



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BARI ALDO MORO

Dipartimento Interateneo di Fisica

Cinetica della decomposizione di micrometeoroidi durante l'ingresso nell'atmosfera

Relatore:

Prof. Savino Longo

Laureando:

Giovanni Cusumano

ANNO ACCADEMICO 2017/2018

Indice

1. Obiettivo.....	3
2. Introduzione	
2.1 Decomposizione termica della magnesite durante l'ingresso atmosferico dei micrometeoroidi.....	3
2.2 Carbonati nell'astrobiologia.....	4
2.3 Modello.....	6
2.4 Cinetica dell'evaporazione	
2.4.1 Silicati.....	10
2.4.2 Carbonati.....	10
2.5 Conclusioni riguardo lo stato dell'arte.....	13
3 Modello matematico sviluppato nella tesi.....	14
4 Risultati.....	20
5 Grafici.....	21
6 Conclusioni.....	26
Appendice.....	28

1. Obiettivo

L'obiettivo della seguente tesi è consistito nello scrivere una subroutine di un programma in codice Fortran che simuli il trasporto del calore in un micrometeoroido capace di decomposizione chimica. Mediante un modello semplificato del flusso termico, utilizzando isolatamente la subroutine sviluppata, si è eseguita una valutazione preliminare del gradiente termico che si sviluppa in micrometeoroidi di questo tipo. Le indicazioni così ricavate sono utili per lo sviluppo ulteriore del codice numerico completo.

2. Introduzione

2.1 Decomposizione termica della magnesite durante l'ingresso atmosferico dei micrometeoroidi.

In questa sezione viene discusso uno studio precedente dell'ingresso di micrometeoroidi carbonati in una prospettiva astrobiologica (Micca Longo et al. 2017). È stato sviluppato un modello d'ingresso, che include dinamica bidimensionale, atmosfera non isoterma, ablazione (rimozione di materiale dalla superficie di un oggetto mediante processi di vaporizzazione ed erosione) e perdita radiativa, che estende la metodologia già usata in passato per i micrometeoroidi silicati. Questo è un modello di decomposizione termica di grani che sono inizialmente carbonati di Mg puri che include energia termica, perdita di massa e cambiamenti di composizione man mano che il grano carbonato si trasforma gradualmente in ossido. Cambiando la velocità iniziale, angolo d'ingresso e diametro del grano si ottengono diversi scenari, ottenendo così un ampio confronto tra grani silicati e carbonati, in quanto il modello funziona per entrambi. I risultati di questo modello mostrano che il

comportamento termico del carbonato di magnesio è nettamente diverso da quello del corrispondente silicato, perché vengono raggiunte temperature stazionarie molto inferiori nelle prime fasi dell'ingresso. Al contempo, il modello mostra che un limite, alla possibile protezione termica per il carbonato di Mg è l'altissima velocità di decomposizione anche a moderate temperature, che si manifesta nella totale perdita di carbonio già a circa 100 km di altitudine. I risultati ottenuti da questo modello mostrano che nonostante la decomposizione e associato raffreddamento sono effetti importanti nel processo d'ingresso nei grani carbonati, un micrograno di puro MgCO_3 non permette a della materia organica complessa di arrivare nella bassa atmosfera. Questo ci suggerisce di considerare carbonati meno volatili per ulteriori studi. A questo scopo nella seguente sezione esaminiamo queste sostanze più in generale.

2.2 Carbonati nell'astrobiologia

I carbonati inorganici, ovvero sostanze microcristalline contenenti lo ione carbonato CO_3^{2-} , giocano un ruolo importante quando si parla di materia di meteoriti in contesto astrobiologico e la conoscenza delle loro proprietà fisiche e di composizione nei meteoriti può fornire informazioni sulla presenza di materia organica anche in corpi come comete, asteroidi, polvere interplanetaria. Infatti, i carbonati sono spesso associati con la presenza di materia organica, quindi, in questa prospettiva, potrebbero essere una delle chiavi per capire la complessa chimica del Sistema Solare. In particolare, essi sono stati trovati nei meteoriti marziani, sulla superficie di Marte, sulla superficie di Cerere (asteroide più grande della fascia principale del S.S., quella tra Marte Giove, è addirittura un pianeta nano) e Vesta (asteroide della fascia principale), come anche nella polvere cometaria. $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$ (il carbonato analogo della serie di Forsterite-Fayalite) è comune tra i micrometeoriti ricchi di fillosilicati (silicati con struttura a strati bidimensionali) e condriti carbonacee CI. A questo proposito, i condriti sono meteorodi composti dalla stessa materia dei planetesimi, costituiscono la maggior parte dei meteoroidi caduti sulla Terra. Le più interessanti sono le carbonacee che contengono acqua, materiale organico e a volte anche amminoacidi, di cui una parte gli stessi

che formano gli esseri viventi sulla Terra. Sembra che si siano formate in condizioni di Sistema Solare primitivo. Le CI sono le più primitive dal punto di vista chimico, si pensa che siano state sempre esposte a basse temperature. Carbonati del II gruppo degli elementi (aragonite e calcite) sono stati rilevati spettroscopicamente nei grani cometari associandoli a molecole organiche complesse. In un meteorite marziano, nanocristalli di magnetite mostrano alcune analogie con quelli prodotti dai batteri magnetotattici terrestri (batteri che si muovono seguendo le linee del campo magnetico terrestre grazie a delle particelle magnetiche interne ad essi, nelle giuste condizioni possono produrre magnetite) trovati in una matrice carbonata (fango che nel caso sia organico è creato dalla deposizione di alghe verdi morte) rigenerando l'interesse per la teoria della Panspermia, secondo cui le forme di vita potrebbero diffondersi da un pianeta all'altro portate da ghiaccio o materia minerale. Secondo un'altra versione di questa teoria, i modelli di vita (biomolecole complesse, catalizzatori minerali per polimerizzazione dell'acido nucleico) possono essere sopravvissuti durante l'ingresso nell'atmosfera. La decomposizione superficiale del carbonato di magnesio è associata a meccanismi di raffreddamento che possono essere importanti nello scenario di arrivo di materia organica sulla Terra primordiale. Il problema della sopravvivenza degli organismi complessi primordiali durante l'ingresso nell'atmosfera è stato anche indagato nella serie di esperimenti STONE (Brack, A., et al. 2002), in cui diversi materiali rocciosi, tra cui rocce sedimentarie, furono soggette a veri test di ingresso sulla superficie di sistemi di protezione termica di una capsula FOTON. La FOTON è una capsula russa messa a disposizione per esperimenti in orbita su cui c'erano incollati dei campioni minerali incollati con del silicone su un isolante termico. Questi esperimenti, a causa della loro natura, non possono tuttavia considerare velocità reali d'ingresso per grani di comete (essendo limitati a velocità orbitali, quindi circa 8 km/s contro circa 11 nello scenario reale) e particelle microscopiche, che necessitano di essere descritte da simulazioni al computer. Nonostante l'importanza della questione, ci sono state poche attenzioni sulle proprietà termiche dei minerali carbonati nel contesto di studi sui meteoriti, in particolare per valutare il loro comportamento

quando i grani ricchi di carbonati entrano nell'atmosfera terrestre. È anche vero che la decomposizione termica di carbonati ha dei punti oscuri dal punto di vista cinetico, nel senso che autori diversi usano metodologie di calcolo diverse giungendo a volte anche a risultati sensibilmente differenti: in questa tesi si utilizzerà la metodologia nota come “fisica” che assume la validità della legge di Langmuir in questo contesto. In questo modo è stato possibile iniziare un rigoroso studio teorico del comportamento di carbonati puri e misti nello scenario di ingresso atmosferico, in modo da ottenere le informazioni essenziali su cui valutazioni future poseranno le basi. Quindi, ciò che seguirà in questa introduzione è un lavoro preliminare per un materiale specifico (carbonato di magnesio o magnesite pura) basato su un modello dinamico e termico rigoroso di ingresso dei grani, ed è un primo tentativo di modello di decomposizione cinetica.

In vista della presenza del Mg nei carbonati e l'abbondanza di Mg nei silicati, come modello minerale viene proposta la $MgCO_3$ magnesite pura. Questo minerale è molto più sensibile alle alte temperature raggiunte durante un processo d'ingresso, in confronto con i silicati, dovuto alla decomposizione superficiale in MgO e anidride carbonica. Delle condizioni d'ingresso realistiche necessitano di essere simulate in modo da valutare il contributo di decomposizione chimica al bilancio energetico dei grani. È stato sviluppato un modello dinamico-cinetico e usato come una descrizione standard del processo d'ingresso in modo da valutare gli effetti sulla cinetica dell'evaporazione dei carbonati.

