Concours e3a-Polytech, France

Session 2025, filière PC

Modélisation de systèmes physiques ou chimiques

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Partie I : acidification du milieu
- Partie II : propagation du front de carbonatation
- Partie III : oxydation des armatures

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/e3a/pc/2025/modelisation

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

ÉPREUVE MUTUALISÉE AVEC E3A-POLYTECH

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE PC

MODÉLISATION DE SYSTÈMES PHYSIQUES OU CHIMIQUES

Durée : 4 heures

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

RAPPEL DES CONSIGNES

- *Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, bleu clair ou turquoise, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.*
- *Ne pas utiliser de correcteur.*
- *Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.*

Les calculatrices sont interdites.

Le sujet est composé de trois parties indépendantes et de deux annexes.

Sujet : page 2 à page 13

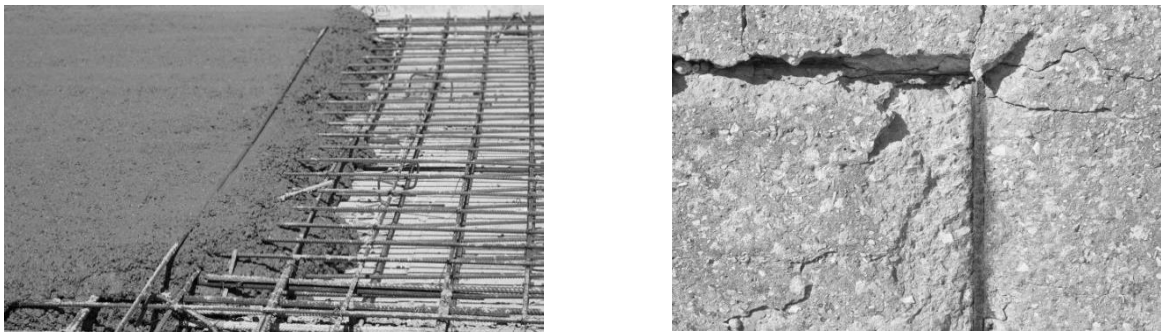
Annexes : page 14 à page 16

Impact de la carbonatation d'un béton sur son intégrité structurelle

Source : M. Thiery, *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires : prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, 2005*

Introduction - Contextualisation de l'étude

L'ancrage d'un bâtiment dans le sol est fondamental afin d'assurer son intégrité structurelle (**figure 1a**). Cette fonction est assurée à la fois par les fondations et les murs de soubassement qui garantissent la stabilité du bâtiment et par la dalle qui relie les fondations entre elles et sert ensuite de base rigide permettant de soutenir les murs. Une structure métallique, appelée treillis, intégrée à la dalle permet une amélioration de ses performances mécaniques en compression et d'en assurer la cohésion.



a. b.

Figure 1 - Exemple de dalle d'une terrasse (a) et exemple d'un béton carbonaté (b)

Il existe de nombreux modes de défaillance d'une dalle de béton tels que la fissuration liée à une déformation excessive et la granulation du substrat de la dalle induit par un non-respect des proportions de sable, gravier et ciment.

Dans ce sujet, nous nous intéresserons à l'une des dégradations les plus courantes : la carbonatation du béton. Le dioxyde de carbone présent dans l'air se dissout dans le béton. Ce phénomène induit une oxydation de l'armature métallique dont le volume varie. Il en résulte alors un écaillage du béton mettant à nu la structure métallique. Des observations similaires à la **figure 1b** sont caractéristiques de cette dégradation.

Dans le but d'étudier ce phénomène, le sujet sera divisé en trois parties indépendantes :

- la **partie I** visera à déterminer la valeur du pH à la suite de la dissolution du dioxyde de carbone de l'air dans le béton ;
- la **partie II** abordera la diffusion du CO_2 dans le béton ;
- la **partie III** traitera de l'oxydation de la structure métallique et de son impact sur le risque d'écaillement du béton.

On supposera les bibliothèques `numpy` et `matplotlib` chargées. L'**annexe 1** présente des fonctions usuelles de Python. Les commentaires suffisants à la compréhension du programme devront être apportés et des noms de variables explicites devront être utilisés lorsque ceux-ci ne sont pas imposés.

Partie I - Acidification du milieu

Cette première partie aborde la dissolution du dioxyde de carbone de l'air ambiant dans le béton. Pour ce faire, l'étude sera divisée en deux sous parties. Tout d'abord, la dissolution du CO_2 dans la solution dite interstitielle sera caractérisée afin d'estimer le risque de carbonatation du béton. La réaction de cette solution avec la portlandite, principe actif du ciment, sera ensuite étudiée afin de déterminer la valeur du pH de la solution.

I.1 - Risque de carbonatation à l'air ambiant

Dans la suite de ce sujet, la carbonatation d'une dalle en béton armé de 20 cm d'épaisseur (**figure 2**) sera analysée et décrite. Le béton étant un milieu poreux, de l'eau prend place dans les pores et dans les interstices du béton. Cette eau sera désignée par liquide interstitiel dans la suite du sujet. On supposera que le géotextile sur lequel repose la dalle empêche tout échange d'énergie ou de matière avec le support de la dalle ou du géotextile (**figure 2**).

Dans cette sous-partie, la réaction de la dalle avec l'air ambiant, de température $T_{\text{air}} = 25\ °\text{C}$ et de pression $p_{\text{air}} = 1\ \text{bar}$, est étudiée. La **table 1** rappelle la composition de l'air et indique la fraction molaire de chaque composé. La concentration standard et la pression standard valent respectivement $c^0 = 1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $p^0 = 1\ \text{bar}$.

