e definita positiva, ovvero:

$$L_{12} = L_{21}; \quad L_{11} > 0; \quad D_L = \det[L] = L_{11} L_{22} - L_{12} L_{21} > 0 \quad (6.54a,b,c)$$

Dalla (6.53) si ottiene per q_s :

$$q_s = -D_L/L_{11} \left(\frac{\underline{\nabla} T}{T} \right) + L_{21}/L_{11} (\underline{J}) \quad (6.55)$$

Quando $\underline{J}$ è nullo, q_s deve ridursi al classico flusso di calore ($-\lambda \underline{\nabla} T$) espresso dalla legge di Fourier; allora poniamo:

$$D_L/(L_{11} T) = \lambda \quad \lambda \geq 0 \quad (6.56)$$

Per $\underline{J}$ si ottiene, dalla (6.53):

$$\underline{J} = -L_{11} (\underline{\nabla} g) - L_{12} \left(\frac{\underline{\nabla} T}{T} \right) \quad (6.57)$$

Il potenziale chimico g è funzione di concentrazione, pressione e temperatura, pertanto il suo gradiente può essere espresso in termini dei gradienti di concentrazione, pressione e temperatura:

$$\underline{\nabla} g = A \underline{\nabla} c + B \underline{\nabla} p + C \underline{\nabla} T \quad (6.58)$$

dove A, B, C, sono derivate termodinamiche che si possono calcolare noto il modello.

Sostituendo la dipendenza (6.58) nella (6.57), alla fine si ottiene la seguente relazione per $\underline{J}$:

$$\underline{J} = -\rho D_{12} \left[\underline{\nabla} c + k_T \left(\frac{\underline{\nabla} T}{T} \right) + k_p \left(\frac{\underline{\nabla} p}{p} \right) \right] \quad (6.59)$$

con D_{12} il coefficiente di diffusione binaria, k_T e k_p il coefficiente di diffusione (di massa) termico e di pressione. La diffusione di massa per effetto di un gradiente di temperatura (**thermal diffusion**) è nota come **effetto Soret**.

Per esercizio determinare D_{12} , k_T e k_p .

Notiamo che quasi sempre la diffusione di massa dovuta a gradiente di pressione e ad effetto Soret viene trascurata. Ciò è quasi sempre accettabile per l'effetto Soret perché k_T , determinabile con la teoria cinetica, è prossimo a zero. Invece k_p , che è un coefficiente di tipo termodinamico, può non essere prossimo a zero e ciò, soprattutto in presenza di forti gradienti di pressione, fa sì che il suo contributo debba essere portato in conto.

Analizziamo, adesso, il flusso diffusivo di energia q_e (6.31) :

$$q_e = q_s + g \cdot \underline{J} \quad (6.60)$$

Sostituendo q_s dalle (6.55) e (6.56) otteniamo:

$$q_e = -\lambda \nabla T + (g + L_{12} / L_{11}) \underline{J} \quad (6.61)$$

da cui, sostituendo per L_{12} / L_{11} (vedi esercizio da svolgere) si ottiene:

$$\begin{aligned} q_e &= -\lambda \nabla T + [g - T \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{p,c} + k_T \left(\frac{\partial g}{\partial c} \right)_{p,T}] \underline{J} \\ &= -\lambda \nabla T + (h_1 - h_2) \underline{J} + k_T R_1 R_2 T / [R c (1-c)] \underline{J} \\ &= -\lambda \nabla T + h_1 \underline{J}_1 + h_2 \underline{J}_2 + k_T R_1 R_2 T / [R c (1-c)] \underline{J} \end{aligned} \quad (6.62)$$

L'ultimo termine, il simmetrico rispetto all'ultimo termine nella (6.59) che abbiamo denominato **effetto Soret**, si chiama **effetto Dufour**.

Ricordando che avevamo potuto scrivere il flusso totale q_e come:

$$q_e = q + \sum h_i J_i \quad (6.63)$$

risulta allora

$$q = -\lambda \nabla T + k_T R_1 R_2 T / [R c (1-c)] \underline{J} \quad (6.64)$$

Anche l'effetto Dufour, come il suo effetto incrociato Soret, è in generale trascurato e trascurabile.