2.3 Modello

Il modello risolve le equazioni del moto di un grano soggetto a diverse forze, in particolare la forza di attrito derivante dall'interazione del grano ad alta velocità (decine di Km/s) con i componenti dell'atmosfera e la forza di gravità. Per via della conservazione del momento angolare la traiettoria resta in un piano bidimensionale passante per il centro della Terra contenente la velocità iniziale. Si può stimare che in un problema d'ingresso atmosferico l'effetto delle forze apparenti è trascurabile. Si tratta a questo punto di risolvere equazioni di moto bidimensionale,

nonostante il profilo radiale dell'atmosfera terrestre, per semplicità matematica è di uso risolvere problemi di questo tipo con coordinate cartesiane malgrado il problema ha geometria sferica. Ci sono due equazioni per due componenti cartesiane della velocità nel piano d'ingresso verticale xy (parallelo alla velocità iniziale e attraverso il centro della Terra; v_y è assunto positivo quando si muove verso la Terra) e include l'effetto di gravità e forze d'attrito: (sono possibili approssimazioni di effetti fluidodinamici e forma sferica)

$$m\vec{a} = \vec{f}_p + \vec{g}$$

Assumendo che i grani abbiano dimensioni di circa $100 \mu\text{m}$, l'interazione dei grani con l'atmosfera è sempre diretta, nel senso che poiché il cammino libero medio delle molecole dell'aria alle altezze in questione è maggiore delle dimensioni del grano, non sono stati considerati effetti dovuti all'idrodinamica, e la potenza di radiazione emessa dai componenti atmosferici ed evaporati è trascurabile. Quindi, considerando una particella sferica che si muove in un flusso ipersonico molecolare, la forza di attrito può essere stimata così:

$$f_{p_x} = -\pi r^2 \rho_{atm} v_x v$$

$$f_{p_y} = -\pi r^2 \rho_{atm} v_y v$$

r raggio del grano, v velocità, ρ densità atmosferica in funzione della distanza dal suolo $d = (x^2 + y^2)^{1/2} - R_{Terra}$.

L' accelerazione di gravità è data da

$$g_x = - \frac{gx}{d + R_{Earth}}$$

$$g_y = - \frac{gy}{d + R_{Earth}}$$

In questo modo, la curvatura terrestre è considerata appropriatamente in caso di ingresso radente. I valori iniziali di v_x e di v_y sono dati dalla velocità iniziale v e dall'angolo d'ingresso:

$$v_y(0) = v(0) \cos \theta$$

Per quanto riguarda ρ , questo modello usa una stima abbastanza realistica della densità atmosferica: una formula empirica calcolata da un fit di dati relativi alla densità atmosferica presi a diverse quote tra i 10 e i 600 km.

$$\begin{aligned} \rho_{atm}(d) = \rho_0 \exp(& -7.39 * 10^{-1} - 2.63 * 10^{-5} d - 3.03 * 10^{-9} d^2 \\ & + 2.83 * 10^{-14} d^3 - 1.16 * 10^{-19} d^4 + 2.44 * 10^{-25} d^5 + \\ & - 2.62 * 10^{-31} d^6 + \\ & + 1.12 * 10^{-37} d^7) \end{aligned}$$

Dove $\rho_0 = 1 \text{ kg/m}^3$ e d è espresso in metri.

Riguardo agli effetti di riscaldamento, assumiamo che le molecole di aria cedono tutta la loro energia ai micrometeoroidi entranti nell'atmosfera terrestre, così che la potenza P_{in} trasmessa sotto forma di calore alla particella è il tasso a cui l'energia cinetica è depositata in essa:

$$P_{in} = \frac{\rho_{atm} \pi r^2 v^3}{2}$$

Infatti come si sa la potenza in ingresso non è altro che l'energia ricevuta rapportata all'intervallo di tempo in cui questo avviene. Se il grano viaggia a velocità v esso si scontrerà, durante l'intervallo dt , con $n\pi r^2 v dt$ molecole,

n è il numero medio di molecole per unità di volume, ognuna delle quali cederà ad esso una quantità di energia pari a $m_{molecole}v^2/2$

La potenza in ingresso è bilanciata dalla radiazione, vaporizzazione ed altri meccanismi. In questo caso, le perdite di energia radiativa ed evaporativa sono così prese in considerazione:

$$P_{in} = 4\pi r^2 (\epsilon\sigma T^4 + H_v C p_v \sqrt{\frac{m_{mol}}{T}})$$

Il primo termine viene dalla Stefan-Boltzmann, nel secondo termine H_v è il calore latente di vaporizzazione (calore necessario al passaggio di fase, una volta raggiunta la temperatura necessaria), C è una costante, p_v è la pressione di vapore (pressione esercitata dalla fase gassosa sulla fase liquida, in condizione di vapore saturo), m_{mol} il peso molecolare.

Il codice numerico sviluppato a partire dal modello appena descritto è in grado di calcolare la temperatura di equilibrio a cui la somma della perdita di energia radiativa ed evaporativa è uguale alla potenza in ingresso tramite un algoritmo di ricerca binaria: inizia da una temperatura di 1500K e va verso quella limite tramite dei salti che progressivamente si dimezzano finché P_{in} non raggiunge un valore che raccorda le due formule. Si è assunto che l'evaporazione avvenga nel vuoto. Essa influenza la temperatura e la massa delle particelle. In particolare, è possibile valutare il tasso di perdita di massa:

$$\dot{m} = 4\pi r^2 C p_v \sqrt{\frac{m_{mol}}{T}}$$

Il raggio r è stato calcolato dalla massa usando la nota densità del materiale.

2.4 Cinetica dell'evaporazione

2.4.1 Silicati

Nonostante il modello sia stato essenzialmente dedicato al nuovo caso di studio dei carbonati, la legge di evaporazione dei silicati è inclusa per fornire una completa compatibilità con l'altro studio per fornire un confronto tra i modi di raffreddamento.

Secondo questo studio si assume che la p_v dei silicati segue questa legge:

$$\log p_v = A - \frac{B}{T}$$

ove A e B sono costanti. Un altro studio trova i valori di A e B, rispettivamente, 10.6 e 13500 in unità cgs. Il peso molecolare medio dei componenti evaporati dei micrometeoroidi condriti è 45.

2.4.2 Carbonati

Il modello di letteratura qui descritto affronta il primo tentativo di esplorare, tramite modelli numerici, il fenomeno associato all'ingresso atmosferico dei grani carbonati. Di conseguenza, la maggior parte della modellistica è connessa all'aspetto termochimico: come gestire le principali caratteristiche di un grano carbonato che nel corso del processo cambia temperatura, massa e composizione chimica. Come si sa, i carbonati subiscono decomposizione superficiale in CO₂ e ossido quando vengono riscaldati nel vuoto per via della perdita di energia potenziale reticolare che si ha quando lo ione carbonato è rimpiazzato dal più piccolo ione ossido. Nel corso del processo d'ingresso, ci si aspetta che la composizione dei grani sia ricca di ossidi alle spese dell'iniziale contenuto

di carbonati. In quest'ottica, è stato elaborato un modello basato su una miscela solida ideale, che è assai preliminare, ma permette una prima valutazione del comportamento dei grani. Questo modello può essere sviluppato nelle seguenti assunzioni:

- nell'atmosfera entrano grani di pura magnesite;
- si assume valida la legge di Langmuir (legge sull'adsorbimento che, eguagliando le velocità di adsorbimento e di desorbimento, stima la temperatura della superficie in condizioni di equilibrio), usando la pressione di vapore calcolata usando dati termodinamici per la magnesite, MgO e anidride carbonica;
- la temperatura dei grani è uniforme; d'altronde, la temperatura è, ad ogni istante, uguale alla temperatura stazionaria dell'equazione stazionaria di bilancio;
- la pressione di vapore della miscela solida magnesite/MgO segue la legge di Raoult (la tensione di vapore di una soluzione dipende linearmente dalla concentrazione molare del solvente: $p_{\text{soluz}} = p_{\text{solv}}X_{\text{solv}}$);
- non c'è limite per la diffusione dell'anidride carbonica nel grano;
- la perdita di massa ed evaporazione possono continuare fino a che la completa conversione stechiometrica in MgO è raggiunta.

In letteratura, i carbonati nei meteoriti e nei micrometeoriti rappresentano una piccola parte del volume totale. Nel lavoro di riferimento è stato considerato un modello rozzo per un micrometeorite carbonato in modo da valutare il suo comportamento durante l'ingresso in atmosfera. In realtà, un blocco "artificiale" di meteorite carbonato è stato usato nell'esperimento STONE. Un'assunzione critica del modello è quella secondo cui la diffusione della CO₂ non è ostacolata, corrispondente a un materiale altamente poroso. Sotto simili ipotesi, tuttavia, la pressione di vapore della miscela solida basata sulla legge di Raoult è:

$$p_{CO_2} = e^{-\frac{\Delta G_0(T)}{RT}} \chi_{MgCO_3}$$

χ_{MgCO_3} è la frazione molare di carbonati nel grano e $\Delta G_0(T)$ è calcolata usando fit polinomiali di ΔH_f , ΔS_0 , e c_p da altro testo, usando la stechiometria. Dopo aver introdotto m_{min} , la massa minima in cui tutto il carbonato si è trasformato in MgO:

$$m_{min} = \frac{m_0 M_{MgO}}{M_{MgCO_3}}$$

M pesi molecolari di puro ossido e magnesite, m_0 è la massa dell'oggetto quando è composto interamente da carbonato, e:

$$\chi_{MgCO_3} = \frac{m - m_{min}}{m_0 - m_{min}}$$

Anche questo modello matematico descritto è stato implementato come codice Fortran. Si è trovato che una soluzione delle equazioni differenziali accoppiate basate sul metodo numerico Leapfrog, un metodo di risoluzione numerica di equazioni differenziali ordinarie, è abbastanza accurata. Le simulazioni procedono per intervalli discreti di tempo di 1ms e partono da un'altezza di 190km con α e v variabili. La densità dei micrograni è 3 g/cm^3 , sia per silicati che per carbonati.