Composant	CO_2	O_2	N_2	Autres gaz
Fraction molaire en phase gazeuse	0,04 %	21 %	78 %	0,96 %

Table 1 - Composition de l'air

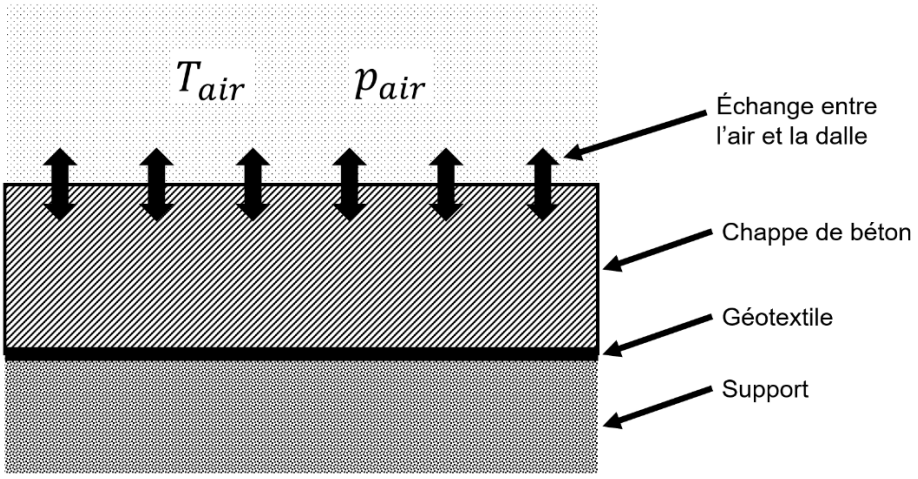


Figure 2 - Schématisation du problème

Q1. Exprimer la pression partielle en dioxyde de carbone p_{CO_2} en fonction de sa fraction molaire dans l'air x_{CO_2} et de la pression atmosphérique p_{air}.

Q2. Donner l'équation de dissolution du $\text{CO}_{2(\text{g})}$ dans l'eau en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$. On note K_d la constante de cette équation. En déduire une relation entre la concentration en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, notée $\left[\text{CO}_{2(\text{aq})}\right]$, la pression partielle p_{CO_2}, K_{d}, p^0 et c^0.

La loi de Henry stipule : « À *température constante et à saturation, la pression partielle dans la phase vapeur d'un soluté volatile est proportionnelle à la concentration molaire de ce corps dans la solution liquide* ».

Q3. **a.** Donner l'équation d'hydratation du dioxyde de carbone dissous $\mathrm{CO_{2(aq)}}$ en acide carbonique $\mathrm{H_2CO_{3(aq)}}$. On note K_{hyd} la constante de cette équation.

b. En déduire une relation entre la concentration en acide carbonique notée $[\mathrm{H_2CO_{3(aq)}}]$, K_{hyd} et $\left[\mathrm{CO_{2(aq)}}\right]$.

c. Exprimer la constante de Henry H telle que $[\mathrm{H_2CO_{3(aq)}}] = Hp_{\mathrm{CO_2}}$ en fonction de K_{hyd}, K_{d}, p^0 et de c^0.

Q4. En déduire l'expression de $[\mathrm{H_2CO_{3(aq)}}]$ en fonction de $x_{\mathrm{CO_2}}$, p_{air} et de H.

Q5. Rappeler les équations des réactions acide-base permettant la formation du $\mathrm{{CO_3}^{2-}_{(aq)}}$ à partir du diacide $\mathrm{H_2CO_{3(aq)}}$ en milieu basique.

Q6. Donner les expressions des constantes d'équilibre K_1 et K_2 associées respectivement à la réaction ayant le $\mathrm{H_2CO_{3(aq)}}$ comme réactif et la réaction ayant le $\mathrm{{CO_3}^{2-}_{(aq)}}$ comme produit.

Q7. Donner le tracé du diagramme de prédominance du diacide $\mathrm{H_2CO_{3(aq)}}$ en fonction du pH. On donne $pK_{\mathrm{a1}} = 6{,}4$ et $pK_{\mathrm{a2}} = 10{,}3$.

Q8. Rappeler l'équation d'autoprotolyse de l'eau et donner l'expression de sa constante d'équilibre K_{E}.

Le ciment est un composé minéral dérivant de la chaux vive obtenu par la calcination du calcaire. L'hydratation de l'oxyde de calcium permet la synthèse du principe actif du ciment : l'hydroxyde de calcium solide, également nommé portlandite et de formule chimique $\mathrm{Ca(OH)_2}$.

Q9. Donner l'équation de réaction de dissolution de la portlandite $\mathrm{Ca(OH)_{2(s)}}$. En déduire l'expression du produit de solubilité de cette réaction, noté K_{p}.

Q10. Les ions calcium ainsi libérés dans la réaction précédente précipitent avec les ions carbonates $\mathrm{{CO_3}^{2-}_{(aq)}}$ pour former du carbonate de calcium $\mathrm{CaCO_{3(s)}}$. Donner l'équation de précipitation du carbonate de calcium $\mathrm{CaCO_{3(s)}}$. Donner l'expression du produit de solubilité du carbonate de calcium $\mathrm{CaCO_{3(s)}}$, noté K_{c}.

