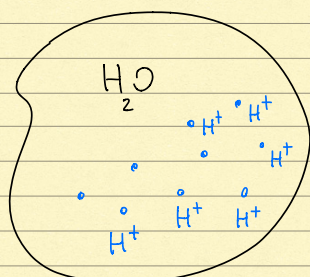
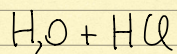


Neutrolizzazione di "soluzioni acide" per mezzo di un solido reagente



HCl acido cloridrico



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

Gli ioni H^+ (caricati positivamente) sono quelli che conferiscono (acidità) alla soluzione

Più ioni H^+ sono presenti in soluzione, più la soluzione è acida.

Per determinare la quantità di ioni 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.

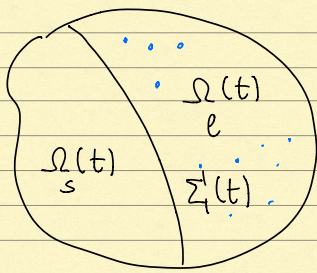
L'acidità di una soluzione può essere stabilita mediante

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

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

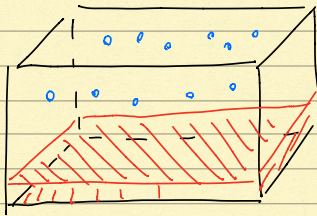
$\text{pH} = 7$ per la neutralità

Supponiamo di far reagire gli ioni H^+ con uno sostanza reagente (ad esempio CaCO_3 carbonato di calcio) per abbassare C (alzare il pH)



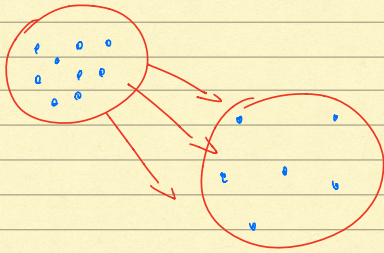
Ω $\Omega_s(t)$ solido reagente (CaCO_3)
 $\Omega_e(t)$ soluzione acida ($\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$)
 $\Sigma^l(t)$ superficie di reazione

Ω_s, Ω_e e Σ^l sono domini e superficie non materiali



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

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



Le moli fluiscono secondo la LEGGE DI FICK

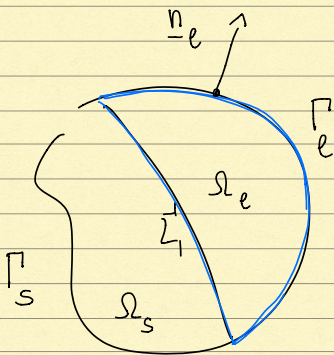
$$\underline{j} = -D \nabla c$$

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

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

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

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



$\partial \Omega$

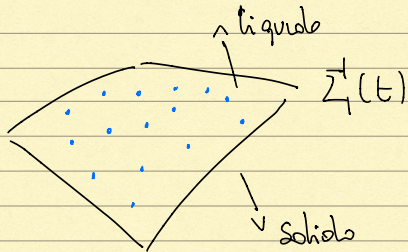
$$\underline{j} = -D \nabla c$$

Γ_e (bordo fisso di Ω_e) è t.c.

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

D coefficienti di Diffusività (costanti)

CONDIZIONI su $\Sigma_1^+(t)$



$$v = -k(c-g)_+^m$$

Devo scrivere una relazione che esprime la velocità di neutralizzazione delle moli H^+ su Σ_1^+

v rappresenta il numero di moli per unità di superficie e per unità di tempo neutralizzate su Σ_1^+

$$(c-g)_+ = \max\{(c-g); 0\}$$

m ordine della reazione ($m=1$)

la velocità di neutralizzazione su Σ_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^+)

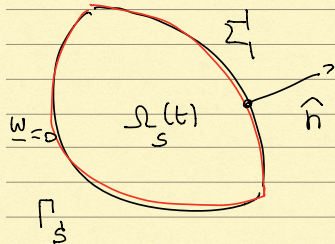
massa mole di $\Omega_s(t)$

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

s è la densità mole

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

Uso teo di Reynolds



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

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

Γ_s $\underline{w} = 0$ Σ_1
 \downarrow
 \bar{e} lo 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 Ω_s

Se Σ_1 è dato in forma Cartesiana $S(\underline{x}, t) = 0$

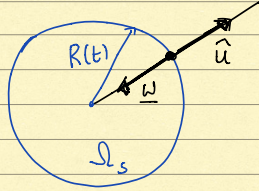
$$\frac{d}{dt} S(\underline{x}, t) = S_t + \nabla S \cdot \underline{w} = 0 \quad \hat{n} = \pm \frac{\nabla S}{\|\nabla S\|}$$

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

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



Ω_s è una sfera che viene consumata



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

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

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

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

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

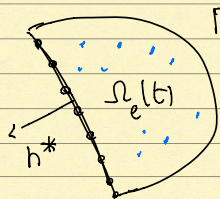
devo prendere il segno -

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

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

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

2^o condizione di frontiera (Bilancio di massa su Ω_e)



$$\Gamma_e \quad \underline{w} = 0 \quad \frac{d}{dt} \left[\int_{\Omega_e(t)} \rho(x,t) \, dx \right] = - \int_{\Sigma_1} k(c-g)_+ \, d\sigma$$

Teo Reynolds

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

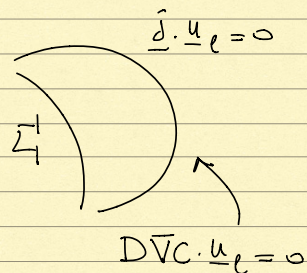
↳ teo divergenca

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

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

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

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



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

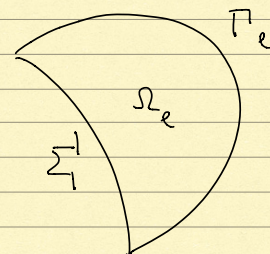
$$\underline{w} \cdot \hat{n} = - \frac{S_t}{\|\nabla s\|} \Rightarrow \text{puntualmente}$$

2^a condicione

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

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 $t=0$