Per i carbonati si sono simulati diversi scenari. I risultati mostravano che il comportamento termico del grano carbonato è nettamente diverso da quello del corrispondente silicato, almeno nelle prime fasi dell'ingresso. A causa della entalpia di vaporizzazione molto bassa (energia necessaria per vaporizzare una mole di sostanza al punto di evaporazione, a pressione standard costante) della magnesite, il processo di vaporizzazione diventa la principale causa di dissipazione energetica e la radiazione termica è

trascurabile rispetto ad essa. Si è constatato, come già accennato in precedenza, che la CO_2 evapora finché il grano diventa puro ossido. I massimi di temperatura vengono raggiunti dopo un costante incremento di temperatura nelle prime fasi dell'ingresso. Questo comportamento monotono è dovuto al fatto che la maggior parte dell'energia persa è quella emessa per radiazione da corpo nero. L'evaporazione dei silicati, invece, richiede temperature abbastanza alte e può avere peso solo in prossimità del picco.

Per quanto riguarda i carbonati, la composizione globale cambia abbastanza velocemente, rilasciando CO_2 e si ottiene una miscela solida di carbonati e ossidi. Quando la CO_2 è completamente evaporata e il grano diventa puro ossido, la sua massa non varia ulteriormente e la sua temperatura aumenta drasticamente, mitigata solo dall'emissione radiativa, dato che il MgO è più refrattario rispetto ai silicati. Insomma, a circa 100 km il grano è praticamente diventato ossido. Chiaramente con una revisione del modello i risultati potrebbero cambiare. La grande volatilità dei carbonati produce questo scenario termico. Le approssimazioni fatte, soprattutto sulla poco conosciuta cinetica della decomposizione, possono essere rimpiazzate da altre in futuro, portando a diversi risultati.

2.5 Conclusioni riguardo lo stato dell'arte

Allo stato, usando un metodo numerico globale, sono stati ottenuti e pubblicati nella letteratura diversi scenari d'ingresso atmosferico di un grano per valutare il riparo termico offerto dal grano stesso alla materia organica eventualmente contenuta. Questo stato è il punto di partenza del modello che viene sviluppato nella presente tesi. Come si è scritto, il modello matematico che ha prodotto i lavori sui grani di carbonato finora apparsi non tiene conto di un aspetto potenzialmente assai importante: poiché il grano scambia calore con l'esterno solo attraverso la sua superficie ed il processo d'ingresso ha una durata limitata ad alcuni secondi, è possibile che la temperatura all'interno del grano non sia uniforme. Questa ipotesi è molto promettente dal punto di vista della

astrobiologia ed in particolare della Panspermia poiché come conseguenza di un gradiente termico significativo la materia organica eventualmente presente nel grano sarebbe ulteriormente protetta dal picco di temperatura. In questo contesto ho realizzato un modello numerico che tiene conto della conduzione di calore all'interno del grano e degli scambi di energia con l'esterno mediante radiazione e mediante evaporazione.

3 Modello matematico sviluppato nella tesi

Come detto in precedenza, in questo lavoro di tesi ho scritto un programma in codice Fortran. Anche se esistono metodi per la risoluzione di problemi basati su equazioni differenziali ordinarie che sono molto efficienti, per esempio MathLab, nel gruppo di ricerca nel quale ho lavorato per la mia tesi viene impiegato sistematicamente il linguaggio Fortran e di conseguenza ho proceduto alla realizzazione della routine in questo linguaggio (Reece, Gordon J. Microcomputer modelling by finite differences. John Wiley & Sons, Inc., 1986). Questo anche allo scopo di ridurre il futuro lavoro di riutilizzo nell'ambito del programma di simulazione completa. Usando questo linguaggio di programmazione non è possibile inserire un'equazione differenziale e ottenere una soluzione diretta. È il programmatore che deve realizzare un programma per risolverla. Nel mio caso, per fare questo ho usato il metodo di Eulero esplicito. Questo metodo si usa quando si ha un'equazione differenziale del primo ordine e una condizione iniziale. Cioè:

$$y'(t) = f(t, y(t))$$

$$y(t_0) = y_0$$

Esso consiste essenzialmente nel considerare la soluzione entro un intervallo della variabile indipendente entro il quale quest'ultima viene considerata discreta. Di conseguenza, anche di f interessano solo i valori discreti di essa, agli istanti prescelti con una certa regolarità entro l'intervallo d'interesse. Quindi si dà un'interpretazione discreta al concetto di derivata. Usando lo sviluppo di Taylor fermandomi al primo ordine

approssimo il valore di y all'istante successivo in questo modo $y(t + \Delta t) = y(t) + f(t, y(t))\Delta t$. Matematicamente questo è vero nel limite in cui $\Delta t \rightarrow 0$, ma in pratica Δt non può essere uguale a zero. Quindi partendo da $y(0) = y_0$, il valore di y all'istante successivo $y(\Delta t) = y_0 + f(0, y_0)\Delta t$ e così via, essendo che in ogni calcolo sono noti i valori di y e della derivata nell'istante precedente. È chiaro che il calcolo raggiunge un'accuratezza considerata sufficiente per un valore di Δt abbastanza piccolo. Questo modello matematico tenta di descrivere il decadimento termico di micrometeoroidi carbonati, in questo caso fatto interamente di CaCO_3 . Il decadimento termico è il processo durante il quale il grano si surriscalda, il CaCO_3 si trasforma in CaO e CO_2 e perde materia a causa dell'evaporazione di quest'ultima. In questo modello il grano perde massa, ma si considera il raggio costante.

Suppongo di avere un grano sferico omogeneo preriscaldato dalla radiazione solare fuori dall'atmosfera di raggio pari a $100\mu\text{m}$, densità costante e di cui nei calcoli vengono considerate una zona interna (sfera di raggio pari a metà del raggio del grano) e una esterna (il restante guscio sferico); si parla appunto di modello a due zone, quindi stimeremo la temperatura delle due zone con lo scorrere del tempo. In questo modello, anche il tempo è discretizzato quindi, si considera un istante alla volta, ognuno distante temporalmente dagli adiacenti di un fissato intervallo di tempo. Per stimare l'andamento della temperatura questo modello considera diversi fattori, tutti che rappresentano uno scambio di calore convertiti poi in variazioni di temperatura all'istante successivo, che verranno tutti elencati, spiegati e inseriti opportunamente in quelle che sono le due equazioni finali che descrivono il processo nel intervallo di tempo desiderato.

Si parte dall'inizio: il grano che si accinge ad entrare nell'atmosfera. In questa fase il grano ha una temperatura uniforme, in quanto in equilibrio termico con la radiazione solare che lo colpisce. Per stimare questa temperatura si considera che in condizioni di equilibrio termico la potenza radiante emessa sia uguale alla potenza radiante ricevuta dal Sole, con l'unico accorgimento di considerare la superficie che effettivamente riceve

radiazione dal Sole ossia un quarto della superficie totale del grano. In formule:

$$S\sigma T^4 = \frac{\Phi S}{4}$$

- T è la temperatura del grano;
- σ è la costante di Stefan-Boltzmann (vale circa) $[W/m^2 \cdot K^4]$;
- Φ è la costante solare, cioè la potenza radiativa emessa dal Sole che un corpo assorbe per unità di tempo e superficie, in questo caso alla distanza Terra-Sole $[W/s \cdot m^2]$;
- S è la superficie del grano $[m^2]$.

Stimata la temperatura iniziale si può considerare l'ingresso del grano in atmosfera e qui parte lo scorrere del tempo, anche se per ora mi limito a spiegare come formalizzare e agiscono i vari contributi alle variazioni di temperatura da un istante al successivo.

Date le due zone del modello, che sono geometricamente diverse e a contatto con serbatoi di calore non in comune, dobbiamo aspettarci che tendano a raggiungere temperature diverse: questo implica uno scambio di calore tra le due zone per conduzione termica. Dalla legge di Fourier:

$$\frac{dQ}{dt} = -kS\vec{\nabla}T$$

- t rappresenta il tempo [s];
- k è la conducibilità termica del grano $[W/m \cdot K]$;
- Q è il calore scambiato tra le due superfici a contatto, cioè quella interna [J].

Si inizia con lo scrivere le equazioni relative alle due temperature:

$$\frac{dT_1}{dt} = -\frac{kS_1\vec{\nabla}T}{\rho V_1 C_v}$$

$$\frac{dT_2}{dt} = \frac{kS_1\vec{\nabla}T}{\rho V_2 C_v}$$

- ρ è la densità del grano [Kg/m³];
- V sono i volumi delle due zone [m³];
- C_v calore specifico [J/Kg K].