Q11. Déduire des **Q6**, **Q9** et **Q10** une expression de la concentration en $\mathrm{H_2CO_{3(aq)}}$ en fonction de K_1, K_2, K_{c} et de K_{p}. On donne $\log K_1 = 7{,}6$, $\log K_2 = 3{,}7$, $\log K_{\mathrm{p}} = -5$ et $\log K_{\mathrm{c}} = -8{,}4$. Donner la valeur de l'application numérique.

Il y aura risque de carbonatation si $x_{CO_2} \ll 0{,}04\ \%$. On donne $H = 4 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot bar^{-1}}$.

Q12. En déduire la valeur de $x_{\mathrm{CO_2}}$. Y a-t-il risque de carbonatation à l'air ambiant ? Pourquoi ?

I.2 - Calcul du pH dans la solution interstitielle

Dans cette sous-partie, le pH de la solution interstitielle sera déterminé. On rappelle la condition d'électroneutralité dans la solution interstitielle :

$$[H_3O^+] + 2[Ca^{2+}] = [HCO_3^-] + 2\left[{CO_3}^{2-}\right] + [OH^-] \qquad (\mathbf{1})$$

Q13. En utilisant les expressions des différentes constantes d'équilibre et l'équation $(\mathbf{1})$, montrer que la concentration en OH^- est régie par l'équation $(\mathbf{2})$.

$$f([OH^-]) = \frac{2K_p}{[OH^-]^2} + \frac{K_E}{[OH^-]} - \frac{2K_c}{K_p}[OH^-]^2 - \frac{K_c}{K_2 K_p}[OH^-] - [OH^-] = 0 \qquad (\mathbf{2})$$

La résolution de cette équation étant difficile analytiquement, il est nécessaire de développer un code Python pour en proposer une solution. Ce code proposera la solution de l'équation $(\mathbf{2})$ par la méthode de Newton, dont l'**annexe 2** rappelle les grandes lignes. On supposera que les différentes constantes ont déjà été définies dans le code principal.

Q14. **a.** Donner en justifiant l'intervalle des valeurs de x considéré usuellement de la fonction f. Proposer une valeur initiale pour l'algorithme de Newton.

b. Proposer alors une instruction définissant la variable `pH_depart`. Proposer une instruction permettant de calculer à partir de `pH_depart`, la variable `OH_depart` qui sera utilisée comme point de départ pour la méthode de Newton.

Q15. **a.** Proposer une fonction `Fonction(x)` renvoyant l'image de x par la fonction f définie par l'équation $(\mathbf{2})$.

b. Déterminer l'expression de f', dérivée de la fonction f.

c. Proposer une fonction `Derive(x)` prenant en argument une variable `x` et renvoyant l'image de x par la fonction dérivée f'.

Q16. Proposer la fonction `Newton(g, dg, Pt, Er)` prenant en arguments une fonction `g`, sa dérivée `dg`, un point de départ `Pt` et une précision `Er`, définie auparavant. Cette fonction renvoie la solution de l'équation $(\mathbf{2})$ par la méthode de Newton.

Q17. Proposer une instruction appelant les fonctions définies aux **Q15** et **Q16** et renvoyant la grandeur `OH_Sol`, solution de l'équation $(\mathbf{2})$.

On trouve OH_Sol = 10**(-1.6).

Q18. Déterminer le pH de la solution interstitielle. En déduire l'espèce prédominante pour le diacide H_2CO_3.

Partie II - Propagation du front de carbonatation

La première partie a permis de montrer l'importance du rôle du dioxyde de carbone dans la carbonatation. Autrement dit, sans CO_2, il ne peut pas y avoir de carbonatation et donc de modification du pH. Toutefois, ce gaz n'est pas naturellement présent dans le béton. La dissolution du CO_2 dans le liquide interstitiel explique la carbonatation à cœur. L'objet de cette partie sera de quantifier la propagation du CO_2 dans le béton afin de vérifier que le béton carbonate aux environs de l'armature métallique du béton.

II.1 - Mise en équation du problème

Une dalle de béton exposée à l'air libre à une extrémité repose sur un géotextile interdisant tout échange de particules ou d'énergie avec le sol. Au vu des dimensions de la dalle, le problème sera supposé comme plan. Ainsi la schématisation de la **figure 3** est adoptée.

Le béton est considéré comme homogène. Les hypothèses suivantes seront retenues :

- la carbonatation n'a pas d'impact sur la densité du béton ni sur sa microstructure ;
- le taux de CO_2 dans l'air ne varie pas au cours du temps ;
- le béton est à l'équilibre hygrométrique avec l'humidité relative ambiante.

Le $CO_{2(g)}$ de l'atmosphère pénètre sous forme gazeuse dans le milieu poreux qu'est le béton, se dissout dans la solution interstitielle des pores de la matrice cimentaire et réagit sur certains composés du béton pour former des carbonates de calcium, comme nous l'avons vu dans la partie précédente. La formation du carbonate de calcium peut ainsi colmater partiellement les pores. On note :

- Φ : la porosité, nombre entre 0 et 1 qui correspond à la fraction volumique non occupée par le matériau ;
- S : le taux de saturation des pores, nombre entre 0 et 1 qui correspond à la fraction volumique des cavités remplies de solution interstitielle.

On admettra que la fraction de $CO_{2(g)}$ est $\Phi(1-S)$.

