Réaction à solide consommable (CCPINP – 2022 – PC – Modélisation)

Q1). • Un même volume V de solide non poreux est plus lourd que cela d'un solide poreux d'où $\rho_s > \rho_{app}$ car $\rho_{air} \ll \rho_{solide}$ (ici on parle de vide)

$$\frac{m(\text{non poreux})}{V} > \frac{m(\text{poreux})}{V} \Rightarrow \boxed{\rho_s > \rho_{app}}$$

• On considère les pores comme remplies de vide ainsi :

$$\begin{cases} m = \rho_s (V - V_{pore}) \\ m = \rho_{app} V \end{cases}$$

On pose la porosité $\mathcal{E} = \dfrac{V_{pore}}{V} \Rightarrow \begin{cases} m = \rho_s V (1 - \mathcal{E}) \\ m = \rho_{app} V \end{cases}$

$$\text{d'où } \rho_{app} = \rho_s (1 - \mathcal{E}) \Leftrightarrow \boxed{\mathcal{E} = \frac{\rho_s - \rho_{app}}{\rho_s}}$$

Ainsi $\boxed{0 \leq \mathcal{E} \leq 1}$ et dans notre cas $\boxed{\mathcal{E} = 0,5000}$

Q2). • Si on suppose $\begin{cases} L \gg 2e \\ \ell \gg 2e \end{cases}$ alors <u>on néglige les effets de bord</u>.

• Sur le schéma, on remarque que la situation est symétrique par rapport à $x = e$
$\Rightarrow$ on étudiera la situation $x \in [0, e]$ et <u>par symétrie</u> on obtiendra les résultats de $[e, 2e]$

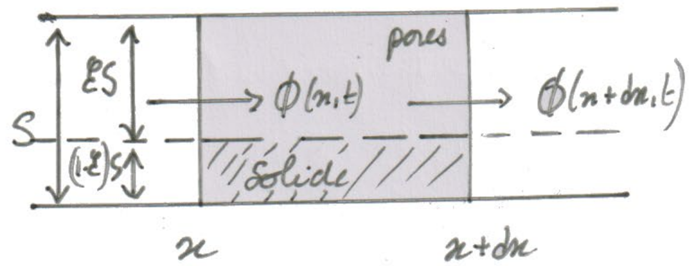
Q3) • Loi de Fick : $\vec{j_N} = -D\,\overrightarrow{\text{grad}}\, n$ est une loi phénoménologique qui traduit le fait que le flux de particules est dirigé vers les concentrations décroissantes.

• Unités : • $[n] = m^{-3} \Rightarrow [\|\overrightarrow{\text{grad}}\, n\|] = m^{-4}$

• $[j_N] = s^{-1}m^{-2}$ car $\dfrac{\delta N}{\delta t} = \iint \vec{j_N}\cdot\vec{dS}$

• Par conséquent $[D] = \dfrac{[j_N]}{[\|\overrightarrow{\text{grad}}\, n\|]} = m^2 s^{-1}$

Q4)



Q5) Bilan de matière sur $d\tau = S'dx = \varepsilon S\, dx$

$$dN = \delta N_e + \delta N_c$$

Ici il n'y a pas de créations : $\delta N_c = 0$

d'où : $[n(t+dt) - n(t)]\,\underbrace{d\tau}_{S'dx} = [j_N(x) - j_N(x+dx)]\, S'\, dt$

$$\Rightarrow \frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial j_N}{\partial x}$$

or $j_N = -D \dfrac{\partial n}{\partial x}$ d'où $\dfrac{\partial n}{\partial t} = +D\dfrac{\partial^2 n}{\partial x^2}$

Posons $D_e = D\varepsilon$ d'où $\varepsilon \dfrac{\partial n}{\partial t} = D_e \cdot \dfrac{\partial^2 n}{\partial x^2}$

Q6) • Soit $D_e \frac{\partial C}{\partial x} = k_c C_f$

or $\begin{cases} [k_c] = m s^{-1} \\ [C_f] = mol.m^{-3} \\ [\partial C/\partial x] = mol.m^{-4} \\ [D_e] = [\varepsilon D] = m^2 s^{-1} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \left[D_e \frac{\partial C}{\partial x}\right] = mol\, m^{-2}. s^{-1} \\ [k_c C_f] = mol\, m^{-2} s^{-1} \end{cases}$