.6.10 PRODUZIONE DI MASSA E REAZIONI CHIMICHE

Per chiudere il problema ci rimangono da valutare le produzioni di massa α_i in termini delle reazioni chimiche coinvolte. Siano r le reazioni chimiche presenti, con r al massimo pari a $(n-1)$ se n sono le specie chimiche presenti, ed indichiamo con l'indice j la generica reazione.

Sarà:

$$\alpha_i = \sum v_{ij} \xi_{Rj} \quad (\forall i=1, \dots, n) \quad (6.65)$$

dove v_{ij} è collegato ai coefficienti stechiometrici della specie i nella reazione j e ξ_{Rj} è il rateo di reazione chimica.

Una generica reazione j può essere scritta come:

$$\sum v'_{ij} [C_i] = \sum v''_{ij} [C_i] \quad (\forall j=1, \dots, r) \quad (6.66)$$

dove v'_{ij} e v''_{ij} sono i coefficienti stechiometrici della specie i nella reazione j , mentre $[C_i]$ rappresenta il componente partecipante alla reazione. Naturalmente v'_{ij} e v''_{ij} saranno nulli se il corrispondente elemento $[C_i]$ non è presente tra i reagenti o i prodotti di reazione.

La (6.66) si può anche scrivere

$$\sum (v''_{ij} - v'_{ij}) [C_i] = 0 \quad (\forall j=1, \dots, r) \quad (6.67)$$

e si definisce

$$\bar{v}_{ij} = (v''_{ij} - v'_{ij}) \quad (6.68)$$

Per la conservazione della massa durante ogni singola reazione, se m_i è il peso molecolare della specie i , deve risultare:

$$\sum \bar{v}_{ij} m_i = 0 \quad (\forall j=1, \dots, r) \quad (6.69)$$

ovvero

$$\sum v_{ij} = 0 \quad \text{con} \quad v_{ij} = \bar{v}_{ij} m_i \quad (\forall j=1, \dots, r) \quad (6.70)$$

Ci rimane solo da definire il rateo di reazione ξ_{Rj} per la reazione j :

$$\xi_{Rj} = K_j^f \prod_i (\rho_i / m_i)^{v'_{ij}} - K_j^b \prod_i (\rho_i / m_i)^{v''_{ij}} \quad (\forall j=1, \dots, r) \quad (6.71)$$

dove (ρ_i / m_i) rappresenta la concentrazione molare della specie i , ovvero il numero di moli per unità di volume.

La costante K_j^f nella (6.71), per una certa reazione, dipende solo dalla temperatura ed in genere si assume per essa la dipendenza:

$$K_j = B T^{\omega} \exp [-E_a / (R_u T)] \quad (6.72)$$

dove B , E_a , ω , sono date dalla cinetica chimica e R_u è la costante universale dei gas mentre per la K_j^b vale:

$\frac{K_j^f}{K_j^b} = K_c(T)$, con $K_c(T)$ la costante di equilibrio di concentrazione, legata a sua volta alla costante di

equilibrio $K_p(T) = \prod_i p_i^{v''_{ij} - v'_{ij}}$ dalla relazione: $K_c(T) = \frac{K_p(T)}{R T}$

La (6.65) può ora essere esplicitata come:

$$\alpha_i = \sum_j m_i (v''_{ij} - v'_{ij}) B_j T^{\omega_j} \exp[-(E_a)_j / (R_u T)] \left[\rho^{\beta_j} \prod_k (c_k / m_k)^{v'_{kj}} - (\rho^{\eta_j} / K_c(T)) \prod_k (c_k / m_k)^{v''_{kj}} \right] \quad (\forall i=1, \dots, n) \quad (6.73)$$

con

$$\beta_j = \sum_k v'_{kj} \quad (6.74)$$

6.11 GAS BIATOMICO IDEALE DISSOCIANTE - MODELLO DI LIGHTILL

Consideriamo un gas biatomico, per esempio ossigeno molecolare O_2 , che dissocia secondo le seguenti assunzioni (modello di Lightill):

- La miscela di ossigeno molecolare O_2 e ossigeno atomico O costituisce una miscela binaria ideale i cui due componenti si comportano da gas perfetti;

- b) Le molecole e gli atomi sono in equilibrio termico tra loro;
- c) Le molecole biatomiche sono in equilibrio termico con il grado di libertà vibratorio;
- d) Il grado di libertà vibratorio è eccitato a metà del livello energetico classico.

