

# Modélisation de systèmes physiques ou chimiques

## Corrigé

**CCP PC 2016**

## II. Modélisation des phénomènes

### II.1. Cas où le solvant ne contient pas le réactif B

Q1.1)  $P_A^* = 1,0 \text{ bar}$  et  $H = 26,0 \text{ bar} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Par analyse dimensionnelle, la loi de Henry s'écrit :  $P_A^* = H \times C_A^*$

$$C_A^* = \frac{P_A^*}{H} = 3,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 38,5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Q1.2)  $k_L$  : conductance de transfert du polluant dans le solvant (en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$a$  : aire interfaciale entre le liquide et le gaz par unité de volume de la phase liquide (en  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ )

$C_A^*$  et  $C_A$  : concentrations du polluant (en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$V_{\text{liq}}$  : volume de la phase liquide (en  $\text{m}^3$ )

$k_L \times a \times (C_A^* - C_A) \times V_{\text{liq}}$  s'exprime en  $\boxed{\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}}$  et est bien homogène à un débit molaire.

Q1.3) A  $t = 0$  :  $C_A = 0$ , il n'y a pas de polluant dans la phase liquide.

La concentration en A augmente au cours du temps et à  $t = +\infty$  :  $C_A = C_A^*$ , le système constitué des deux phases est à l'équilibre quand la concentration en A dans la phase liquide est identique à la concentration en A à l'interface entre les deux phases.

$$C_A \leq C_A^* \quad \text{donc} \quad F_A^* = k_L \times a \times (C_A^* - C_A) \times V_{\text{liq}} \geq 0$$

Q1.4) Bilan de matière dans la phase gazeuse :

– Terme d'entrée : débit molaire  $F_A$  de A entrant dans le réacteur

$$\left( \frac{dn_A}{dt} \right)_{\text{entrée}} = +F_A \geq 0$$

– Terme de sortie : débit molaire  $F_A^*$  de A passant de la phase gazeuse à la phase liquide

$$\left( \frac{dn_A}{dt} \right)_{\text{sortie}} = -F_A^* \leq 0$$

– Conclusion :

$$\left( \frac{dn_A}{dt} \right)_{\text{gaz}} = \left( \frac{dn_A}{dt} \right)_{\text{entrée}} + \left( \frac{dn_A}{dt} \right)_{\text{sortie}} = F_A - F_A^* = 0 \quad (\text{pas d'accumulation de A dans cette phase})$$

$$F_A = F_A^* = k_L \times a \times (C_A^* - C_A) \times V_{\text{liq}}$$

Q1.5) Bilan de matière dans la phase liquide :

– Terme d'entrée : débit molaire  $F_A^*$  de A passant de la phase gazeuse à la phase liquide

$$\left( \frac{dn_A}{dt} \right)_{\text{entrée}} = +F_A^* \geq 0$$

– Pas de terme de sortie ou de réaction chimique donc :

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{liq}} = \left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{entrée}} = F_A^* = k_L \times a \times (C_A^* - C_A) \times V_{\text{liq}}$$

Q1.6) Si le volume de la couche limite est négligeable alors  $n_A = C_A \times V_{\text{liq}}$ .

Si le volume de la phase liquide reste constant au cours du temps alors  $\frac{dn_A}{dt} = V_{\text{liq}} \frac{dC_A}{dt}$ .

Le bilan devient :

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{\text{liq}} = k_L \times a \times (C_A^* - C_A)$$

Q1.7) La résolution de l'équation différentielle précédente avec  $C_A(t=0) = 0$  donne :

$$C_A = C_A^* (1 - \exp(-k_L \times a \times t))$$

Q1.8) Expression de la concentration en A en fonction du temps ? **Je ne vois pas quelle expression est attendue par rapport à la résolution de l'équation différentielle demandée à la question précédente ...**

A  $t = 0$  :  $C_A = 0$  et à  $t = +\infty$  :  $C_A = C_A^*$ . On retrouve le résultat de la question Q1.3.

Q1.9) D'après le résultat de la question Q1.4,  $F_A = k_L \times a \times (C_A^* - C_A) \times V_{\text{liq}}$ .

$$F_A = k_L \times a \times C_A^* \times \exp(-k_L \times a \times t) \times V_{\text{liq}}$$

$k_L \times a \times C_A^* \times V_{\text{liq}}$  est homogène à un débit molaire (cf Q1.2).  $k_L \times a \times t$  est une grandeur sans dimension. La relation est bien homogène.