<u>Les relations proposées sont bien homogènes</u>

• Loi de Newton $\vec{j}_{th} = h(T_s - T_f)\vec{n}$

donc ici on peut écrire $\vec{j}_N = k_D (C_s - C_e)\vec{n}$

<u>Ainsi en $x=0$</u> : $\Phi_N(x=0^-) = \Phi_N(x=0^+)$

$\Leftrightarrow j_N(x=0^-)S' = j_N(x=0^+)S$

$\Leftrightarrow \left|-D_e \frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=0^-}\right| S = |k_D(C_s - C_e)| S$

or $\frac{\partial C}{\partial x} < 0$ et $C_e > C_s$ d'où $\boxed{D_e \frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=0} = k_D(C_s - C_e)}$

Et au niveau du front de la réaction en $x = x_f$.

$$\left|-D_e \frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=x_f^-}\right| = \left|k_c\left(\underbrace{C_f(x_f)}_{=C_f} - \underbrace{C_{sol}(x_f)}_{=0}\right)\right|$$

or $\frac{\partial C}{\partial x} < 0 \Rightarrow \boxed{D_e \frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=x_f} = -k_c C_f}$

Q7) • En régime stationnaire : $\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0}$

or $F_A = \phi_N(x=0)$

$$\Rightarrow \boxed{F_A = -D_e \frac{\partial C}{\partial x} \cdot S}$$

• En régime stationnaire on a $\operatorname{div} \vec{j_N} = 0 \overset{G.O}{\Rightarrow} \oiint \vec{j_N} \cdot \vec{dS} = 0$

$\Rightarrow \phi_{entrant} = \phi_{sortant}$.

Donc $\boxed{F_A = cste}$ indépendante de x

Q8) Soit $F_A = -D_e \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \cdot S$ et $\frac{\partial C}{\partial x} = cste = K$.

$$\Rightarrow C(x) = Kx + B$$

or $\begin{cases} C(0) = C_S = B \\ C(x) = Kx + B \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} B = C_S \\ K = \frac{C(x) - C(0)}{x} \end{cases}$

Donc $F_A = -D_e S \cdot \frac{C(x) - C(0)}{x}$

$$\Rightarrow \boxed{F_A = D_e S \cdot \frac{C_S - C_x}{x}}$$

Q9) En électricité : $R = \frac{\Delta V}{I}$, ici $R = \frac{\Delta C}{F_A}$

Donc : $C_e - C_S = F_A R_{te}$, $C_S - C_x = R_{ti} F_A$, $C_x - 0 = R_{rc} F_A$.

$$\Leftrightarrow \boxed{F_A = \frac{C_e - C_S}{R_{te}} = \frac{C_S - C_x}{R_{ti}} = \frac{C_x}{R_{rc}}}$$

• Si on somme les 3 relations on obtient : $C_e - 0 = (R_{te} + R_{ti} + R_{rc})\, F_A$

$$\Leftrightarrow F_A = \frac{C_e}{R_{eq}} \text{ où } R_{eq} = R_{te} + R_{ti} + R_{rc}$$

• Par analogie avec le thermique : $R_{th} = \dfrac{e}{\lambda S}$ ou $\dfrac{1}{hS}$

$$\Rightarrow \begin{cases} R_{te} = \dfrac{1}{k_D S}, \quad R_{rc} = \dfrac{1}{k_c S} \\ \text{et} \\ R_{ti} = \dfrac{x}{D_e S} \end{cases}$$

d'où $\boxed{F_A = \dfrac{C_e}{R_{eq}} \text{ où } R_{éq} = \dfrac{1}{S}\left(\dfrac{1}{k_D} + \dfrac{1}{k_c} + \dfrac{x}{D_e}\right)}$

Q10) • Soit la réaction : $A + rB \rightarrow$ produits

d'où $\dfrac{dN_A}{dt} = \dfrac{1}{r}\dfrac{dN_B}{dt}$ on suppose $r > 1$ dans l'écriture

or N_A est consommé donc

$$\boxed{F_A = -\underbrace{\frac{dN_A}{dt}}_{<0} = -\underbrace{\frac{1}{r}}_{<0}\frac{dN_B}{dt}}$$

• N_B diminue au cours du temps

Q11) Considérons la masse comprise entre les abscisses x et e ainsi :

$$\begin{cases} m_B = M_B . N_B \quad \leftarrow \text{qté de matière} \\ m_B = \rho_B . S(e-x) \end{cases} \Rightarrow \boxed{N_B = \frac{\rho_B (e-x) S}{M_B}}$$