Nota: diversi modi di eccitazione del grado di libertà vibratorio portano ad altrettanti diversi modelli di gas biatomico ideale.

.6.11.1 Modello termodinamico

Seguendo quanto esposto in generale al paragrafo 6.7, denotando con δ il cosiddetto grado di dissociazione, che secondo la terminologia generale, in precedenza adottata, corrisponde alla frazione di massa di ossigeno atomico presente nella miscela, otteniamo le seguenti equazioni (termica e calorica) di stato:

$$p = \rho R_{O_2} (1 + \delta) T \quad (6.75a)$$

$$u = 3 R_{O_2} T + \delta R_{O_2} \theta_d \quad (6.75b)$$

$$h = 4 R_{O_2} T + \delta R_{O_2} (T + \theta_d) \quad (6.75c)$$

dove R_{O_2} è la costante del gas per O_2 e θ_d è la temperatura caratteristica di dissociazione, definita come l'energia di dissociazione per una molecola diviso la costante di Boltzmann.

Questa costante vale, per i componenti principali dell'aria:

$$\theta_d = 59500 \quad \text{per l'ossigeno} \quad (6.76a)$$

$$\theta_d = 113000 \quad \text{per l'azoto} \quad (6.76b)$$

$$\theta_d = 75500 \quad \text{per l'ossido di azoto} \quad (6.76c)$$

Lo studente dimostri, inoltre, che per l'entropia e i calori specifici del sistema in esame risulta:

$$s - s_o = \delta R_{O_2} + R_{O_2} \ln \left[\left(\frac{T}{T_o} \right)^3 \left(\frac{v}{v_o} \right)^{1+\delta} \delta^{-2\delta} (1 - \delta)^{\delta-1} \right] \quad (6.77a)$$

$$c_v = 3 R_{O_2} + R_{O_2} \frac{\delta(1-\delta)}{2-\delta} \left(\frac{\theta_d}{T} \right)^2 \quad (6.77b)$$

$$c_p = 4 R_{O_2} + \delta R_{O_2} + R_{O_2} \frac{\delta(1-\delta^2)}{2} \left(1 + \frac{\theta_d}{T} \right)^2 \quad (6.77c)$$

Risulta utile definire anche un'altra quantità, che ci consente di determinare il valore del grado di dissociazione in condizioni di equilibrio, ovvero quando la reazione di dissociazione di O_2 in O si equilibra con la reazione inversa di ricombinazione di O in O_2 .

Ricordiamo, a tale proposito, che la relazione fondamentale energetica risulta, formalmente:

$$u = u(s, v, \delta) \quad (6.78)$$

La derivata di u rispetto a δ definisce la cosiddetta affinità chimica (A), che rappresenta la forza generalizzata che mantiene la dissociazione. In condizione di equilibrio deve essere $A=0$, condizione che consente il calcolo del grado di dissociazione di equilibrio δ_e . Nel caso in esame risulta:

$$A = \theta_d + R_{O_2} T \ln \left[\left(\frac{v_o}{v} \right) \frac{\delta^2}{1-\delta} \right] \quad (6.79)$$

Uguagliando a zero la (6.79) ed utilizzando in essa la (6.75a), si ottiene:

$$\delta_e^2 = \frac{1}{1 + \frac{p^*}{T^*} \exp\left(\frac{1}{T^*}\right)} \quad (6.80)$$

dove l'asterisco indica grandezze adimensionali; la temperatura di riferimento è θ_d mentre la pressione di riferimento è $(R_{O_2} \theta_d)/v_o$.

Lo studente verifichi, per esercizio, le (6.79) e (6.80) e derivi la matrice di stabilità per il gas di Lightill.

.6.11.2 Modello cinetico-chimico

La reazione di dissociazione dell'ossigeno è la seguente:



dove la specie M rappresenta il partecipante neutro alla reazione, la cui presenza è indispensabile per fornire il cosiddetto "partner di collisione" necessario alla dissociazione.