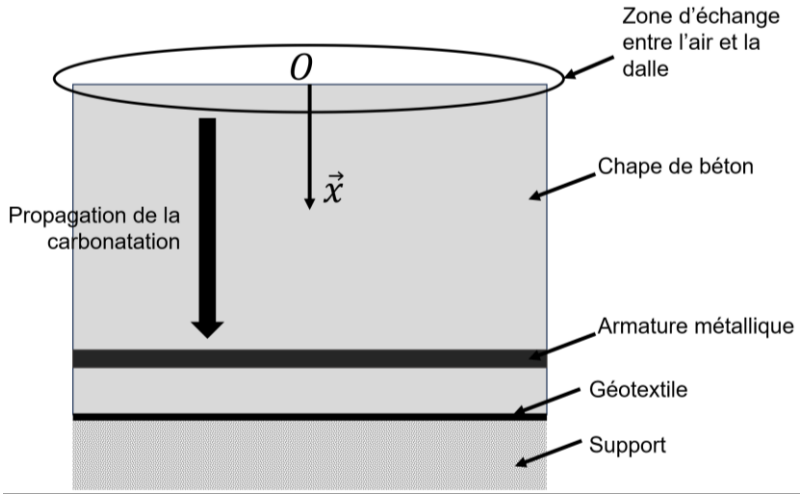


Figure 3 - Schématisation du problème

Q19. En appliquant la première loi de Fick dans le cas unidirectionnel, relier le vecteur densité de flux molaire à travers la zone d'échange du $CO_{2(g)}$, noté $\overrightarrow{J_{CO_2}}$, à la concentration en $CO_{2(g)}$, notée $\left[CO_{2(g)}\right]$, et au coefficient de diffusion, noté D_{CO_2}.

La réaction de carbonatation peut être modélisée par le mécanisme réactionnel simplifié suivant :

$$CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_2CO_{3(aq)} \qquad (\mathbf{3})$$

$$Ca(OH)_{2(s)} + H_2CO_{3(aq)} \rightarrow CaCO_{3(s)} + 2H_2O_{(l)} \qquad (\mathbf{4})$$

La première transformation $(\mathbf{3})$ représente la dissolution et l'hydratation du dioxyde de carbone gazeux dans le liquide interstitiel. On supposera que cette dernière est totale dans la limite de saturation S. La seconde réaction $(\mathbf{4})$, décrivant la réaction de la portlandite avec le liquide interstitiel, est également totale.

On note N_C la concentration en élément carbone. Le bilan de conservation de la matière écrite pour l'élément carbone C donne l'équation suivante :

$$N_C = \Phi(1-S)\left[CO_{2(g)}\right] + \Phi S\left[H_2CO_{3(aq)}\right] + N_{CaCO_{3(s)}} \qquad (\mathbf{5})$$

où $N_{CaCO_{3(s)}}$ représente la concentration en $CaCO_{3(s)}$.

Q20. Interpréter chacun des termes de l'équation $(\mathbf{5})$.

La première réaction (**3**) est supposée d'ordre apparent 1 par rapport au $CO_{2(g)}$ tandis que la seconde réaction (**4**) est d'ordre apparent 1 par rapport au $H_2CO_{3(aq)}$. Les constantes cinétiques apparentes sont notées k_1 et k_2, et vérifient $k_1 \ll k_2$. La concentration initiale en $CO_{2(g)}$ est notée c_0.

Q21. Exprimer la vitesse de formation de CO_2 de la réaction (**3**) en fonction de $\left[CO_{2(g)}\right]$ d'une part et en fonction de $\left[CO_{2(g)}\right]$ et de k_1 d'autre part. Résoudre l'équation ainsi obtenue pour obtenir une expression de $\left[CO_{2(g)}\right]$ en fonction du temps.

Q22. Exprimer la vitesse de formation de H_2CO_3 en fonction de $\left[H_2CO_{3(aq)}\right]$ d'une part, puis en fonction de $\left[H_2CO_{3(aq)}\right]$, $\left[CO_{2(g)}\right]$, k_1 et k_2 d'autre part. Montrer que l'expression de l'équation (**6**) est solution de l'équation de la vitesse de formation.

$$y(t) = \frac{c_0 k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right) \qquad (\mathbf{6})$$

Q23. En déduire que l'on peut écrire $\left[H_2CO_{3(aq)}\right] = \alpha\left[CO_{2(g)}\right]$ après un intervalle de temps à préciser. Donner l'expression de la constante α en fonction de k_1 et de k_2.

Q24. Exprimer la vitesse d'apparition de $CaCO_3$ d'une part uniquement en fonction de N_{CaCO_3} et d'autre part en fonction de $\left[H_2CO_{3(aq)}\right]$ et k_2.

Q25. Comme le coefficient de diffusion du $CO_{2(g)}$ en phase gazeuse est supérieur à celui des espèces en phase liquide, on suppose que l'élément carbone se transporte uniquement dans la phase gazeuse par diffusion.

a. En appliquant l'équation de diffusion dans le cas unidirectionnel, relier $\frac{\partial N_C}{\partial t}$ à D_{CO_2} et $\left[CO_{2(g)}\right]$.

b. À l'aide des **Q23**, **Q24** et **Q25a**, montrer que la relation (**5**) se met sous la forme de l'équation de transport suivante :

$$\Phi(1 - S + \alpha S)\frac{\partial\left[CO_{2(g)}\right]}{\partial t} + k_2\alpha\left[CO_{2(g)}\right] = D_{CO_2}\frac{\partial^2\left[CO_{2(g)}\right]}{\partial x^2} \qquad (\mathbf{7})$$

II.2 - Résolution numérique de l'équation de transport

L'objet de cette sous-partie est de déterminer l'instant à partir duquel la valeur de la concentration devient supérieure au seuil défini à la **Q12** de la sous-partie I.2. À cette fin, la méthode d'Euler sera mise en place pour intégrer l'équation (**7**) afin de déterminer l'évolution de concentration en $CO_{2(g)}$ au cours du temps en intégrant l'équation (**9**) de la **Q32**. Le script Python (**figure 4**) sera ainsi exploité. Ce dernier se compose de plusieurs sections :

- la première section définit les grandeurs fixes du problème ;
- la deuxième section initialise les listes résultats ;
- la troisième section permet de déterminer l'évolution en fonction du temps de la concentration ;
- la quatrième section permet de vérifier si la valeur minimale de la concentration est supérieure à la valeur seuil et renvoie la valeur de la profondeur le cas échéant ;
- La cinquième section est destinée à la visualisation de ces résultats.