Ainsi $\underbrace{\dfrac{dN_B}{dt}}_{-rF_A} = \dfrac{\rho_B S}{M_B}\left(-\dfrac{dx}{dt}\right) \Rightarrow F_A = Q\dfrac{dx}{dt}$ où $\boxed{Q = \dfrac{\rho_s S}{M_B r}}$

Q12) Soit $dt = K\left(\frac{1}{k_D} + \frac{x}{D_e} + \frac{1}{k_c}\right) dx$ où $K = \frac{\rho_B}{\nu C_e M_B}$

d'où $\int_0^{t_f} dt = K \int_0^{x_f} \left(\frac{1}{k_D} + \frac{x}{D_e} + \frac{1}{k_c}\right) dx$

$\Rightarrow t_f = K\left(\frac{x_f}{k_D} + \frac{x_f^2}{2D_e} + \frac{x_f}{k}\right) = \underbrace{\frac{Ke}{k_D}}_{t_{oe}}\left(\frac{x_f}{e}\right) + \underbrace{\frac{Ke^2}{2D_e}}_{t_{oi}}\left(\frac{x_f}{e}\right)^2 + \underbrace{\frac{Ke}{k_c}}_{t_{oc}}\left(\frac{x_f}{e}\right)$

D'où $\boxed{t_f = t_{oe}\left(\frac{x_f}{e}\right) + t_{oi}\left(\frac{x_f}{e}\right)^2 + t_{oc}\left(\frac{x_f}{e}\right)}$

Q13) D'après la définition : $\boxed{X_B = \frac{N_{B0} - N_B}{N_{B0}}}$

Q14) $N_B(x)$ quantité de matière comprise entre x et e d'où :

$N_{B0} \longrightarrow e$

$N_B \longrightarrow e - x_f$ donc $\frac{N_{B0}}{e} = \frac{N_B}{e - x_f}$

$\Rightarrow X_B = \frac{1 - (e - x_f)/e}{1} = \frac{e - e + x_f}{e}$

d'où $X_B = \frac{N_{B0} - N_B}{N_{B0}} = \frac{x_f}{e}$ donc $\boxed{t_f = t_{oe} X_B + t_{oi} X_B^2 + t_{oc} X_B}$

Q15) Quand tout est consommé : $X_B = 1 \Rightarrow \boxed{t_0 = t_{oe} + t_{oi} + t_{oc}}$

Q16) Si on passe de e à $2e$ alors $t'_{oe}(2e) = 2t_{oe}$, $t'_{oi}(2e) = 4t_{oi}$, $t'_{oc}(2e) = 2t_{oc}$

d'où $t'_0 = 2t_{oe} + 4t_{oi} + 2t_{oc} = 2 \times 60 + 4 \times 300 + 2 \times 120$

$= \underline{1560\,s}$

Donc $\frac{t'_0}{t_0} = \frac{1560}{480} = \frac{13}{4} = \underline{3{,}25}$

Q17) Il faut que $\begin{cases} t_{oi} \gg t_{oe} \\ t_{oi} \gg t_{oc} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} Ke^2/2D_e \gg Ke/k_D \\ Ke^2/(2D_e) \gg Ke/k_c \end{cases} \Leftrightarrow \boxed{\begin{cases} k_D \gg \frac{2D_e}{e} \\ k_c \gg \frac{2D_e}{e} \end{cases}}$

Q18) Soit $P_A = x_{O_2} P_{tot}$

$= 0,21 \times 2,5$ d'où $\underline{P_A = 0,525 \text{ bar}}$

Or $P_A = \dfrac{nRT}{V} \Leftrightarrow P_A = C_e . RT \Leftrightarrow C_e = \dfrac{P_A}{RT}$

D'où $\boxed{C_e = \dfrac{x_{O_2} . P_{tot}}{RT}} = \underline{5,38 \text{ mol.m}^{-3}}$

Q19) Soit $K = \dfrac{e_B}{C_e . M_B} = \dfrac{4130}{5,38 \times 97,5.10^{-3}} = 7,87.10^3$

donc $\begin{cases} t_{0e} = Ke/k_D = 7,87.10^{-2} s \\ t_{0C} = Ke/k_C = 7,87.10^{-2} s \\ t_{0i} = \dfrac{Ke^2}{2D_e} = 3,15.10^3 s \end{cases}$ $\Rightarrow \underline{\underline{t_0 = 3,15.10^3 s}}$