Il componente M può essere una molecola di O_2 , una molecola di O , oppure una terza specie, ma in ogni caso non cambia nella reazione. Nel caso M fosse una terza specie, si avrebbe una miscela ternaria di O_2 , O , M ; altrimenti, come nel caso che stiamo considerando, si ha una miscela binaria.

La velocità di produzione di atomi di ossigeno, misurata in mole per unità di volume e di tempo, è data da:

$$\xi_R = \frac{d[O]}{dt} = K^f(T) [O_2] [M] - K^b(T) [O]^2 [M] \quad (6.82)$$

mentre la produzione di massa, per unità di volume, di ossigeno atomico è data da:

$$\alpha_o = 2 m_o \xi_R \quad (6.83)$$

Le costanti K^f e K^b vengono fornite dalla cinetica chimica teorica o sperimentale. Sostituendo i loro valori nella (6.82), e esprimendo le concentrazioni molari (indicate con le parentesi quadre) in termini del grado di dissociazione δ , si ottiene per la produzione di massa di O la seguente espressione:

$$\alpha_o = \frac{\rho^2}{m_o} \left[K_o^f \delta + K_{o_2}^f \frac{1-\delta}{2} \right] \left[(1-\delta) - \frac{2\rho\delta^2}{m_o K_c(T)} \right] \quad (6.84)$$

dove $K_c(T)$ è la costante di equilibrio di concentrazione della reazione.

Pertanto, le equazioni da aggiungere a quelle di continuità, quantità di moto, energia, per il gas ideale di Lightill in non equilibrio chimico, sono, trascurando la diffusione di massa:

$$\rho \frac{D\delta}{Dt} = \alpha_o \quad (6.85)$$

con α_o dato dalla (6.84), insieme alle equazioni di stato (6.75).

Quando la dissociazione è in equilibrio, la (6.85) è inessenziale (infatti essa da $\delta = \text{costante}$, essendo $\alpha_o = 0$) e nelle equazioni di stato va sostituito il grado di dissociazione di equilibrio δ_e .

Oltre ai due casi di equilibrio e non equilibrio, vi è da considerare anche il caso di grado di dissociazione costante (ma diverso dal valore di equilibrio) δ_f , per il quale si parla di flusso congelato (*frozen flow*).

E' questo il caso in cui il tempo caratteristico del flusso è talmente piccolo che la reazione non ha tempo sufficiente per realizzarsi (esempio: onda d'urto; vedi oltre). Anche in tale caso la (6.85) è inessenziale e vanno utilizzate le equazioni di stato (6.75) con $\delta = \delta_f$.

.6.12 FLUSSO CON DISSOCIAZIONE

Nei capitoli precedenti abbiamo considerato onde d'urto in gas piuccheperfetti, per i quali è stato possibile ricavare tutti i rapporti in termini del solo numero di Mach e del rapporto dei calori specifici. Analizziamo, adesso, il caso in cui la temperatura a valle sia tale da consentire la dissociazione e che questa avvenga secondo il modello di Lightill.

Purtroppo, non è piu' possibile ottenere una soluzione algebrica in forma chiusa per le grandezze a valle dell'onda d'urto, tanto nel caso di flusso in equilibrio che per flusso in non equilibrio, ma bisogna ricorrere a soluzioni numeriche, di un sistema algebrico nel caso di equilibrio e di un sistema differenziale ordinario nel caso di non equilibrio.

.6.12.1 Flusso in equilibrio a valle di onda d'urto normale

Le equazioni di bilancio mono-dimensionale, a suo tempo introdotte per le onde d'urto, continuano a valere anche in presenza di reazioni chimiche. Ad esse vanno aggiunte le equazioni di stato per il modello di Lightill e l'espressione per il valore di equilibrio del grado di dissociazione.