Q1.10) Pour des temps longs,  $\boxed{F_A = 0}$ .  $C_A$  tend alors  $C_A^*$  (**troisième fois qu'on le demande en 10 questions, après les questions Q1.3 et Q1.8, au cas où on ne soit toujours pas sûr de notre réponse ...**)

## II.2. Cas où le réactif B est présent dans le solvant

Q2.1) A est toujours la seule espèce présente en phase gazeuse, il n'y a pas de réaction dans cette phase. La pression  $P_A$  est toujours maintenue à une valeur constante. Le flux  $F_A^*$  dépend uniquement de la concentration en A dans la phase liquide, pas de celle de B. Le bilan de matière de la phase gazeuse n'est pas modifié, la relation obtenue à la question Q1.4 est toujours vraie.

Q2.2) Une vitesse de réaction chimique a la dimension d'une concentration divisée par un temps. Dans le système S.I., elle s'exprime en  $\boxed{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}$ .

Q2.3) Bilan de matière dans la phase liquide :

– Terme d'entrée : débit molaire  $F_A^*$  de A passant de la phase gazeuse à la phase liquide

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{entrée}} = +F_A^* \geq 0$$

– Terme de disparition de A dû à la réaction chimique :

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{réaction}} = -r_{\text{app}} \times V_{\text{liq}} \leq 0$$

– Conclusion :

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{liq}} = \left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{entrée}} + \left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{réaction}} = F_A^* - r_{\text{app}} \times V_{\text{liq}}$$

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{\text{liq}} = k_L \times a \times (C_A^* - C_A) \times V_{\text{liq}} - a \times C_A^* \times \sqrt{D_A \times k \times C_B} \times V_{\text{liq}}$$

Q2.4) Avec le même raisonnement qu'à la question Q1.6 :

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{\text{liq}} = k_L \times a \times (C_A^* - C_A) - a \times C_A^* \times \sqrt{D_A \times k \times C_B}$$

Q2.5) D'après l'énoncé, la réaction est d'ordre 1 par rapport à A et par rapport à B. Les deux réactifs disparaissent donc à la même vitesse lors de la réaction chimique.

Bilan de matière dans la phase liquide :

- Pas de terme d'entrée : la totalité du réactif B est initialement présent dans le solvant et sa concentration ne fait que diminuer au cours du temps
- Terme de disparition de B dû à la réaction chimique :

$$\left(\frac{dn_B}{dt}\right)_{\text{réaction}} = -r_{\text{app}} \times V_{\text{liq}} \leq 0$$

– Conclusion :

$$\left(\frac{dn_B}{dt}\right)_{\text{liq}} = \left(\frac{dn_B}{dt}\right)_{\text{réaction}} = -r_{\text{app}} \times V_{\text{liq}}$$

$$\left(\frac{dn_B}{dt}\right)_{\text{liq}} = -a \times C_A^* \times \sqrt{D_A \times k \times C_B} \times V_{\text{liq}}$$

Q2.6) Avec le même raisonnement qu'à la question Q1.6 (et Q2.4) :

$$\left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{\text{liq}} = -a \times C_A^* \times \sqrt{D_A \times k \times C_B}$$

Q2.7) **Question cadeau : on réécrit le résultat des questions Q2.4 et Q2.6.**

$$\begin{cases} \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{\text{liq}} = a \times \left(-k_L \times C_A + C_A^* \left(k_L - \sqrt{D_A \times k \times C_B}\right)\right) \\ \left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{\text{liq}} = -a \times C_A^* \times \sqrt{D_A \times k \times C_B} \end{cases}$$

### III. Traitement numérique des données expérimentales

#### III.1. Détermination de la valeur du produit $k_L \times a$

Q3.1.a)

```
1 import numpy as np
2 t_exp = np.loadtxt('data.txt', delimiter=' ', usecols=[0])
3 Fa_exp1 = np.loadtxt('data.txt', delimiter=' ', usecols=[1])
4 Fa_exp2 = np.loadtxt('data.txt', delimiter=' ', usecols=[2])
5 n = len(t_exp)
```

Q3.1.b) Il faut tracer le graphe  $F_A^{\text{exp1}} = f(t^{\text{exp}})$

```
1 import matplotlib.pyplot as plt
2 plt.plot(t_exp, Fa_exp1)
3 plt.xlabel("Temps (en s)")
4 plt.ylabel("Débit molaire de A (en mol/s)")
5 plt.show()
```

Q3.2)

```
1 Ca_interface = 38.5      # en mol.m-3
2 V_liq = 1.0e-3          # en m-3
3 def smc(kla, t_exp, Fa_exp1):
4     somme = 0
5     cste = kla * Ca_interface * V_liq
6     for i in range(len(t_exp)):
7         somme += (Fa_exp1[i] - cste * np.exp(-kla * t_exp[i]))**2
8     return somme
```