Le temps sera discrétisé en N_T points espacés d'un incrément temporel dt tandis que l'espace sera discrétisé en N_x points espacés d'un incrément spatial dx. On discrétisera l'équation (**7**) par la méthode des différences finies afin d'obtenir la relation de récurrence qui sera donnée par l'équation (**9**). On notera $c(x,t)$ la concentration en dioxyde de carbone, $\left[\mathrm{CO_{2(g)}}\right]$, à un instant t et à une profondeur x (**figure 3**). La concentration surfacique en $\mathrm{CO_{2(g)}}$ sera notée C0. À l'instant initial, la concentration sera supposée nulle sauf en surface où elle vaut C0.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

#Section 1 : Définition des données
N_x = 50
N_T = 1000
T_max = 100
L_max = 20
k2 = 3*10**(-7)
S = 0.5
Phi = 10**(-3)
Alpha = 3*10**(-2)
D_CO2 = 10**(-3.4)
C0 = 2.5*10**(-3)

#Section 2 : Initialisation des résultats
#Instruction 1
for i in range(N_T):
   #Instruction 2

#Section 3 : Implantation de la méthode d'Euler
#Instruction 3.a
#Instruction 3.b

#Instruction 4
for i in range(0, N_T-1):
    for j in range(1,N_x-1):
        #Instruction 5

#Section 4 : Application du seuil
def C_seuil(C, Vseuil):
    Res = #Instruction 6.a
    for i in range(#Instruction 6.b) :
        for j in range(#Instruction 6.c):
            if #Instruction 6.d:
                #Instruction 6.e
                break
    return Res