Indicando con $\varepsilon = \rho_1/\rho_2$ il rapporto tra le densità a monte e a valle dell'onda d'urto, le equazioni del bilancio si possono scrivere come:

$$U_2 = \varepsilon U_1 \quad (6.86)$$

$$p_2 = p_1 + \rho_1 U_1^2 (1 - \varepsilon) \quad (6.87)$$

$$h_2 = h_1 + U_1^2 (1 - \varepsilon^2) / 2 \quad (6.88)$$

a cui vanno aggiunte le equazioni di stato calorica e termica:

gas di Lightill a valle dell'onda d'urto

$$p_2 = \rho_2 R_{O_2} (1 + \delta) T_2 \quad (6.89a)$$

$$h_2 = 4 R_{O_2} T_2 + \delta R_{O_2} (T_2 + \theta_d) \quad (6.89b)$$

gas piuccheperfetto a monte dell'onda d'urto

$$p_1 = \rho_1 R_{O_2} T_1 \quad (6.90a)$$

$$h_1 = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R_{O_2} T_1 \quad (6.90b)$$

valore di equilibrio del grado di dissociazione

$$\delta^2 = \frac{1}{1 + \frac{p_2}{T_2} \exp\left(\frac{1}{T_2}\right)} \quad (6.91)$$

Partendo con un valore di tentativo per $\varepsilon = \rho_1/\rho_2$, dalle (6.87) e (6.88) si ricavano i valori per la pressione e l'entalpia a valle dell'urto; quindi dalle (6.89) si determinano i valori per la temperatura e la densità.

Con il valore calcolato per la densità, si ottiene un nuovo valore per $\varepsilon = \rho_1/\rho_2$ con il quale si ripete il ciclo di calcolo.

A convergenza raggiunta, con i valori di pressione e temperatura a valle dell'onda d'urto si calcola il valore di equilibrio per il grado di dissociazione tramite la (6.91); con questo nuovo valore di δ riparte la procedura iterativa su ε .

Le (6.87), (6.88) possono anche essere poste nella seguente forma adimensionale:

$$\frac{p_2}{p_1} = 1 + \gamma M_1^2 (1 - \varepsilon) \quad (6.92)$$

$$\frac{h_2}{h_1} = 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_1^2 (1 - \varepsilon^2) \quad (6.93)$$

Nel limite ipersonico, possiamo trascurare il fattore unitario nelle (6.92), (6.93) ed il loro rapporto fornisce

$$\frac{h_2/h_1}{p_2/p_1} = \frac{\gamma - 1}{2\gamma} (1 + \varepsilon) \quad (6.94)$$

Rapportando inoltre la (6.89a) alla (6.90a) si ha:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{1 + \delta}{\varepsilon} \frac{T_2}{T_1} \quad (6.95)$$

Introducendo la (6.95) e la (6.90b) nella (6.94), possiamo risolvere per ε ottenendo:

$$\varepsilon = \frac{1 + \delta}{\frac{2h_2}{R_{O_2} T_2} - 1 - \delta} \quad (6.96)$$

Per un gas piuccheperfetto ($\delta=0$), la (6.96) si riduce alla classica espressione :

$$\varepsilon = \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \quad (6.96)$$

che per gas biatomico dà il ben noto valore $\varepsilon=1/6$.

Per il gas di Lightill che stiamo considerando si ottiene, invece:

$$\varepsilon = \frac{1}{7} \frac{1 + \delta}{1 + \frac{\delta}{7} \left(1 + 2 \frac{\theta_d}{T_2} \right)} \quad (6.97)$$

da cui si vede che, qualunque sia il grado di dissociazione, il rapporto di densità diminuisce rispetto al valore di $\varepsilon=1/6$ valido, come detto, per gas biatomico piuccheperfetto, ovvero la densità a valle dell'urto è maggiore.

Per quanto riguarda temperatura e pressione si può dimostrare che la prima è minore di quella calcolata con il modello di gas piuccheperfetto, mentre la seconda è di poco influenzata dalla dissociazione.

Nota: Nel caso di una espansione, ad esempio flusso di Prandtl-Meyer in presenza di dissociazione, risulta che pressione e temperatura sono più sensitive della densità; i notevoli cambiamenti nella pressione possono risultare in significative variazioni nel risultante delle forze di pressione.

.6.12.2 Flusso in non-equilibrio a valle di onda d'urto normale

Consideriamo, adesso, il caso di flusso in non equilibrio a valle di una onda d'urto, che è poi il caso di maggiore interesse pratico.