Q3.3.a)

```
1 if (f(xm) > f(xn)):
2     (xm, xn) = (xn, xm)
```

Q3.3.b)

```
1 #Introduction du point R:
2 xr = xm + (xm - xn)
3 if (f(xr) < f(xm)):
4     #Cas de l'étirement du segment:
5     xe = xm + 2*(xm-xn)
6     #Evolution du point N:
7     if (f(xr) < f(xe)):
8         xn = xr
9     else:
10        xn = xe
11 else:
12     #Cas de la contraction du segment:
13     xc1 = xn + 0.5 * (xm-xn)
14     #Evolution du point N:
15     if (f(xc1) < f(xm)):
16         xn = xc1
17     else:
18         xn = xm + 0.5 * (xm-xn)
```

Q3.3.c) Je ne sais pas ce qui est exactement demandé aux candidats à cette question. Puisque l'énoncé a interdit d'utiliser des fonctions quand cela n'était pas demandé, est-ce que l'on attend d'eux qu'ils réécrivent les deux codes précédents? Est-ce qu'un code du type de celui ci-dessous serait accepté?

```
1 xm = 1.0
2 xn = 1.0e-5
3 compteur = 0
4 while (abs((xm-xn)/xm) > 1.0e-4 and compteur < 1000):
5     #[bloc d'instructions de la question Q3.3.a]
6     #[bloc d'instructions de la question Q3.3.b]
7     compteur += 1
```

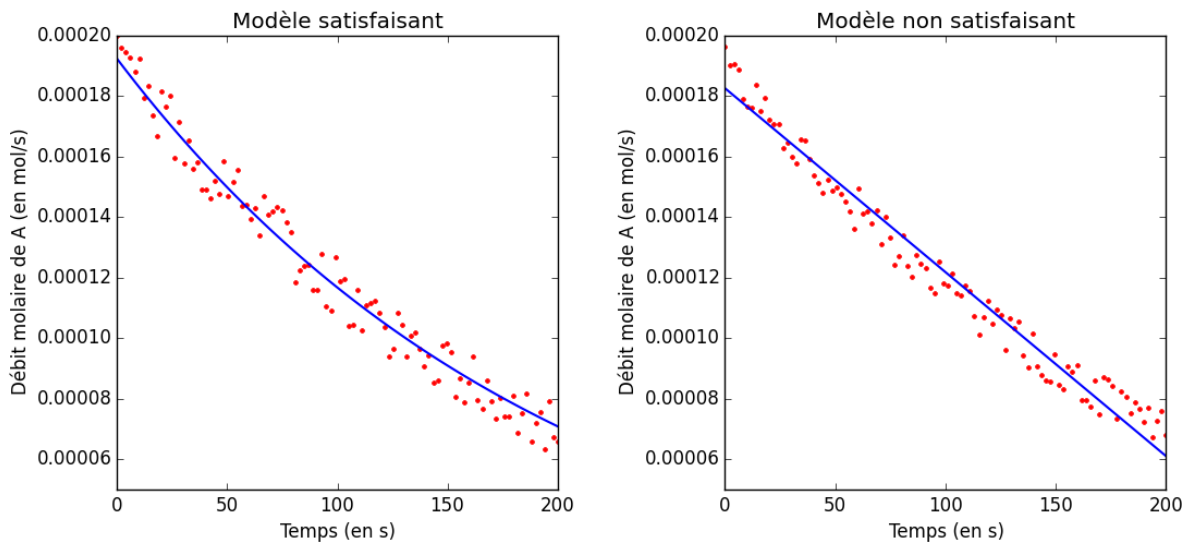
Q3.4)

```
1 Fa_th1 = []
2 kla_opt = 5.0e-3
3 for i in range(n):
4     Fa_th1.append(kla_opt*Ca_interface*V_liq*np.exp(-kla_opt*t_exp[i]))
```

Q3.5)

```
1 plt.plot(t_exp, Fa_exp1)
2 plt.plot(t_exp, Fa_th1)
3 plt.xlabel("Temps (en s)")
4 plt.ylabel("Débit molaire de A (en mol/s)")
5 plt.show()
```

Ce tracé permet de valider ou non le modèle. Le modèle peut être validé si les points expérimentaux sont répartis aléatoirement de part et d'autre de la courbe théorique. Par exemple, les deux modèles ci-dessous (exponentiel à gauche et linéaire à droite) ont le même écart quadratique avec les points expérimentaux :



Q3.6)

```
1 Z_X = []
2 for xi in X:
3     Z_X.append(z(xi))
4
5 for i in range(len(Z_X)-1):
6     i_min = i
7     for j in range(i+1, len(Z_X)):
8         if (Z_X[j] < Z_X[i_min]):
9             i_min = j
10    (Z_X[i_min], Z_X[i]) = (Z_X[i], Z_X[i_min])
11    (X[i_min], X[i]) = (X[i], X[i_min])
```

### III.2. Détermination des valeurs de $a$ et $k_L$

Q3.7)

```
1 Dak = 1.83e-9*0.1    #Produit Da*k
2
3 def G(t, CA, CB, A, kla):
4     return -kla*CA + Ca_interface*(kla-A*np.sqrt(Dak*CB))
5
6 def H(t, CA, CB, A):
7     return -Ca_interface * A * np.sqrt(Dak*CB)
```