#Section 5 : Visualisation des résultats
LT, Front = #Instruction 7.a
#Instruction 7.b
#Instruction 7.c
#Instruction 7.d
#Instruction 7.e
plt.show()
```

Figure 4 - Script Python permettant de déterminer l'évolution de la concentration

Q26. Compléter l'`Instruction 1` permettant d'initialiser le tableau `C_CO2`. Cette variable aura `N_x` colonnes et `N_T` lignes et sera remplie de zéros.

Q27. Donner la condition initiale et les conditions aux limites du problème. Les implémenter dans le code à l'aide des `Instructions 2`.

Q28. En utilisant la durée d'intégration `T_max` et l'épaisseur de la chape `L_max`, compléter les `Instructions 3.a et 3.b` définissant les incréments spatial `dx` et temporel `dt` du problème.

On rappelle la formule de Taylor Young donnant le développement limité à l'ordre 2 d'une fonction f en fonction de ses dérivées :

$$f(x) = f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{f''(a)}{2}(x-a)^2 + o((x-a)^2) \quad (\mathbf{8})$$

Q29. À l'aide de la formule de Taylor Young, exprimer :

a. $c(x, t+dt)$ au premier ordre par rapport à t ;

b. $c(x+dx, t)$ au second ordre par rapport à x ;

c. $c(x-dx, t)$ au second ordre par rapport à x.

Q30. À l'aide de la question précédente, exprimer :

a. $\frac{\partial c(x,t)}{\partial t}$ en fonction de $c(x, t+dt)$, $c(x,t)$ et de dt ;

b. $\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$ en fonction de $c(x+dx, t)$, $c(x-dx, t)$, $c(x,t)$ et de dx.

On associe à $c(x,t)$ la discrétisation suivante : $c_{i,j} = c(x_j, t_i)$ avec $x_j = jdx$ et $t_i = idt$, i et j étant des entiers.

Q31. En déduire les expressions des discrétisations associées à :

a. $\frac{\partial c(x,t)}{\partial t}$,

b. $\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$.

Q32. **a.** En déduire l'expression discrétisée de l'équation $(\mathbf{7})$ que l'on mettra sous la forme de l'équation $(\mathbf{9})$.

On précisera les expressions de A, B, C et D.

$$Ac_{i+1,j} = Bc_{i,j} + Cc_{i,j-1} + Dc_{i,j+1} \quad (\mathbf{9})$$

b. Compléter l'`Instruction 4` permettant de définir ces variables.

Q33. Compléter l'`Instruction 5` permettant de renseigner les différentes valeurs des concentrations au cours du temps et dans l'espace dans le tableau `C_CO2`.

La concentration en $CO_{2(g)}$ limite avant carbonatation vaut `Vseuil`. L'objectif de la section 4 sera de déterminer la profondeur à partir de laquelle la concentration en CO_2 devient inférieure à cette valeur. Ainsi, la fonction `C_seuil(C_CO2, Vseuil)` prendra en arguments le tableau de concentration dans l'espace et dans le temps, et la valeur du seuil. Elle renverra le tableau de la profondeur du front de carbonatation correspondant à chaque valeur du temps. Si la valeur seuil n'est pas atteinte, alors il sera supposé que la profondeur associée soit 0.

Q34. Compléter les `instructions 6` permettant de définir cette fonction. L'`instruction 6.a` initialisera le tableau à une dimension des résultats `Res`. L'`instruction 6.b` permettra le parcours des lignes. L'`instruction 6.c` induira le parcours des différentes profondeurs de la dalle. L'`instruction 6.d` permettra de comparer la valeur de la profondeur associée au seuil. L'`instruction 6.e` stockera le résultat dans le tableau `Res`.

L'exécution du code a permis d'obtenir la **figure 5**.

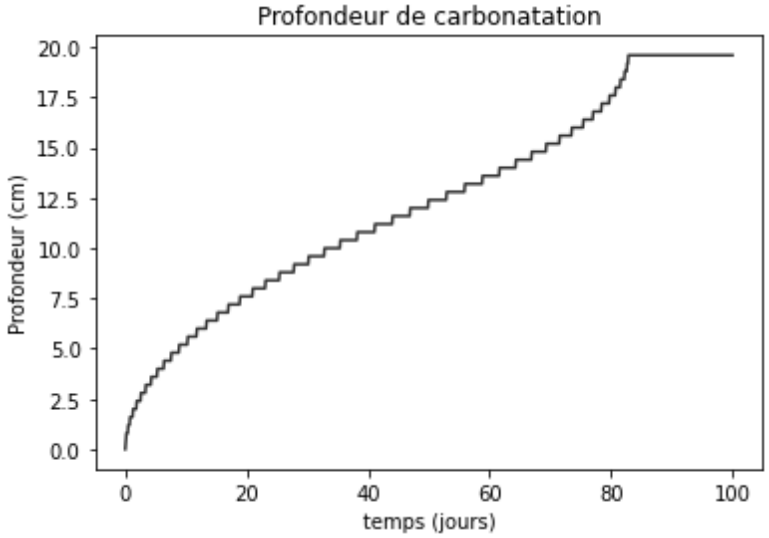


Figure 5 - Évolution de la profondeur du front de carbonatation au cours du temps

Q35. En déduire l'instant à partir duquel il y a risque de carbonatation aux alentours de l'armature métallique sachant que l'armature se trouve à 15 cm de profondeur.

Q36. Compléter les `Instructions 7` de la **figure 4** afin d'obtenir les résultats de la **figure 5** :

a. l'`Instruction 7.a` permet de remplir le tableau des temps noté `LT` qui varie de 0 à 100 jours en `N_T` échantillon et de remplir le tableau `Front` qui correspond à la profondeur à partir de laquelle il y a carbonatation pour un seuil `Vseuil = 4·10⁻⁴ mol·L⁻¹` ;

b. l'`Instruction 7.b` permet de tracer le front en fonction du temps en rouge continu ;

c. l'`Instruction 7.c` génère le titre de l'axe des abscisses ;

d. l'`Instruction 7.d` génère le titre de l'axe des ordonnées ;

e. l'`Instruction 7.e` nomme le graphique « Profondeur de carbonatation ».

Partie III - Oxydation des armatures

La première partie du sujet a permis de montrer que la carbonatation diminuait la valeur du pH du milieu. La deuxième partie a permis de montrer que la carbonatation pouvait avoir lieu aux environs de l'armature métallique. Dans cette dernière partie, nous étudierons l'oxydation de ces armatures.

Dans un premier temps, l'oxydation du fer et son impact sur le volume occupé par son oxyde seront étudiés. Dans un second temps, la vitesse de variation de volume sera validée expérimentalement.

III.1 - Oxydation de l'armature

Le sujet d'étude de cette sous-partie est l'oxydation de l'armature métallique par la solution interstitielle dont le pH a été déterminé dans la partie I. Le problème peut être modélisé par la **figure 6**. Les hypothèses suivantes sont formulées :