Essendo il grano un corpo a temperatura T , che in questo modello consideriamo con emissività pari a 1, esso emette una potenza radiativa pari a:

$$P_{rad} = S\sigma T^4$$

S è la superficie esterna. Quindi l'equazione per T_2 diventa:

$$\frac{dT_2}{dt} = \frac{kS_1\vec{\nabla}T}{\rho V_2 C_v} - \frac{S_2\sigma T_2^4}{\rho V_2 C_v}$$

Adesso è bene iniziare a tener conto del particolare fenomeno oggetto della tesi: il decadimento termico e come si formalizza. Per tener conto della perdita di energia causata dalla produzione di CO₂ è necessario tener conto dell'entalpia specifica delle sostanze in gioco e sarà proprio questa perdita di entalpia totale a rappresentare l'energia che si dissipa (che quindi il grano perde) per trasformare il carbonato di calcio in ossido di calcio e anidride carbonica. Questa energia totale persa per unità di tempo e superficie vale:

$$PH(T) = \frac{\Delta H_0 J(T)}{N_A}$$

- ΔH_0 è l'entalpia specifica di reazione, cioè l'energia dissipata per trasformare una mole di carbonato in una di ossido e una di anidride [J/mole] con l'aggiunta di un contributo, che per l'appunto fa la differenza tra entalpia ed energia, associato alla espansione del gas prodotto;
- N_A è il numero di Avogadro;
- J è il numero di molecole (per questo ho incluso N_A) emesse per unità di tempo e superficie da un corpo a temperatura T [molecole/s*m²].

J dipende dalla temperatura seguendo la legge dell'evaporazione di Langmuir (questa legge è basata sul principio del bilancio dettagliato all'equilibrio, cioè quando il flusso di condensazione è pari al flusso di evaporazione) (Opik, Ernst Julius et al. 2004):

$$J(T) = \frac{P(T)v_{qm}(T)}{4Tk_B}$$

- k_B costante di Boltzmann [J/K];
- v_{qm} velocità quadratica media delle molecole di CO_2 ;
- P tensione di vapore della CO_2 .

P e v_{qm} dipendono dalla T in questo modo:

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{CO_2}}}$$

$$P = \chi P_0 e^{-\frac{\Delta G_0}{RT}}$$

v_{qm} deriva dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann (una media integrale) e l'espressione per P è di Clausius e Clapeyron per la tensione di vapore. R è la costante dei gas perfetti [J/mole K], P_0 è la pressione atmosferica al livello del mare e ΔG_0 è la variazione del potenziale di Gibbs totale [J/mole] per unità di mole che si osserva in una trasformazione da carbonato a ossido + anidride. Per il potenziale di Gibbs, relativo a ogni sostanza, vale la formula nota:

$$\Delta G_{CO_2} = \Delta H_{CO_2} - T\Delta S_{CO_2}$$

E così anche per le altre due. Il potenziale di Gibbs totale non è altro che la somma dei tre relativi alle sostanze in gioco.

Quindi si può aggiungere questo contributo alla seconda equazione:

$$\frac{dT_2}{dt} = \frac{kS_1\vec{V}T}{\rho V_2 C_v} - \frac{S_2\sigma T_2^4}{\rho V_2 C_v} - \frac{S_2 P H(T_2)}{\rho V_2 C_v}$$

Un'altra cosa che è bene considerare, sempre a proposito della evaporazione, è il fatto che questo processo non è inesauribile. Infatti, questo modello tiene conto del fatto che da un momento all'altro il carbonato potrebbe essersi completamente trasformato in ossido. Il parametro che dice quanto carbonato è disponibile alla trasformazione è:

$$\chi = \frac{m - m_{min}}{m_0 - m_{min}}$$

Ovviamente quando $m = m_{min}$, $\chi = 0$ e, non c'è più massa disponibile alla trasformazione. Quindi nei calcoli si deve tener conto del fatto che la quantità di carbonato partecipe al decadimento è minore rispetto all'inizio e il fattore che tiene conto della perdita di carbonato disponibile rispetto al carbonato disponibile all'inizio è proprio χ . Quindi al termine $P(T)$ contribuisce una parte delle moli totali disponibili inizialmente. Infatti, non abbiamo sostanza pura, ma una miscela di due componenti di cui solo uno, il carbonato, produce un gas che evapora. La massa totale del grano varia secondo l'equazione:

$$\frac{dm}{dt} = -S_2 m_{CO_2} J(T)$$

E la seconda equazione è praticamente la stessa a patto di inserire il χ correttivo in $P(T_2)$. Questo, a sua volta, infierirà su $J(T_2)$.

Come è facile immaginare, la forza di attrito dell'aria incidente sul grano trasferisce energia che riscalda il grano. Per valutare questo contributo si è usato la stima di un valore medio di quella che è la potenza termica assorbita dal grano per unità di superficie in queste condizioni. Cioè:

$$P_{in} = 2 * 10^5 \frac{W}{m^2}$$

E la si integra nell'equazione:

$$\frac{dT_2}{dt} = \frac{kS_1 \vec{\nabla} T}{\rho V_2 C_v} - \frac{S_2 \sigma T_2^4}{\rho V_2 C_v} - \frac{S_2 P H(T_2)}{\rho V_2 C_v} + \frac{S_2 P_{in}}{\rho V_2 C_v}$$

Il codice Fortran ottenuto sulla base di queste assunzioni è riportato sull'appendice di questa tesi.

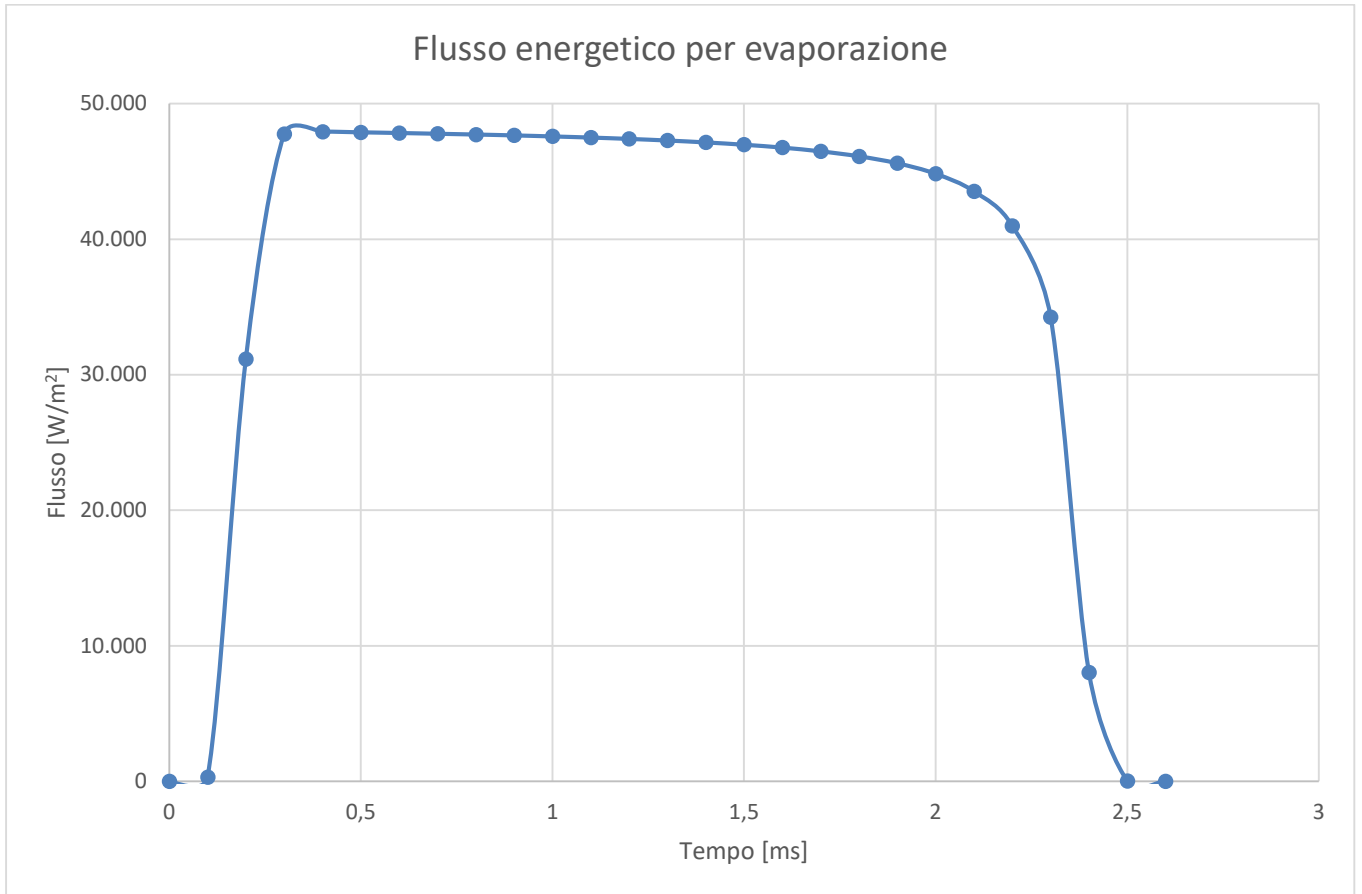
4 Risultati

Dopo aver scritto l'algoritmo di soluzione delle due equazioni in codice Fortran, descrivo quali sono stati i principali risultati che il modello ha prodotto.