Infatti, in generale, un'onda d'urto è costituita da due zone, una prima molto sottile, di pochi cammini liberi molecolari, nota come fronte d'urto o anche onda d'urto termodinamica, attraverso cui il flusso subisce bruschi salti di cui si è detto a suo tempo. Dopo tale zona, attraverso la quale il flusso si comporta come congelato, le molecole vengono a trovarsi in condizioni di pressione e, in particolare, di temperatura non compatibili con la loro struttura, praticamente identica a quella a monte del fronte d'onda. Allora, si stabilisce una seconda zona, detta di rilassamento o anche onda d'urto chimica, lungo la quale il flusso in non equilibrio evolve fino a portarsi in condizioni di equilibrio.

Per calcolare l'evoluzione del flusso nella zona di rilassamento, nonché la lunghezza stessa della zona, bisognerà, adesso, utilizzare le equazioni del bilancio mono-dimensionale attraverso onde d'urto scritte in forma differenziale, poiché le grandezze termofluidodinamiche non sono a valore uniforme bensì variabili con l'ascissa a valle del fronte d'onda.

Inoltre, essendo in condizioni di non equilibrio, dovremo aggiungere anche l'equazione differenziale per il grado di dissociazione δ , data dalla (6.85), che va però scritta, in conformità al problema mono-dimensionale e stazionario in esame, come:

$$\rho U \frac{d\delta}{dx} = \alpha_0 \quad (6.98)$$

con α_0 dato dalla (6.84)

Differenziando le equazioni globali di bilancio attraverso un'onda d'urto, nonché le equazioni di stato per il gas di Lightill, che in forma adimensionale risultano:

$$p = \rho (1 + \delta) T \quad (6.99a)$$

$$h = 4 T + \delta (T + 1) \quad (6.99b)$$

ed utilizzando la (6.98), si ottiene il seguente sistema differenziale ordinario, dove $G=\rho_1 U_1$:

$$dU = - \frac{\left(1 - \frac{3T}{1+\delta}\right) d\delta}{T(4+\delta) \left(\frac{1}{U} - \frac{G}{p}\right) + U} \quad (6.100a)$$

$$d\rho = -\frac{\rho}{U} dU \quad (6.100b)$$

$$dp = -GdU \quad (6.100c)$$

$$dh = -UdU \quad (6.100d)$$

$$dT = T \left(\frac{dU}{U} + \frac{dp}{p} - \frac{d\delta}{1+\delta} \right) \quad (6.100e)$$

$$\frac{d\delta}{dx} = \frac{\alpha_o}{\rho U} \quad (6.100f)$$

Per l'integrazione si parte dalle condizioni (frozen) a valle dell'urto calcolate con le usuali formule di Rankine-Hugoniot per gas piuccheperfetti e si procede con una integrazione space-marching verso valle.

Lo studente potrà utilizzare, con piccole modifiche, la procedura messa a punto per il calcolo della struttura di onda d'urto con le equazioni mono-dimensionali viscosi e ,quindi, confrontare i risultati con quelli di equilibrio ottenuti con il metodo del paragrafo precedente.

.6.12.3 Flusso in condotto a sezione variabile

Dopo aver trattato il flusso con dissociazione a valle di onde d'urto, risulta ormai chiara la differenza con il gas piuccheperfetto e la differenza tra flusso in equilibrio e flusso in non equilibrio, ed è quindi semplice l'estensione ad altri tipi di problemi, come ad esempio il flusso in un condotto a sezione variabile (ugello supersonico).

Le equazioni del bilancio da utilizzare sono quelle a suo tempo sviluppate per il gas piuccheperfetto. La differenza, ancora una volta, sta nel modello termodinamico e, quindi, nelle equazioni di stato che adesso sono quelle del gas di Lightill, ma potrebbero essere qualsiasi.

Inoltre, nel caso di non equilibrio bisogna aggiungere le equazioni per le concentrazioni con la produzione data dalla cinetica chimica.

Altro fatto generale, è che solo con il modello di gas piuccheperfetto si possono ottenere soluzioni algebriche in forma chiusa. Abbiamo visto che ciò è stato possibile non solo per le onde d'urto ma anche per il flusso isentropico in condotti a sezione variabile, cosa invece non attuabile già con il semplice modello di Lightill.

Le equazioni differenziali vanno quindi integrate al passo lungo l'ascissa del condotto partendo dalla sezione iniziale dove, per esempio, le condizioni possono essere quelle di serbatoio oppure di uscita da una camera di combustione.