- le liquide interstitiel est assimilé à une solution aqueuse basique ;
- le liquide interstitiel entoure entièrement et uniformément les armatures ;

- l'armature est uniquement composée de fer pur Fe ;
- la réaction de carbonatation est totale.

La corrosion de l'acier dans le béton est un phénomène électrochimique. La solution interstitielle du béton constitue l'électrolyte (milieu basique aéré) et l'armature est le siège à la fois d'une oxydation et d'une réduction.

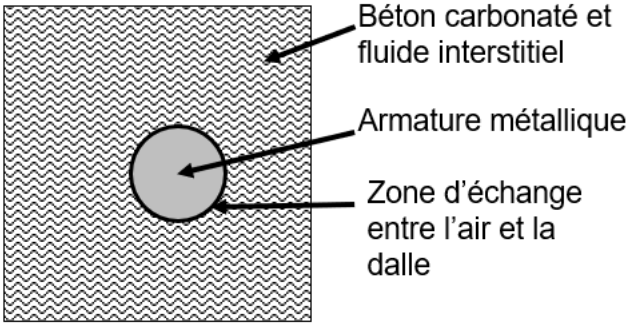


Figure 6 - Modélisation du problème

La corrosion peut être décrite comme suit :

- oxydation anodique du fer solide en $\mathrm{Fe}^{2+}{}_{(aq)}$,
- réduction cathodique de l'oxygène en ions hydroxides,
- formation du précipité d'hydroxyde de fer $\mathrm{Fe(OH)}_{2(s)}$ à la surface de l'acier.

Q37. Écrire les demis-équations d'oxydation et de réduction et la réaction de formation du précipité.

L'hydroxyde de fer (II) qui se forme n'est pas stable en solution aqueuse aérée : en présence d'oxygène, il peut selon le pH donner d'autres formes. On étudie **figure 7** le diagramme de Pourbaix du fer.

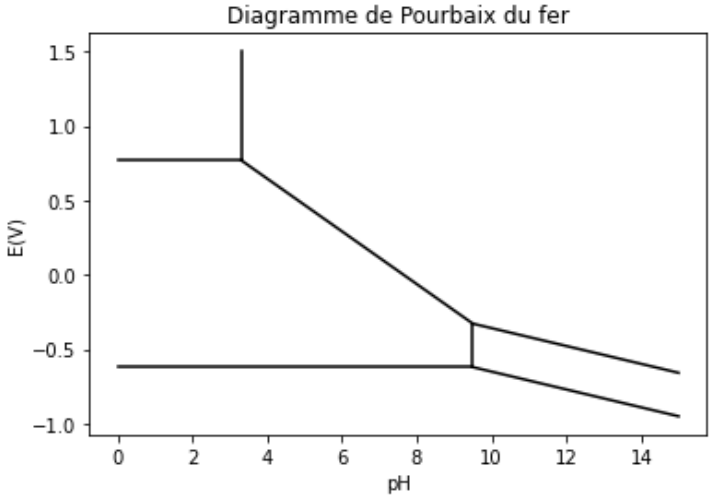


Figure 7 - Diagramme de Pourbaix du fer

Q38. Tracer le diagramme de Pourbaix sur votre copie et positionner dessus les espèces chimiques suivantes : Fe ,Fe^{2+}, Fe^{3+}, $\mathrm{Fe(OH)}_2$ et $\mathrm{Fe(OH)}_3$.

Un béton sain aura un pH avoisinant les 13 tandis que le potentiel de l'armature sera situé entre $-0{,}2$ et $0{,}3\ \mathrm{V}$. Un béton carbonaté aura lui un pH proche de 9 et le potentiel électrique de l'armature sera proche de $-0{,}5\ \mathrm{V}$.

Q39. Donner l'état du fer dans un béton sain et dans un béton carbonaté.

Le fer pur a une masse volumique ρ_1 et l'hydroxyde de fer $\mathrm{Fe(OH)_2}$ une masse volumique ρ_2 .

Q40. Déduire la variation de volume δV induite par l'oxydation du fer en fonction, entre autres, de ρ_1 et ρ_2.

La loi de Faraday permet d'établir la relation $(\mathbf{10})$ entre les entités suivantes :

- F, la constante de Faraday ;
- M, la masse molaire de l'hydroxyde $\mathrm{Fe(OH)_2}$;
- I, l'intensité du courant induit par la réaction d'oxydo-réduction ;
- t, le temps ;
- $m(t)$, la masse de l'hydroxyde $\mathrm{Fe(OH)_2}$ formée à l'instant t ;
- z, la valence de l'hydroxyde $\mathrm{Fe(OH)_2}$.

$$m(t) = \frac{IM}{Fz}t \qquad (\mathbf{10})$$

Q41. a. À l'aide de la loi de Faraday, déterminer l'expression du volume d'oxyde formé au cours du temps.

b. On modélise l'ossature de l'armature par un cylindre de longueur L. On note r_s le rayon de l'ossature saine et $r(t)$ le rayon de l'ossature quand il y a oxydation. Déterminer l'expression du volume d'oxyde formé en fonction de L, $r(t)$ et de r_s.

c. Montrer que l'évolution temporelle de la section induite par l'oxydation de l'armature est régie par l'expression suivante où on donnera les expressions de K_r et de t_0 : $r(t) = K_r\sqrt{t + t_0}$.

III.2 - Validation numérique

Cette partie est consacrée à la validation numérique de l'expression définie à la **Q41c**. Pour ce faire, diverses photos à intervalles de temps réguliers ont été prises. Les conditions dans lesquelles reposait le béton seront supposées identiques à chaque prise de vue. Des coupes ont été faites dans le béton permettant d'obtenir des vues similaires à celles de la **figure 8** dans laquelle D_t et D_{t+dt} représentent les diamètres de l'armature aux instants t et $t + dt$. L'objectif de cette sous-partie sera de mettre en place un programme permettant de déterminer le diamètre de l'armature.

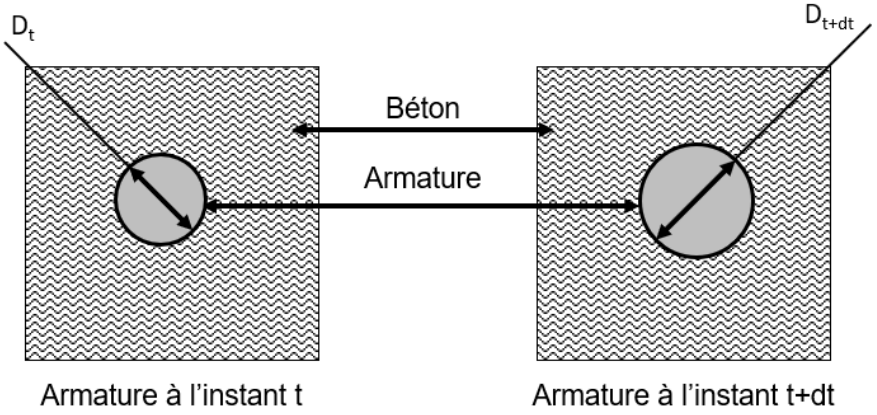


Figure 8 - Vue du béton et coupe

Un post traitement a permis de convertir l'image de l'armature en une image en noir et blanc et d'isoler une armature, qui sera supposée être au centre de la photo. L'image ainsi obtenue sera de forme carrée de Np pixels de côté. Un pixel noir sera supposé de valeur 0 et un pixel blanc aura une valeur de 1. Tout d'abord, les contours de l'image permettant de délimiter l'armature du béton seront identifiés. Les coordonnées du contour seront stockées dans la liste `Contour`. Le contour sera identifié par l'ensemble des pixels noirs entourés d'au moins un pixel blanc (**figure 9**).

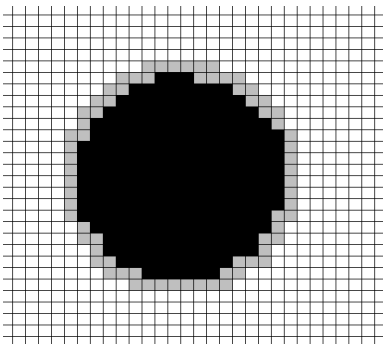


Figure 9 - Définition du contour

Q42. La variable `image` est un tableau bidimensionnel de dimension `Np`x`Np` où chaque élément représente un pixel de la photo. La valeur 0 sera associée à la présence d'armature. Remplir la série d'instructions de la **figure 10** permettant de stocker dans la liste `Contour` les coordonnées des points du contour de l'armature.

a. Compléter l'`Instruction 1` permettant d'initialiser la liste `Contour`.

b. Compléter les `Instructions 2` et `3` permettant de parcourir le tableau `image`.

c. Compléter l'`Instruction 4` permettant de déterminer les pixels définissant le contour de l'image.

d. Stocker ces pixels dans la liste `Contour` à l'aide de l'`Instruction 5`.