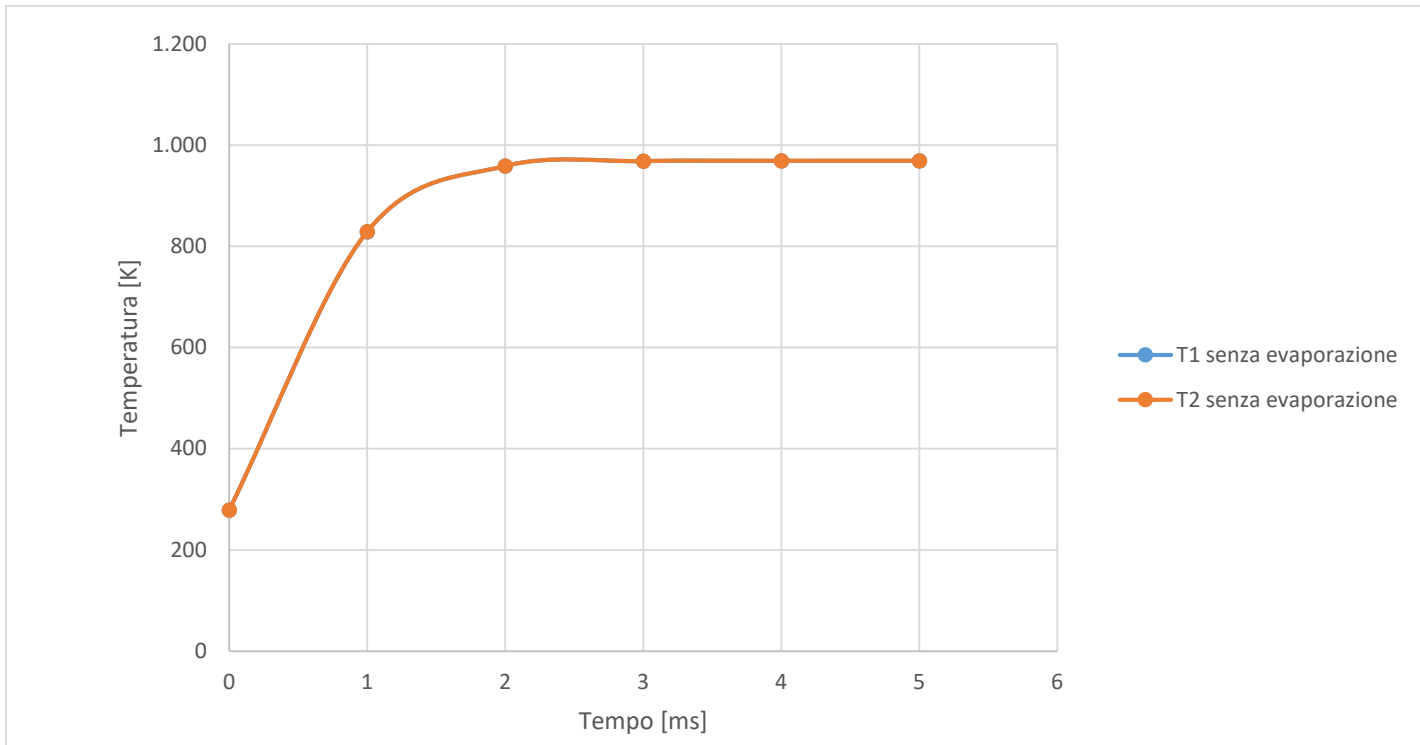
Innanzitutto faccio notare la grande differenza di temperatura che si osserva tra le rispettive di uno scenario in cui il grano evapora e uno in cui non evapora. I grafici mostrano che l'evaporazione offre un contributo importante alla resistenza al riscaldamento del grano ostacolando la diffusione del calore all'interno del grano. Si nota anche che all'equilibrio

$$P_{in} = \sigma T^4$$

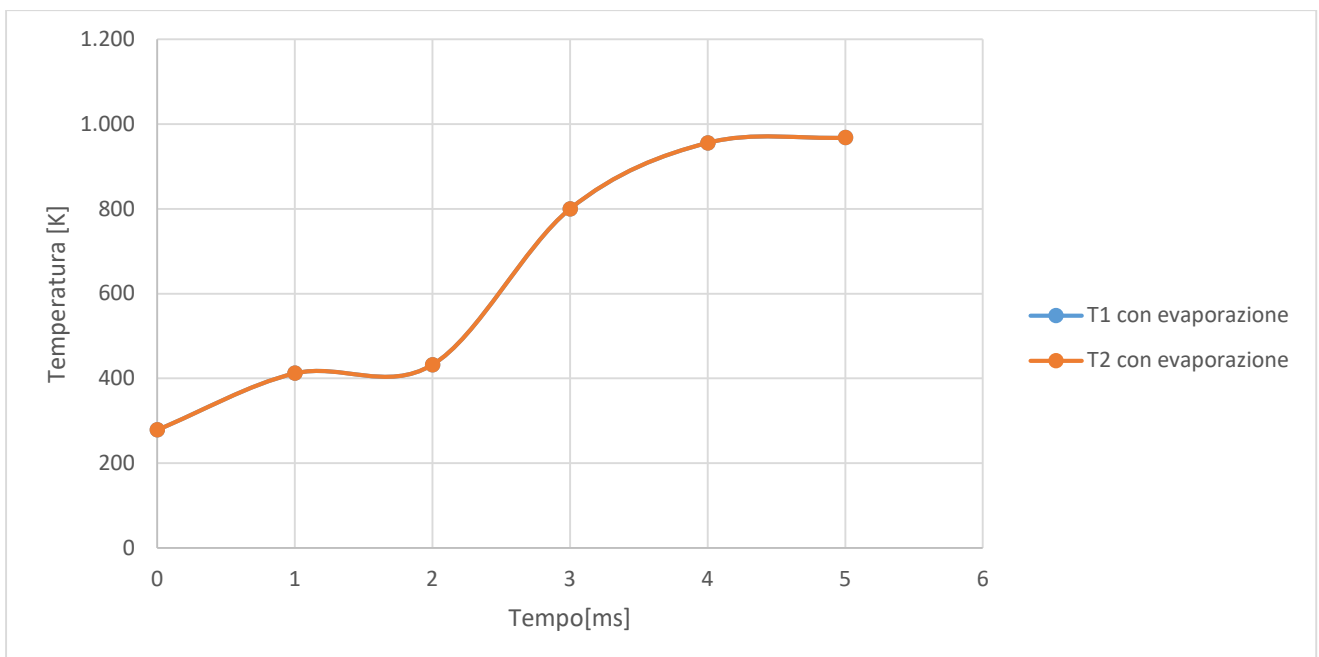
5 Grafici



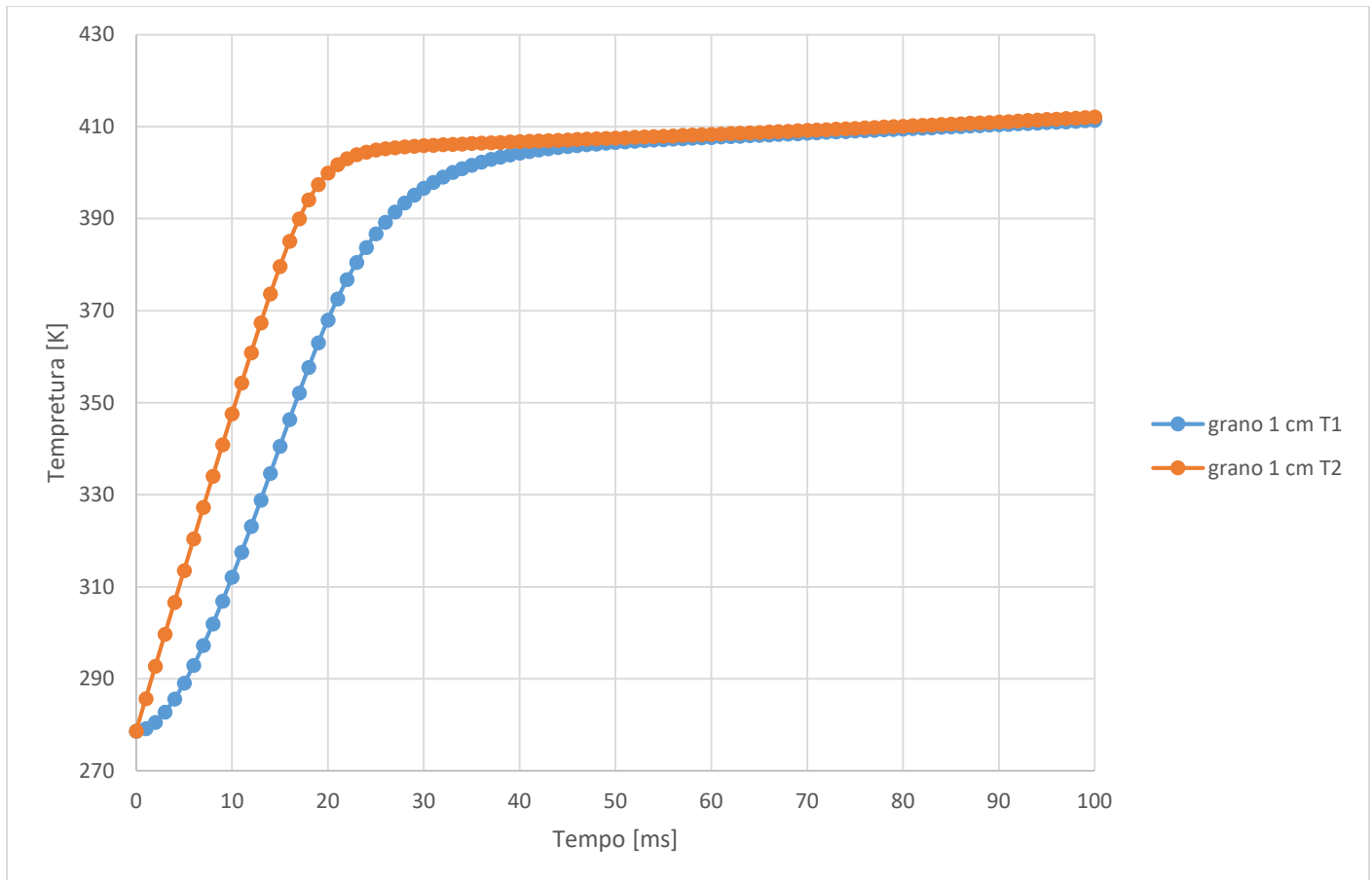
Il grafico qui sopra rappresenta la perdita di calore dovuta al contributo evaporativo. Questa perdita cresce rapidamente e assume un andamento più o meno costante, tra i 40 e i 50 Kw/m^2 , con tendenza a diminuire e ripidamente calante nell'ultimo tratto.



