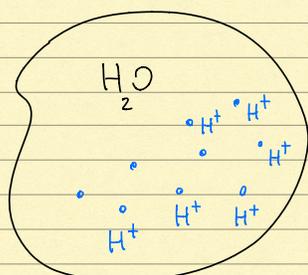
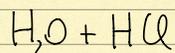


Neutrolizzazione di "soluzioni acide" per mezzo di un solido reagente



HCl acido cloridrico



HCl si dissocia in  $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$

Gli ioni  $\text{H}^+$  (caricati positivamente) sono quelli che conferiscono (acidità) alla soluzione

Più ioni  $\text{H}^+$  sono presenti in soluzione, più la soluzione è acida.

Per determinare la quantità di ioni  $\text{H}^+$  disciolti in acqua si usa la concentrazione molare

$$C(x,t) \quad [C] = \frac{\text{mol}}{\text{lt}}$$



Più è grande  $C$  più è acida la soluzione.

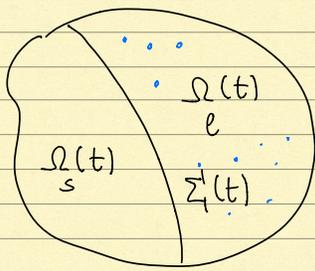
L'acidità di una soluzione può essere stabilita mediante

$$\text{pH} = -\log_{10} \left( \frac{C(x,t) \text{ mol/lt}}{1 \text{ mol/lt}} \right)$$

La concentrazione di neutralità è tipicamente  $C_0 = 10^{-7} \text{ mol/lt}$

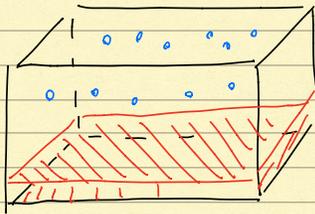
$\text{pH} = 7$  per la neutralità

Supponiamo di far reagire gli ioni  $\text{H}^+$  con uno sostanza reagente (ad esempio  $\text{CaCO}_3$  carbonato di calcio) per abbassare  $C$  (alzare il pH)



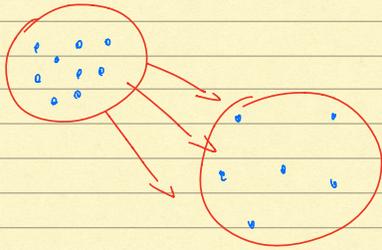
$\Omega$   $\Omega_s(t)$  solido reagente ( $\text{CaCO}_3$ )  
 $\Omega_e(t)$  soluzione acida ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ )  
 $\Sigma^I(t)$  superficie di reazione

$\Omega_s, \Omega_e$  e  $\Sigma^I$  sono domini e superficie non materiali



Voglio scrivere l'evoluzione di  $c$  in  $\Omega_e(t)$   
 (Problema a frontiera libera, perché  $\Sigma^I(t)$  è incognita)

Come sono trasportate le moli di  $\text{H}^+$  in  $\Omega_e(t)$  ?? Per di flusso



Le moli fluiscono secondo la LEGGE DI FICK

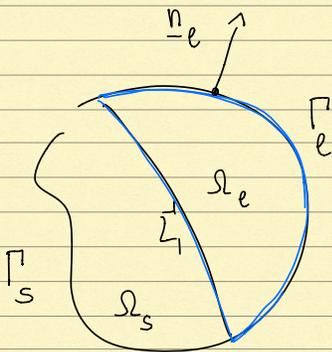
$$\underline{j} = -D \nabla c$$

Analogamente al caso termico, l'equazione che regola l'evoluzione di  $c$  in  $\Omega_e$  è l'equazione del calore

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \Delta c = 0$$

$$\Omega = \Omega_s \cup \Omega_e$$

$$\Gamma_e \cup \Gamma_s = \partial \Omega$$



$\partial \Omega$

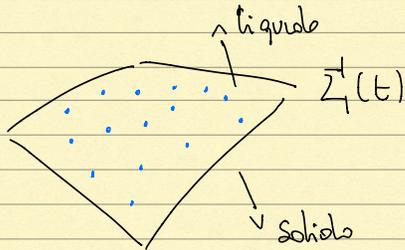
$$\underline{j} = -D \nabla c$$

$\Gamma_e$  (bordo fisso di  $\Omega_e$ ) è t.c.