Vediamo adesso quale è la differenza essenziale tra flusso in equilibrio e quello di non equilibrio nei condotti a sezione variabile.

Nel caso di equilibrio il flusso è isentropico e quindi rimane valida la relazione area-velocità a suo tempo derivata, per cui continua ad esistere una sezione di gola dove si realizzano Mach unitario e flusso massimo.

Questo non è piu' valido per il flusso di non equilibrio, per il quale si ha produzione di entropia e quindi flusso non isentropico. In tale caso la determinazione del flusso di massa nell'ugello è parte del calcolo.

Veniamo adesso alla differenza essenziale tra i valori frozen e di equilibrio nell'espansione di una miscela reagente in un ugello. Sono quelle già accennate in precedenza in relazione al flusso di Prandl-Meyer, ovvero andamento opposto a quanto descritto per le onde d'urto. In particolare, la temperatura di equilibrio è piu' alta di quella frozen e quella di non equilibrio è evidentemente compresa tra le due.

In fine, per generalità, sottolineiamo che l'equazione di stato utilizzata per il gas di Lightill può essere scritta come:

$$p = \rho R T \quad (6.101)$$

dove

$$R = R_{O_2} (1 + \delta) \quad (6.102)$$

è una variabile, come detto nella descrizione generale di una miscela al paragrafo (6.7).

Pertanto, quando si utilizzi la (6.101), l'equazione di stato differenziata da usare, per la scrittura del sistema differenziale da integrare, risulta essere:

$$\frac{dp}{p} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dT}{T} + \frac{dR}{R} \quad (6.103a)$$

dove dR è, in generale, per una miscela ad n componenti con frazioni di massa c_i :

$$dR = \sum_{i=1}^n R_i dc_i \quad (6.103b)$$

.6.13 CHECK-OUT

Al termine dello studio di questo capitolo, lo studente dovrebbe aver familiarizzato con soggetti quali:

- a) Miscele gassose e loro descrizione.
- b) Miscele ideali, miscele di gas perfetti e loro descrizione termodinamica.
- c) Pressione parziale, pressione totale, legge di Dalton.
- d) Concentrazioni, densità, frazioni di massa e frazioni molari.
- e) Flussi diffusivi di massa e produzioni di massa.
- f) Velocità media della miscela e velocità dei singoli componenti della miscela.
- g) Equazioni del bilancio per miscele gassose reagenti.
- h) Calore di reazione e produzione di entropia per miscele reagenti.
- i) Calori specifici e costante del gas per miscele di gas perfetti.
- j) Effetto Soret e effetto Dufour.
- k) Modello di Lightill
- l) Flusso frozen, in equilibrio, in non equilibrio.
- m) Zona di rilassamento

e dovrebbe saper rispondere a domande quali:

- 0) Come si definisce la densità (o concentrazione) di massa e la frazione di massa di un componente, nonché la concentrazione (o densità) molare e la frazione molare.
- 1) Perché la somma di tutte le frazioni molari è uguale a uno.
- 2) Come è definito il peso molecolare di una miscela e la sua costante del gas.
- 3) Che relazione c'è tra frazioni di massa e frazioni molari.
- 4) Che relazione c'è tra densità di massa e frazioni di massa.
- 5) Considerando i volumi di un certo numero di gas perfetti nelle stesse condizioni di temperatura e pressioni, a quanto sarà pari il volume della miscela ottenuta mescolando tali gas.
- 6) Una miscela di gas perfetti è una miscela ideale.
- 7) Una miscela di gas perfetti è un gas perfetto.
- 8) Come è definita la velocità media di una miscela.
- 9) Come è definito il flusso diffusivo di un componente la miscela.
- 10) Come si esprime la produzione di massa di un componente nelle reazioni chimiche.
- 11) Quanto vale il calore di reazione sviluppato in una miscela reagente.
- 12) Da quali variabili termodinamiche dipende il grado di dissociazione di equilibrio.
- 13) Come risulta eccitato il grado di libertà vibratorio della molecola nel gas di Lightill.
- 14) Che differenza c'è tra i valori frozen e di equilibrio di temperatura a valle di onde d'urto.
- 15) Esiste una sezione di gola per un flusso reagente in un condotto a sezione variabile.