

CCINP Modélisation de systèmes physiques ou chimiques PC 2022 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Virgile Andreani (ENS Ulm) ; il a été relu par Cyril Ravat (professeur en CPGE) et Julien Dumont (professeur en CPGE).

Ce sujet étudie la dynamique d'une réaction chimique fluide/solide. Un fluide contenant un réactif A réagit avec un solide B pour former un produit P solide également mais poreux, ce qui permet au fluide A d'atteindre des couches plus profondes de B n'ayant pas encore réagi. On modélise ici l'avancée du front de réaction dans le solide afin de déterminer la durée de la réaction.

- La partie I, assez longue et entièrement théorique, aborde la modélisation physique du phénomène sous la forme d'une équation aux dérivées partielles, dans le cas simplifié d'un solide en forme de plaque infinie. Elle conduit à une expression analytique du temps de réaction, établie dans le cadre d'une hypothèse de régime stationnaire pour la phase fluide et au moyen d'une analogie électrique.
- La partie II propose d'implémenter en Python un schéma numérique permettant de résoudre cette équation différentielle partielle. L'implémentation est très guidée et très abordable.
- Une très courte partie III interroge sur les différences numériques entre les deux modèles, théorique et numérique.

La partie théorique est plus longue et plus complexe que la partie de programmation, qui, bien qu'un peu confuse, est faisable dès la première année. Par ailleurs, la plupart des résultats sont donnés, on peut donc avancer dans le sujet même si l'on n'arrive pas à résoudre certaines questions. Cependant, plusieurs formules données dans la partie I sont fausses, et le code à compléter de la partie II est approximatif. L'intérêt de ce sujet est donc limité.

INDICATIONS

Partie I

5 On ne demande pas d'expliciter la constante D_e . Utiliser la loi de Fick

$$J_N(x, t) = -D_e \frac{\partial n}{\partial x}$$

ainsi qu'un bilan de matière sur le volume considéré, en considérant que n est la valeur de la densité de particules dans le volume vide seulement.

6 Exprimer le flux de particules aux frontières de deux manières différentes : avec la loi de Fick et avec la loi des transferts thermiques, en prenant soin de vérifier l'orientation des vecteurs. Attention, les deux formules 3 et 4 de l'énoncé sont fausses : il y a une erreur de signe au membre de droite.

8 En utilisant la nullité de la dérivée seconde de C , commencer par exprimer sa dérivée première en fonction de C_s , C_x et x .

9 Écrire la loi d'Ohm pour les trois résistances afin de faire apparaître une forme similaire à celle de l'équation 6.

17 Il faut également utiliser la grandeur e dans les conditions demandées.

Partie II

18 Commencer par appliquer l'équation d'état des gaz parfaits au dioxygène ainsi qu'au diazote contenus dans l'atmosphère, en faisant intervenir leurs pressions partielles. Écrire également les relations existant entre leurs pressions partielles et leurs quantités de matière. Résoudre enfin ce système de quatre équations à quatre inconnues.

25 Utiliser les résultats des questions 23 et 24 dans l'équation 2.

28 Se souvenir qu'il y a une erreur de signe dans les équations 3 et 4. Les reprendre et développer la dérivée par différences finies, puis résoudre l'équation.

34 On peut ici jeter un coup d'œil au code Python 4 (question 35) pour savoir dans quel sens l'énoncé attend la matrice `mat_C`.

37 Reprendre la question 7 et utiliser le fait que la dérivée spatiale de C est uniforme entre 0 et x_f .

I. MISE EN ÉQUATION DU MODÈLE À CŒUR RÉTRÉCISSANT

1 On peut se représenter un matériau poreux comme une éponge, ρ_s représentant la densité des filaments de l'éponge et ρ_{app} la densité de l'éponge entière.

Puisque le volume sur lequel est mesurée ρ_{app} inclut du vide, cette densité est inférieure à celle des filaments.

La fraction de vide dans le matériau peut aller de 0 (dans le cas où le matériau n'est pas poreux du tout) à 1 (dans le cas limite où le matériau n'est constitué que de vide), on a donc

$$0 \leq \varepsilon < 1$$

Ici,

$$\varepsilon = \frac{\rho_{app}}{\rho_s} = \frac{1\,250 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}{2\,500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} = 0,5$$

2 Les dimensions selon y et z sont très grandes par rapport à celle selon x , ce qui permet de considérer un phénomène **invariant par translation par rapport aux axes y et z** , et ainsi **négliger les effets de bord**. Par ailleurs, **par symétrie du problème et des conditions initiales par rapport au plan d'équation $x = e$** , on peut limiter l'étude à l'intervalle $[0, e]$.