Q3.8.a) **Question mal posée :** Je ne comprends pas l'intérêt de ne pas faire commencer les indices  $i$  et  $j$  à la même valeur. De plus, si le premier et le dernier élément du vecteur  $t^{exp}$  sont respectivement  $t_0$  et  $t_f$ , les expressions de  $t_i^{exp}$  et  $t_j$  devraient être :

$$t_i^{exp} = t_0 + \Delta t^{exp} \times i \quad \text{et} \quad t_j = t_0 + \Delta t \times j \quad (\text{si } i \text{ et } j \text{ commencent à } 0)$$

```
1 Dt = Dt_exp/100
2 m = int((tf-t0)/Dt)
```

Q3.8.b) 
$$C_A(t + \Delta t) = C_A(t) + \Delta t \times \left. \frac{dC_A}{dt} \right|_t + o(\Delta t)$$

La méthode d'Euler devrait pouvoir être appliquée à partir de cette question, sans avoir besoin des questions Q3.8.c et Q3.8.d

Q3.8.c) 
$$\left. \frac{dC_A}{dt} \right|_t = \frac{C_A(t + \Delta t) - C_A(t)}{\Delta t} + o(1) \quad \left. \frac{dC_B}{dt} \right|_t = \frac{C_B(t + \Delta t) - C_B(t)}{\Delta t} + o(1)$$

Q3.8.d) 
$$\left. \frac{dC_A}{dt} \right|_{t_j} = \frac{C_{A,j+1} - C_{A,j}}{\Delta t} \quad \left. \frac{dC_B}{dt} \right|_{t_j} = \frac{C_{B,j+1} - C_{B,j}}{\Delta t}$$

Q3.8.e) 
$$\begin{cases} C_{A,j+1} = C_{A,j} + \Delta t \times g(t_j, C_{A,j}, C_{B,j}, a, (k_L \times a)) \\ C_{B,j+1} = C_{B,j} + \Delta t \times h(t_j, C_{A,j}, C_{B,j}, a) \end{cases}$$

Q3.8.f)

```
1 def Euler(G,H,t0,tf,CA0,CB0,Dt,m,a,kla):
2     t = [t0]
3     CA = [CA0]
4     CB = [CB0]
5     for j in range(m):
6         CA.append(CA[j] + Dt*G(t[j],CA[j],CB[j],a,kla))
7         CB.append(CB[j] + Dt*H(t[j],CA[j],CB[j],a))
8         t.append(t[j]+Dt)
9     return (np.array(t),np.array(CA))
```

Q3.9) Même problème d'indice qu'à la question Q3.8.a.

```
1 CA_th2 = Euler(G,H,t0,tf,0.0,1000.0,Dt,m,a,kla)[1]
2 Fa_th2 = []
3 for i in range(0,len(CA_th2),100):
4     Fa_th2.append(kla * (CA_interface - CA_th2[i]) * V_liq)
```

Q3.10) Question identique à la question Q3.2.

```
1 def smc2(a,t_exp,Fa_exp2):
2     #[bloc d'instructions de la question Q3.9]
3     somme = 0
4     for i in range(len(Fa_exp2)):
5         somme += (Fa_exp2[i] - Fa_th2[i])**2
6     return somme
```

Q3.11)

```
1 kla_opt = 5.0e-3
2 a_opt = 10.0
3 print("a_opt =", a_opt, "m2.m-3")
4 print("kL =", kla_opt/a_opt, "m.s-1")
```

### III.3. Utilisation du modèle pour réaliser des simulations

Q3.12) Plus la concentration  $C_B$  dans la phase liquide est élevée et plus la vitesse de la réaction chimique qui transforme A en un autre produit est rapide. Si A disparaît plus rapidement par la réaction chimique alors  $F_A^*$  sera plus important (car il est proportionnel à  $(C_A^* - C_A)$ ) donc  $F_A$  devrait être plus grand.

Q3.13) Cf question précédente, la réaction chimique accélère le transfert de A de la phase gazeuse vers la phase liquide.

Q3.14)

```
1 CB0 = float(input("Entrez CB0 : "))
2 CA_th2 = Euler(G,H,0,1000,0.0,CB0,Dt,m,a_opt,kla_opt)[1]
3 Fa_th2 = []
4 for i in range(0,len(CA_th2),100):
5     Fa_th2.append(kla_opt * (CA_interface - CA_th2[i]) * V_liq)
```

Q3.15)

```
1 na = 0
2 for i in range(len(t_exp)-1):
3     na += (t_exp[i+1] - t_exp[i]) * (Fa_th2[i+1] + Fa_th2[i])/2
```