Q20) def Cgaz (x,P,T) :
C = x*P / (8,314 x T) # T en K, P en Pa, x<1.
return C

Q21) On veut 30 intervalles donc 31 points 

$\Rightarrow$ i varie de 0 à 30 d'où $\underline{N = 30}$

Code:

```
Dx = e/N
vect_x = [i*Dx for i in range (N+1)]
```

Q22) Formule de Taylor : $\underline{\underline{C(x,t+\Delta t) \overset{D.L}{=} C(x,t) + \Delta t . \dfrac{\partial C}{\partial t}\Big|_{x,t}}}$

Q23) Par conséquent

$$\left.\frac{\partial C}{\partial t}\right|_{x_i,t_k} = \frac{C(x_i,t_{k+1}) - C(x_i,t_k)}{t_{k+1}-t_k} \quad \text{si } (t_{k+1}-t_k) \to 0$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\left.\frac{\partial C}{\partial t}\right|_{x_i,t_k} = \frac{C_{i,k+1} - C_{i,k}}{\Delta t}}$$

Q24) Vu la présence de $(\Delta x)^2$ on a fait des DL d'ordre 2.

Q25) Soit : $\varepsilon \dfrac{\partial C}{\partial t} = D_e \dfrac{\partial^2 C}{\partial x^2}$

$$\Rightarrow \frac{\varepsilon}{\Delta t}\left(C_{i,k+1} - C_{i,k}\right) = D_e \cdot \frac{C_{i+1,k} - 2C_{i,k} + C_{i-1,k}}{(\Delta x)^2}$$

d'où $C_{i,k+1} = C_{i,k} + \dfrac{D_e \cdot \Delta t}{\varepsilon (\Delta x)^2}\left[C_{i+1,k} - 2C_{i,k} + C_{i-1,k}\right]$

On pose $\boxed{r = \dfrac{D_e \cdot \Delta t}{\varepsilon (\Delta x)^2}}$ d'où $\boxed{C_{i,k+1} = C_{i,k} + r\left[C_{i+1,k} - 2C_{i,k} + C_{i-1,k}\right]}$

Q26) $\dfrac{D_e \Delta t}{\varepsilon (\Delta x)^2} < \dfrac{1}{2} \Leftrightarrow \Delta t < \dfrac{\varepsilon (\Delta x)^2}{2 D_e}$

$$\Leftrightarrow \Delta t < \frac{0{,}5 \times (3{,}33.10^{-5})^2}{2 \times 1{,}25.10^{-6}}$$

$$\Rightarrow \boxed{0 < \Delta t < 2{,}2.10^{-4}\,\text{s}}$$

Donc $\Delta t = 10^{-4}$ s est une valeur convenable.

Q27) Par conséquent $N_{iter} = \dfrac{3{,}15.10^3}{10^{-4}} \Rightarrow \boxed{N_{iter} = 3{,}15.10^7 \text{ points}}$

Q28) D'après (3) : $D_e \left.\dfrac{\partial C}{\partial x}\right|_{x=0} = k_D (C_s - C_e)$

$$\Leftrightarrow D_e . \frac{C_{1,k} - C_{0,k}}{\Delta x} = k_D (C_{0,k} - C_e)$$

$$\Leftrightarrow C_{0,k}\left(k_D + \frac{D_e}{\Delta x}\right) = k_D C_e + \frac{D_e}{\Delta x} . C_{1k}.$$

$$\Leftrightarrow C_{0,k} = \frac{1}{1 + \frac{D_e}{\Delta x k_D}} C_e + \frac{D_e/\Delta x k_D}{1 + \frac{D_e}{\Delta x k_D}} C_{1k}$$

On pose $s = \dfrac{D_e}{k_D \Delta x}$ d'où $\boxed{C_{0,k} = \dfrac{C_e + s\, C_{1,k}}{1+s}}$

D'après (4) : $D_e \left.\dfrac{\partial C}{\partial x}\right|_{x_g} = - k_c C_g$

$$\Rightarrow D_e \frac{C_{igr,k} - C_{igr,k-1}}{\Delta x} = - k_c C_{igr,k}.$$

$$\Rightarrow C_{igr,k} \left(\frac{D_e}{\Delta x} + k_c\right) = \frac{D_e}{\Delta x} C_{igr,k-1}$$

donc $\boxed{C_{igr,k} = \dfrac{u}{1+u} C_{igr,k-1} \quad \text{où } u = \dfrac{D_e}{k_c \Delta x}}$

Q29) J'indique les parties manquantes du code proposé :

ligne 3 : `Itmax = 1.35E7` # Q26

ligne 4 : `compteur = 0` # on garde la variable de l'énoncé

ligne 7 : `while compteur < Itmax`

ligne 17 : `compteur = compteur + 1`

Q30) On complète le code 2 :

ligne 7 : vect_C[0] = (Ce + s + vect_C[1]) / (1+s)

ligne 10 : for in range(1, ifr) # Pour i de 1 à ifr_1.