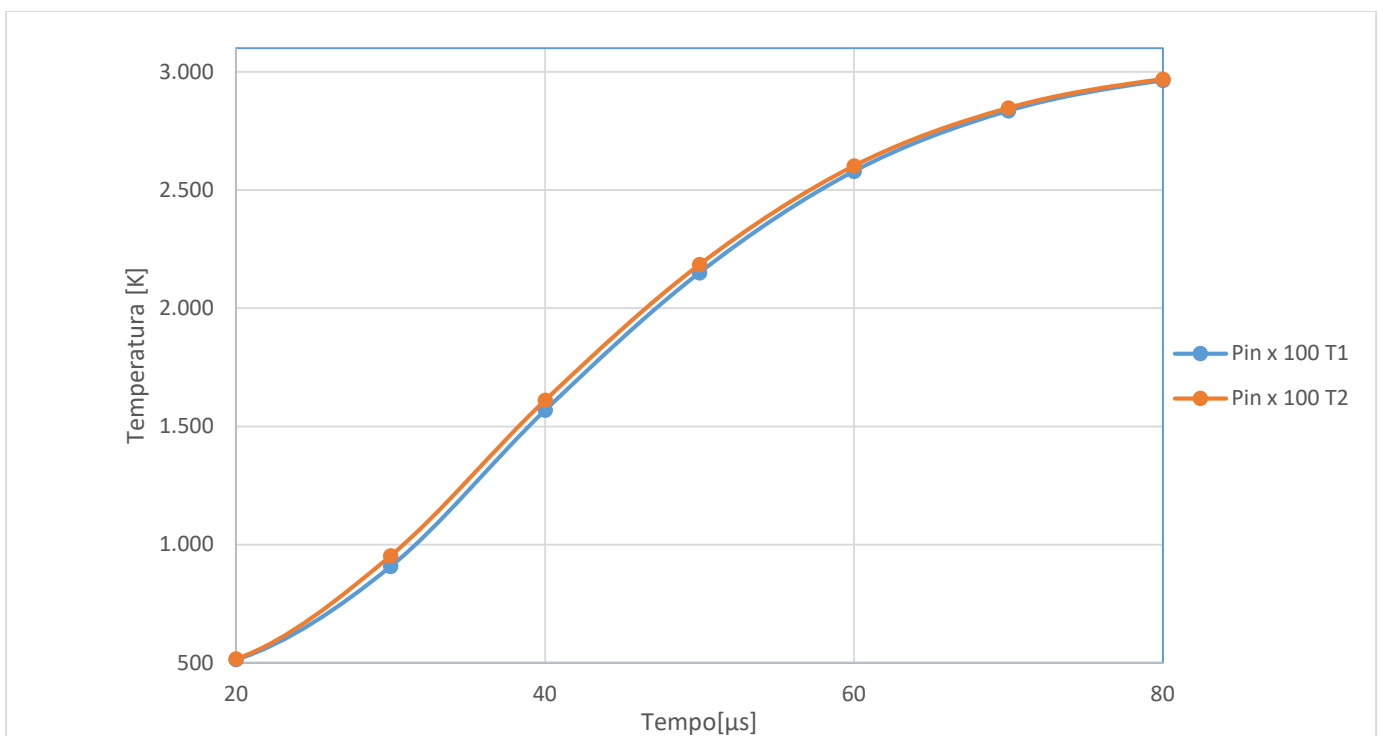
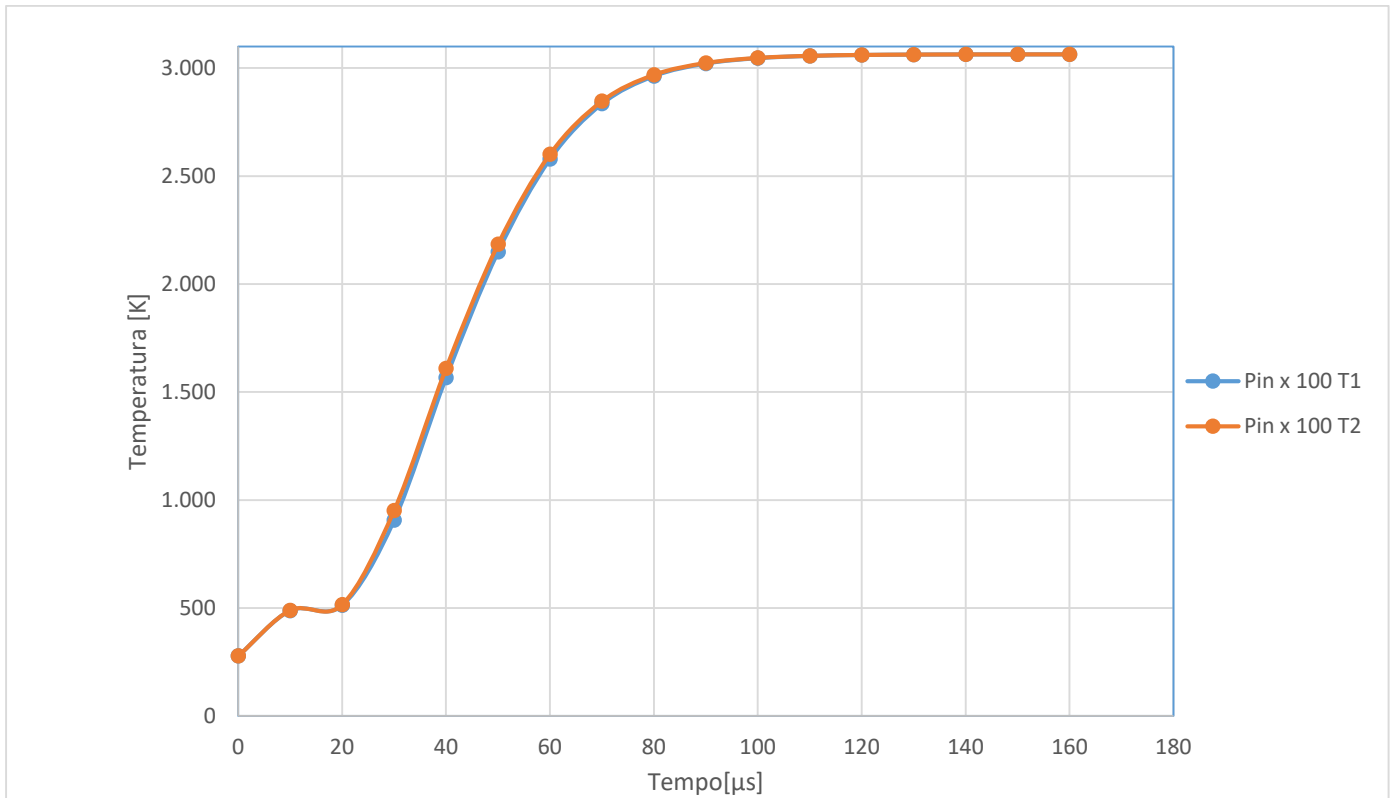
Il grafico qui sopra rappresenta l'andamento delle temperature interna ed esterna del grano, messa su una scala di alcuni millisecondi, senza considerare il contributo dovuto all'evaporazione. Si osserva che in questo lasso di tempo la temperatura cresce rapidamente fino a rallentare per poi stabilizzarsi su una temperatura attorno ai 960 K.