$$\underline{j} \cdot \underline{n} = 0 \quad (\text{Flusso nullo})$$

## D coefficienti di Diffusività (costanti)

### CONDIZIONI su $\Sigma_1^+(t)$



$$V = -k(C-G)_+^m$$

Devo scrivere una reazione che esprime la velocità di neutralizzazione delle moli  $H^+$  su  $\Sigma_1^+$

$V$  rappresenta il numero di moli per unità di superficie e per unità di tempo neutralizzate su  $\Sigma_1^+$

$$(C-G)_+ = \max\{(C-G); 0\}$$

$m$  ordine della reazione ( $m=1$ )

la velocità di neutralizzazione su  $\Sigma_1^+$  è  $\int_{\Sigma_1^+} -k(C-G)_+ d\sigma = V(t)$

$$V = -k(C-G)_+$$

$$[C] = \text{moli}/\ell^3$$

$$\Rightarrow [k] = (\ell/t)$$

$$[V] = (\text{mol}/\ell^2 \cdot t)$$

Bilancio di massa mole (Supponiamo che il rapporto STECHIOMETRICO

nello reazione sia 1:1, ossia che 1 mole di solido neutralizza 1 mole di  $H^+$ )

massa mole di  $\Omega_s(t)$

$$\frac{d}{dt} \left[ \int_{\Omega_s(t)} s dx \right] = - \int_{\Sigma_1^+} k(C-G)_+ d\sigma$$

$s$  è la densità mole

Supponiamo  $\Omega_s$  omogeneo  $\Rightarrow \rho = \text{costante}$

Uso teo di Reynolds

$$\frac{d}{dt} \left[ \int_{\Omega_s} \rho \, dx \right] = \int_{\Omega_s} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \underline{w}) \right] = (\text{teo di Re}) =$$

$$= \int_{\partial \Omega_s} \rho \underline{w} \cdot \underline{n} \, d\sigma = \int_{\Gamma_s} \rho \underline{w} \cdot \underline{n} \, d\sigma + \int_{\Sigma_1} \rho \underline{w} \cdot \underline{n} \, d\sigma$$

$\Gamma_s$   $\underline{w} = 0$   $\Sigma_1$   
 $\underline{n}$  è la velocità dei  
 pti del bordo  
 $\partial \Omega_s$

$$\frac{d}{dt} \left[ \int_{\Omega_s} \rho \, dx \right] = \int_{\Sigma_1} \rho \underline{w} \cdot \underline{n} \, d\sigma = - \int_{\Sigma_1} k(c - c_+) \, d\sigma$$

Chiamiamo  $\hat{n}$  la normale ext. a  $\Omega_s$

Se  $\Sigma_1$  è dato in forma Cartesiana  $S(x, t) = 0$

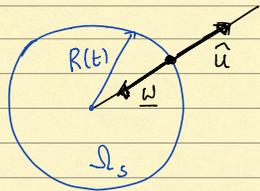
$$\frac{d}{dt} S(x, t) = S_t + \nabla S \cdot \underline{w} = 0 \quad \hat{n} = \pm \frac{\nabla S}{\|\nabla S\|}$$

$$\Rightarrow \pm \|\nabla S\| \hat{n} \cdot \underline{w} = -S_t \quad \hat{n} \cdot \underline{w} = \pm \frac{S_t}{\|\nabla S\|}$$

Se il solido si consuma devo prendere il segno -. Vediamo perché



$\Omega_s$  è una sfera che viene consumata



$$S(x,t) = x^2 + y^2 + z^2 - R^2(t) = 0$$

$$\underline{w} \cdot \hat{u} = \|\underline{w}\| \cdot \|\hat{u}\| \cdot \cos(\pi) = -\|\underline{w}\| < 0$$

$$S_t = -2R(t)\dot{R}(t) > 0$$

$$\|\nabla S\| = 2\|\underline{x}\|$$

$$0 > \underline{w} \cdot \hat{u} = \underbrace{+}_{>0} \left( \frac{-2R\dot{R}}{\|\underline{x}\|} \right)$$