ligne 11 : vect_C[i] = r * vect_Cprec[i-1] + (1-2*r) * vect_Cprec[i] + r * vect_Cprec[i+1]

ligne 14 : vect_C[ifr] = u(1+u) * vect_C[ifr-1]

ligne 17 : vect_Cprec = vect_C[i]
ou vect_Cprev = copy(vect_C)

vect_Cprev permet de sauvegarder les valeurs de C à l'instant k avant de les reutiliser par vect_C pour le calcul à l'instant k+1.

Q31) L'équation (14) donne : $R_{k+1} = R_k = -\frac{D_e}{V_{mol B}} \frac{C_{ifr,k+1} - C_{ifr-1,k+1}}{(\Delta x / \Delta t)}$

d'où en python :

R = R - De / VmolB × (Dt / Dx) × vect_C[ifr] - vect_C[ifr-1])

ou R[k+1] = R[k] si on cherche à tout stocker.

Q32) On a besoin de ifr et de vect C[ifr].
Si le code est propre on peut en ligne 14 (voir ligne 12)

Q33) . Il y a 31 points et $N_{iter}/10^5 = 135$ → dim(mat_C) = 135 × 31

. D'où vect_t et vect_R ont une taille de 135

Q34) <u>On complète le code :</u>

<u>ligne 3</u> mat_C = np.zeros((315, 31))

<u>ligne 4 :</u> vect_t = np.zeros(315)

<u>ligne 14 :</u> if j × 100000 == compteur :

<u>ligne 15 :</u> mat_C[j, :] = vect_C

<u>ligne 16 :</u> vect_t[j] = j * 100 000 × Δt

<u>ligne 17 :</u> j = j+1

<u>NB</u> : début de la boucle (j = 0) ??

Q35). Questions fortement liées aux précédentes.

<u>ligne 12</u> : pt.plot(<u>vect_R</u>, mat_C[:, <u>Itmax / 100000</u>]

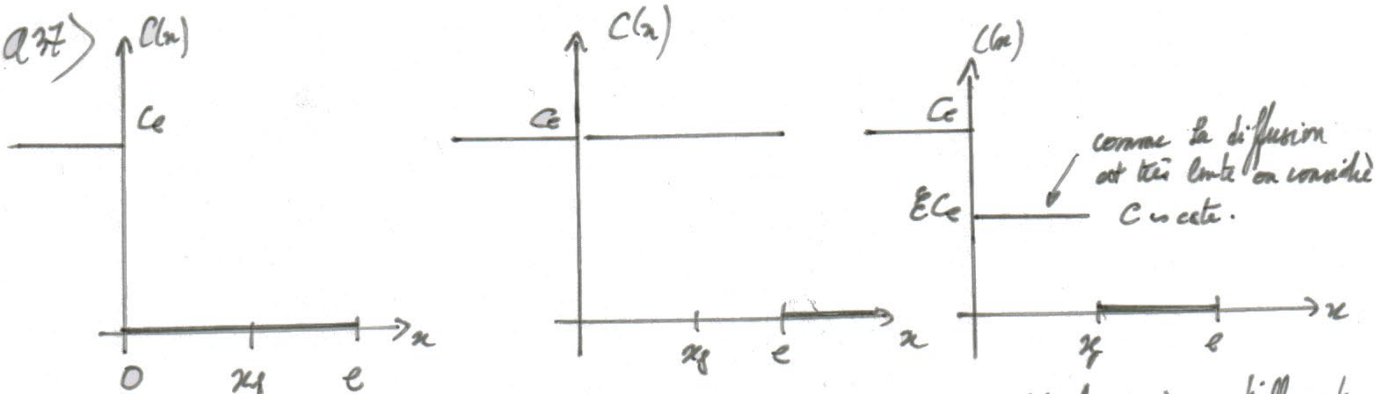
c'est vect_R que l'on veut tracer.

Q36) . D'après l'énoncé $t_{final} = \dfrac{N_{iter,\,énoncé}}{\Delta t} = 3042\,s$

. On avait prévu : $3{,}15.10^3\,s$ ⇒ écart de 3%

⇒ <u>les 2 modèles sont en accord</u>

Q37)



• Particule qui n'a pas réagi

• particule qui a totalement réagi

• particule qui a partiellement réagi.