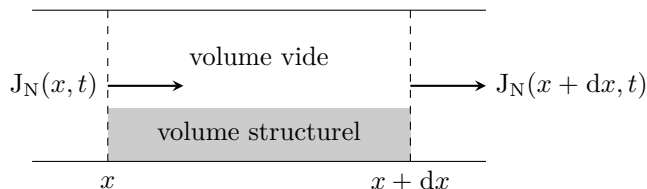
3 La loi de Fick relie le flux volumique de mouvement de particules à la densité locale de celles-ci. **Le flux local de diffusion est colinéaire et proportionnel au gradient de densité**, les particules se déplacent donc de manière à combler le plus efficacement possible leurs différences locales de densité.

Trois grandeurs interviennent dans cette équation :

- la densité volumique de particules $n(x, t)$ s'exprimant en m^{-3} ;
- le flux volumique de particules $J_N(x, t)$ s'exprimant en $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$;
- le coefficient de diffusion D s'exprimant en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

On peut facilement retrouver l'unité de J à l'aide de la deuxième équation donnée, puis les deux autres avec la loi de Fick, en notant que le gradient est une dérivée spatiale.

4 L'énoncé précisant que la diffusion du fluide se faisant dans les pores, on peut compléter le schéma comme suit.



5 Le nombre de particules N se trouvant dans ce volume élémentaire au temps t s'exprime par le produit de la densité volumique de particules et du volume vide, soit

$$N = n(x, t) \varepsilon S dx$$

Par conservation de la matière, l'évolution du nombre de particules dans le volume pendant une durée dt est régie par le nombre de particules qui entrent et qui sortent du volume pendant cette durée. Or, il entre à gauche $J_N(x, t) S dt$ alors qu'il sort à droite $J_N(x + dx, t) S dt$ entre les instants t et $t + dt$. Par conséquent,

$$n(x, t + dt) \varepsilon S dx = n(x, t) \varepsilon S dx + J_N(x, t) S dt - J_N(x + dx, t) S dt$$

En utilisant la constante effective de diffusion D_e pour la loi de Fick, on a

$$J_N(x, t) = -D_e \frac{\partial n}{\partial x}$$

et par suite

$$n(x, t + dt) \varepsilon S dx - n(x, t) \varepsilon S dx = -D_e \frac{\partial n}{\partial x}(x, t) S dt + D_e \frac{\partial n}{\partial x}(x + dx, t) S dt$$

soit

$$\varepsilon \frac{\partial n}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

6 Remplaçons chaque variable par ses dimensions. Pour l'équation 3 comme pour la 4, on a pour le terme de gauche

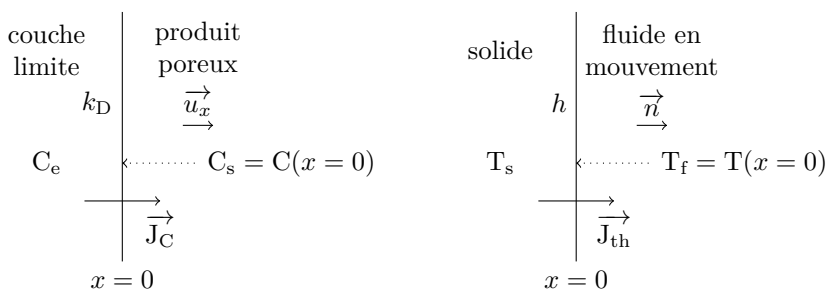
$$\left[D_e \frac{\partial C}{\partial x} \right] = [D_e] \times \frac{[C]}{[x]} = \frac{L^2/T}{L} [C] = \frac{L}{T} [C]$$

ainsi que pour celui de droite

$$[k_D (C_e - C_s)] = [k_C C_f] = [k_C] [C] = \frac{L}{T} [C]$$

Les conditions aux limites 3 et 4 sont bien homogènes.

Les évolutions de la concentration et de la température dans le temps et l'espace obéissent au même phénomène, elles sont par conséquent régies par des équations similaires. La situation thermique analogue correspondrait à un contact thermique en $x = 0$ entre les températures T_s pour $x < 0$ et T_f à la surface du système.



On peut alors assimiler par analogie :

- le vecteur densité de courant thermique \vec{J}_{th} au vecteur densité de flux de particules \vec{J}_C ;
- le coefficient de transfert thermique h à la conductance k_D ;
- les vecteurs orthogonaux aux surfaces \vec{n} et \vec{u}_x (définis sur le schéma) ;
- les températures T_s et T_f respectivement aux concentrations C_s et C_e .