Il grafico qui sopra rappresenta l'andamento delle temperature interna ed esterna del grano, messa su una scala di alcuni millisecondi, considerando il contributo dovuto all'evaporazione. In questo caso la temperatura inizia a crescere rallentando bruscamente. Poi, però, riprende a crescere fino a stabilizzarsi alla stessa temperatura del caso senza evaporazione.

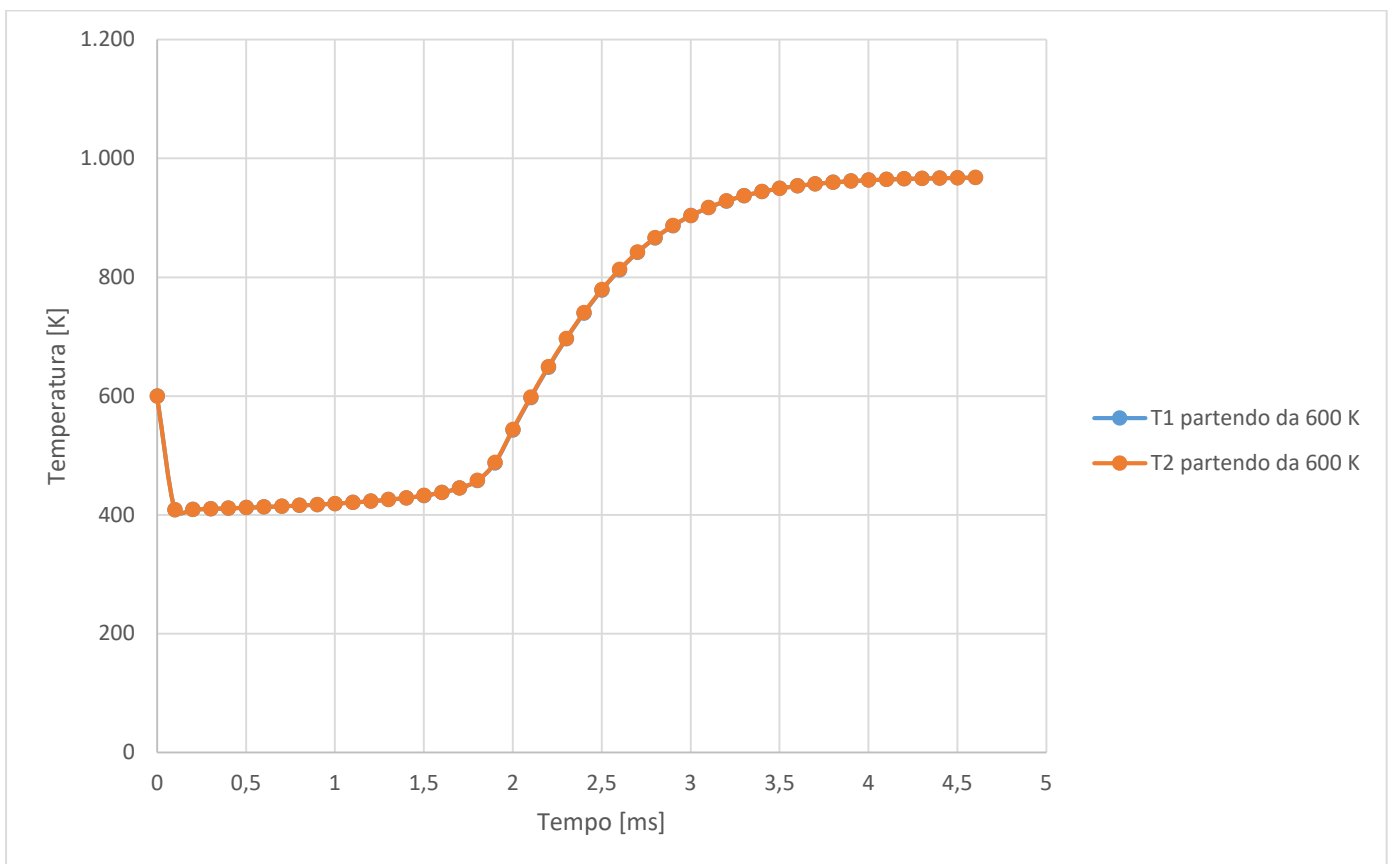


Il grafico qui sopra rappresenta l'andamento delle temperature interna ed esterna del grano considerando che abbia raggio esterno pari a 1 cm. In questo caso la temperatura limite è più bassa perché il grano è più grande e più massivo, quindi più difficile da riscaldare. Qui le due temperature sono palesemente diverse nel medesimo istante, anche di 40 K. Ovviamente quella esterna cresce più velocemente di quella interna in quanto la prima a ricevere calore, ma in questo caso la differenza di temperatura è evidente perché il grano è relativamente grande e il calore impiega più tempo a diffondersi, rispetto al caso studiato, che ad entrare nel grano mediante potenza in ingresso. È chiaro che la maggior dimensione del grano ha rallentato la diffusione dell'energia termica nel grano.

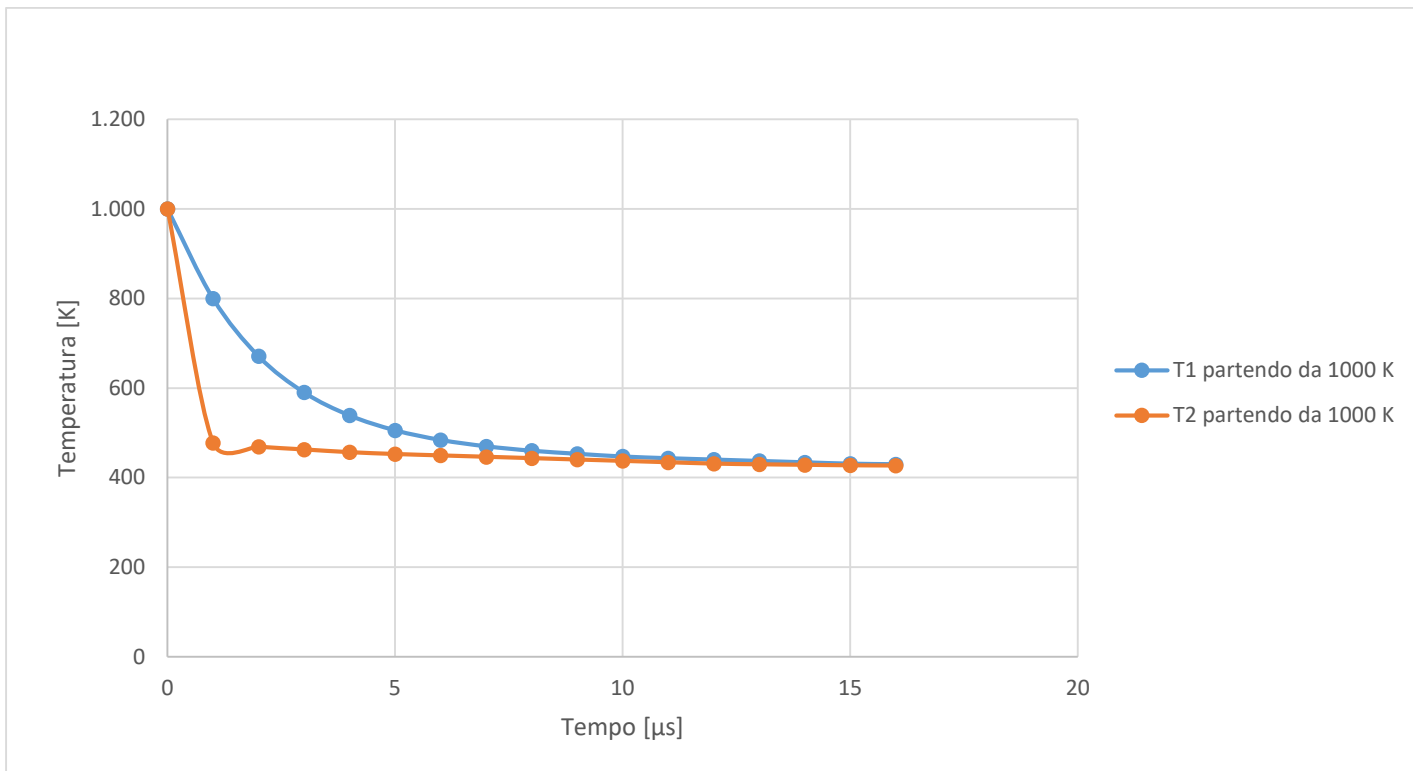


Il grafico qui sopra rappresenta l'andamento delle temperature interna ed esterna del grano con raggio pari a $100\mu\text{m}$, ma con potenza di ingresso per attrito centuplicata. In questo caso la temperatura limite è pari circa a 3000 K. Ho preferito ingrandire la parte centrale in quanto mostra una palese differenza di temperatura tra le due zone, anche qui fino a 40-50 K. La

ragione è ovvia: più calore è assorbito dal grano più alta sarà la differenza di temperatura con la zona più interna e più calore dovranno scambiarsi le due zone e così via finché non si stabilizza. Si può spiegare il maggiore effetto ottenuto con una più lenta diffusione del calore dovuta alla maggiore dimensione del grano. Si noti infine che la temperatura limite aumenta con la radice quarta della potenza in ingresso, ciò è dovuto alla presenza del termine radiativo.