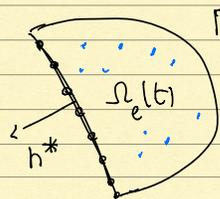
devo prendere il segno -

$$\int_{\Sigma_1} \underline{w} \cdot \hat{u} \, d\sigma = - \int_{\Sigma_1} k(c-g)_+ \, d\sigma \quad \underline{w} \cdot \hat{u} = - \frac{S_t}{\|\nabla S\|}$$

$$- \int_{\Sigma_1} \underline{w} \cdot \hat{u} \, d\sigma = - \int_{\Sigma_1} k(c-g)_+ \, d\sigma \quad \left( \begin{array}{l} \text{Questo relazione vale per} \\ \Sigma_1 \text{ ma anche per ogni suo} \\ \text{sottinsieme} \end{array} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\int \frac{S_t}{\|\nabla S\|} = k(c-g)_+} \quad \text{1}^\circ \text{ condizione di frontiera libera su } \Sigma_1(t)$$

2<sup>o</sup> condizione di frontiera (Bilancio di massa su  $\Omega_e$ )



$$\frac{d}{dt} \left[ \int_{\Omega_e(t)} \rho(x,t) \, dx \right] = - \int_{\Sigma_1} k(c-g)_+ \, d\sigma$$

## Teo Reynolds

$$\int_{\Omega_e} \left[ \frac{\partial c}{\partial t} + \text{div}(c \underline{w}) \right] dx = \int_{\Omega_e} \frac{\partial c}{\partial t} + \int_{\partial \Omega_e} c \underline{w} \cdot \underline{u} d\sigma =$$

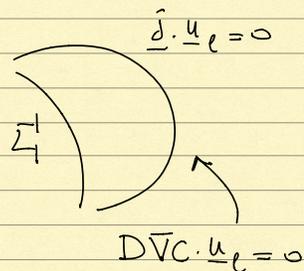
↳ teo divergenca

$$= \int_{\Omega_e} \frac{\partial c}{\partial t} dx + \int_{\partial \Omega_e} c \underline{w} \cdot \underline{u} d\sigma + \int_{\Sigma^+} c \underline{w} \cdot \underline{u}^* d\sigma = \left( \hat{h}^* = -\hat{h} \right)$$

$$= \int_{\Omega_e} \frac{\partial c}{\partial t} dx - \int_{\Sigma^+} c \underline{w} \cdot \hat{\underline{u}} d\sigma = \int_{\Sigma^+} -k(c-g)_+ d\sigma \quad \boxed{\frac{\partial c}{\partial t} - D\Delta c = 0}$$

$$= \int_{\Omega_e} \underbrace{D\Delta c}_{//} dx - \int_{\Sigma^+} c \underline{w} \cdot \hat{\underline{u}} d\sigma = - \int_{\Sigma^+} k(c-g)_+ d\sigma \quad D\Delta c = \text{div}(D\nabla c)$$

$$= \int_{\partial \Omega_e} D\nabla c \cdot \underline{u}$$



$$\Rightarrow \boxed{- \int_{\Sigma^+} D\nabla c \cdot \hat{\underline{u}} d\sigma - \int_{\Sigma^+} c \underline{w} \cdot \hat{\underline{u}} d\sigma = - \int_{\Sigma^+} k(c-g)_+ d\sigma}$$

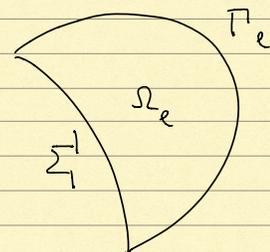
$$\underline{w} \cdot \hat{\underline{u}} = - \frac{S_t}{\|\nabla s\|} \Rightarrow \text{puntualmente}$$

2<sup>a</sup> condicione

$$\boxed{- D\nabla c \cdot \hat{\underline{u}} + \frac{c S_t}{\|\nabla s\|} = -k(c-g)_+}$$

## Formulare il pb. matematico

$$\left\{ \begin{array}{ll}
 c_t - D\Delta c = 0 & \text{in } \Omega_e(t) \\
 c(\underline{x}, 0) = \hat{c}(\underline{x}) & \text{in } \Omega_e(0) \\
 \nabla c \cdot \underline{n}_e = 0 & \text{su } \Gamma_e \\
 \int \frac{S_t}{\|\nabla S\|} = k(c - G)_+ & \text{su } \Sigma_1^+ \\
 -D\nabla c \cdot \hat{\underline{u}} + \frac{c S_t}{\|\nabla S\|} = -k(c - G)_+ & \text{su } \Sigma_1^+ \\
 S(\underline{x}, 0) = \hat{S}(\underline{x}) = 0
 \end{array} \right.$$



Problema  
da risolvere

dove  $\hat{S}(\underline{x}) = 0$  rappresenta la superficie di reazione all'istante  $t=0$