In questo grafico sono rappresentati gli andamenti delle temperature interna ed esterna di un grano di dimensioni e potenza in ingresso standard con temperatura iniziale pari a 600 K. Si osserva una rapida decrescita iniziale delle temperature, non cambia praticamente nulla dal caso standard, anche la temperatura limite è la stessa.



In quest'ultimo grafico, fatta su una scala più ristretta di tempi, mostra la decrescita delle temperature interna ed esterna, partendo da 1000 K. Questo grafico l'ho fatto proprio per far notare che anche nel mio caso, come nell'esperienza di Flynn (G.J. Flynn, P.P. Szydluk et al. 1992), il gradiente termico si osserva molto più facilmente.

6 Conclusioni

Dalla simulazione è risultato che il contributo dell'evaporazione è fondamentale affinché la temperatura del grano non cresca eccessivamente. Però, nonostante l'evaporazione, una gran quantità di energia termica riesce comunque a penetrare nel grano; è evidente che i tempi di diffusione del calore sono più brevi di quelli di evaporazione anche perché il grano è abbastanza piccolo nei calcoli considerati finora tipici per materiale asteroidale. Per quanto riguarda il confronto con il lavoro di Flynn, egli effettivamente osserva un palese gradiente termico, ma dipende poco dal fatto che Flynn usa un modello a 20 zone perché o due o 20, il calore complessivo è sempre lo stesso, la dimensione totale delle zone è sempre la stessa, quindi al più si avrà un profilo più continuo nel suo caso, ma le temperature agli estremi saranno praticamente le stesse. Flynn

osserva un palese gradiente perché parte da 1000 K. Ma anche nel caso della simulazione eseguita con il presente modello se parto da 1000 K osservo un palese gradiente. Quindi, in conclusione, il gradiente è un effetto importante per grani grandi, dato che il calore impiegherebbe più tempo per diffondersi, e per potenze termiche per attrito in ingresso elevate, cioè almeno 10 volte quella del mio modello. Si nota infine che la temperatura all'equilibrio dipende, più che dalla temperatura iniziale, dalla potenza in ingresso per attrito aumentando con la radice quarta di quest'ultima a causa della presenza del termine radiativo. Si può anche pensare di considerare minerali la cui decomposizione termica comporta un maggior dispendio di calore rispetto alla calcite. Questo lavoro di tesi mostra quindi che il trasporto di calore all'interno di grani di minerali è una linea di ricerca assai promettente in Astrobiologia, e che futuri lavori dovranno valutare attentamente i risultati che si ottengono con modelli più completi.

Bibliografia:

Micca Longo, G., & Longo, S. "Thermal decomposition of MgCO during the atmospheric entry of micrometeoroids" *International Journal of Astrobiology* 2017: 1-11.

Reece, Gordon J. *Microcomputer modelling by finite differences*. John Wiley & Sons, Inc., 1986.

Brack, A., et al. "Do meteoroids of sedimentary origin survive terrestrial atmospheric entry? The ESA artificial meteorite experiment STONE." *Planetary and Space Science* 50.7 (2002): 763-772.

Opik, Ernst Julius. *Physics of meteor flight in the atmosphere*. Courier Corporation, 2004.

Flynn, G. J. "Thermal gradients in interplanetary dust particles: the effect of endo thermic phase transition." *Lunar and Planetary Science Conference*. Vol. 26. 1995.

Appendice

Si riporta in questa appendice il programma fortran sviluppato per eseguire le simulazioni nella tesi.

```
program sum
INTEGER N, J, I
PARAMETER ( N = 10000 )
REAL T1(0:10*N),T2(0:10*N),VT(0:10*N),JT(0:10*N),P(0:10*N)
REAL DG0(0:10*N),DH(0:10*N),PL(0:10*N),M(0:10*N),CHI(0:10*N)
REAL R,TL,CV,V1,V2,R1,R2,S1,S2,SIG,K,TAO,D,RR,KB
REAL NA,P0,DS0CO2,DS0MGO,DS0MGCO3,MCO2,PI,E,DH0CO2
REAL FI,PIN,PMCAO,PMCACO3,MMIN
R = 0.00005 !distanza caratteristica usata per "discretizzare" il
gradiente
R1 = 0.00005 !raggio prima zona
R2 = 0.0001 !raggio seconda zona [m]
SIG = 5.6703/(1e8) ![W/m/m/K/K/K/K]
PI = 3.141592654
E = 2.7182818284
K = 1 !conducibilita termica del carbonato [W/m/K]
CV = 800 !calore specifico del carbonato (per mancanza di dati mi
!sono riferito agli ordini di grandezza )
!quindi ho assunto CV e CP praticamente uguali [J/Kg/K]
RR = 8.314472 ![J/mol/K]
MCO2 = 1.66*44.01/(1e27)!massa di una molecola di CO2 [kg]
PO = 101325 ![Pa]
DH0CO2 = -393.5 * 1000.
DH0MGO = -601.7 * 1000.
DH0MGCO3 = -1095.8 * 1000. !entalpia specifica delle sostanze in
!gioco [J/mol]
DS0CO2 = 213.64
DS0MGO = 26.94
DS0MGCO3 = 65.95 !entropia specifica delle sostanze in gioco
[J/mol/K]
```

```

NA = 6.022*(1e23) ![molecole/mole]
KB = 1.38065/(1e23) ![J/K]
RO = 3 !densita del carbonato [Kg/m/m/m]
V1 = 4*PI*R1*R1*R1/3 !volume prima zona
V2 = 4*PI*R2*R2*R2/3 - V1 !volume seconda zona
S1 = 4*PI*R1*R1 !superficie prima zona
S2 = 4*PI*R2*R2 !superficie seconda zona
TL = 0.1 !time lapse [s]
DT = TL/10/N !differenziali di tempo [s]
FI = 1367 ![W/m*m] costante solare
T1(0) = SQRT(SQRT(FI/SIG/4))
T2(0) = SQRT(SQRT(FI/SIG/4)) !calcolo di T0 temperatura guscio
interno 1 ed esterno 2 [K]
PIN = 2*(1e5)*S2/4 ![W]
PMCAO = 56.08
PMCACO3 = 100.09
M(0) = RO*(V1+V2) !massa iniziale grano [Kg]
MMIN = PMCAO*M(0)/PMCACO3 !massa minima del grano [Kg]
D = K/CV/RO !diffusivita termica del carbonato[m*m/s]
TAO = R2**2/D !tempo caratteristico di diffusione
DH0 = DH0CO2 + DH0MGO - DH0MGCO3 !entalpia specifica totale
DS0 = DS0CO2 + DS0MGO - DS0MGCO3 !entropia specifica totale
PRINT *, "TAO =", D, TAO
DO 25 J = 1, 10*N
DG0(J-1) = DH0 - T2(J-1)*DS0 !potenziale di Gibbs [J/mole]
VT(J-1) = SQRT(8*KB*T2(J-1)/PI/MCO2) !velocita termica media !delle
molecole di CO2
P(J-1) = PO*(exp(-DG0(J-1)/RR/T2(J-1)))!tensione di vapore della CO2
[Pa]
CHI(J-1) = (M(J-1) - MMIN)/(M(0) - MMIN) !frazione molare carbonati
JT(J-1) = P(J-1)*VT(J-1)/4/KB/T2(J-1)![molecole/m/m/s] uscenti
!dalla superficie
JT(J-1) = JT(J-1)*CHI(J-1) !imposto dalla successiva modifica del
modello
DH(J-1) = JT(J-1)*DH0/NA !calore perso da decadimento termico per
!tempo e superficie [W/m/m]
peva=DH(J-1)
prad=SIG*T2(J-1)**4
!print *, " ",T2(J-1),peva,prad,DG0(J-1),DH0,DS0
PL(J-1) = DH(J-1)*S2 !calore perso per tempo [W]

```

```

M(J) = M(J-1) - DT*MCO2*JT(J-1)*S2 !massa attuale
T1(J) = - DT*S1*K*(T1(J-1) - T2(J-1))/R/V1/CV/RO + T1(J-1)
T2(J) = - PL(J-1)*DT/V2/CV/RO + DT*S1*K*(T1(J-1) - T2(J-1))/R/V2/CV/RO
T2(J) = T2(J) - S2*SIG*DT*T2(J-1)**4/V2/CV/RO + T2(J-1) +
PIN*DT/CV/V2/RO
!PRINT *, "FLUSSO(",DT*(J-1),") = ",DH(J-1)
25 CONTINUE
print *,vt(2)
CALL PRINTT( N, T1, T2, DT)
end program sum
SUBROUTINE PRINTT( N, T1, T2, DT )
REAL DT
INTEGER N, J
REAL T1(0:10*N), T2(0:10*N)
PRINT *, "EVOLUZ TEMP T(x,t) DI T1 E T2"
DO 35 J = 0,10*N,1000
PRINT *, "T ",J*DT , " T1 ", T1(J)," T2 ", T2(J)
35 CONTINUE
RETURN
END

```