```
[Instruction 1]
for i in range([Instruction 2]):
    for j in range([Instruction 3]):
       I = image[i,j]
       if I==0 and ( … or … or …):#[Instruction 4]
            [Instruction 5]
```

Figure 10 - Script permettant de déterminer les coordonnées des points du contour d'une armature

Le diamètre de l'armature sera déterminé à partir de la plus grande distance séparant deux points distincts du contour.

Q43. Proposer une fonction `Distance` permettant de déterminer la distance euclidienne entre deux points de coordonnées X et Y. Cette fonction prendra en arguments deux listes de coordonnées `CoordA` et `CoordB` et renverra la distance entre ces deux points.

Q44. Proposer une valeur permettant l'initialisation du diamètre.

Q45. Proposer les instructions permettant de calculer la valeur du diamètre de l'armature métallique.

Annexe 1 - Quelques commandes utiles en langage Python

Bibliothèque NUMPY

Dans les exemples ci-dessous, la bibliothèque `numpy` a préalablement été importée à l'aide de la commande : `import numpy as np`. On peut alors utiliser les fonctions de la bibliothèque, dont voici quelques exemples :

- **`np.linspace(start, stop, N point)` :**
  - Description : renvoie un nombre d'échantillons espacés uniformément, calculés sur l'intervalle [start, stop] ;
  - Argument d'entrée : début, fin et nombre d'échantillons dans l'intervalle ;
  - Argument de sortie : un tableau.

Commande	Résultat
`np.linspace(1, 4, 5)`	`[1., 1,75, 2,5, 3,25, 4.]`

- **`np.zeros(i)` :**
  - Description : renvoie un tableau de taille i rempli de zéros ;
  - Argument d'entrée : un scalaire
  - Argument de sortie : un tableau.

Commande	Résultat
`np.zeros(5)`	`[0, 0, 0, 0, 0]`

- **`np.array(liste)` :**
  - Description : crée une matrice (de type tableau) à partir d'une liste.
  - Argument d'entrée : une liste définissant un tableau à 1 dimension (vecteur) ou 2 dimensions (matrice).
  - Argument de sortie : un tableau (matrice).

Commande	Résultat
`np.array([4, 3, 5])`	`[4, 3, 5]`

- **`A[i,j]` :**
  - Description : retourne l'élément (i + 1, j + 1) de la matrice A. Pour accéder à l'intégralité de la ligne i + 1 de la matrice A, on écrit A[i, :]. De même, pour obtenir toute la colonne j + 1 de la matrice A, on utilise la syntaxe A[: , j].
  - Argument d'entrée : une liste contenant les coordonnées de l'élément dans le tableau A.
  - Argument de sortie : l'élément (i + 1, j + 1) de la matrice A.

Commande	Résultat
`A = np.array([[1, 2, 1],[4, 6, 3], [1, 3, 8]])` `A[1, 2]`	3

Bibliothèque `MATPLOTLIB.PYPLOT`

Cette bibliothèque permet de tracer des graphiques. Dans les exemples ci-dessous, la bibliothèque `matplotlib.pyplot` a préalablement été importée à l'aide de la commande : `import matplotlib.pyplot as plt`.

- Description : fonction permettant de tracer un graphique de n points dont les abscisses sont contenues dans le vecteur x et les ordonnées dans le vecteur y. Cette fonction doit être suivie de la fonction `plt.show()` pour que le graphique soit affiché.
- Argument d'entrée : un vecteur d'abscisses x (tableau de n éléments) et un vecteur d'ordonnées y (tableau de n éléments). La chaîne de caractères 'SC' précise le style et la couleur de la courbe tracée. Des valeurs possibles pour ces deux critères sont :

Valeurs possibles pour S (style) :

Description	Ligne continue	Ligne traitillée	Marqueur rond	Marqueur plus
Symbole S	-	- -	o	+

Valeurs possibles pour C (couleur) :

Description	bleu	rouge	vert	noir
Symbole C	b	r	g	k

- Argument de sortie : un graphique.

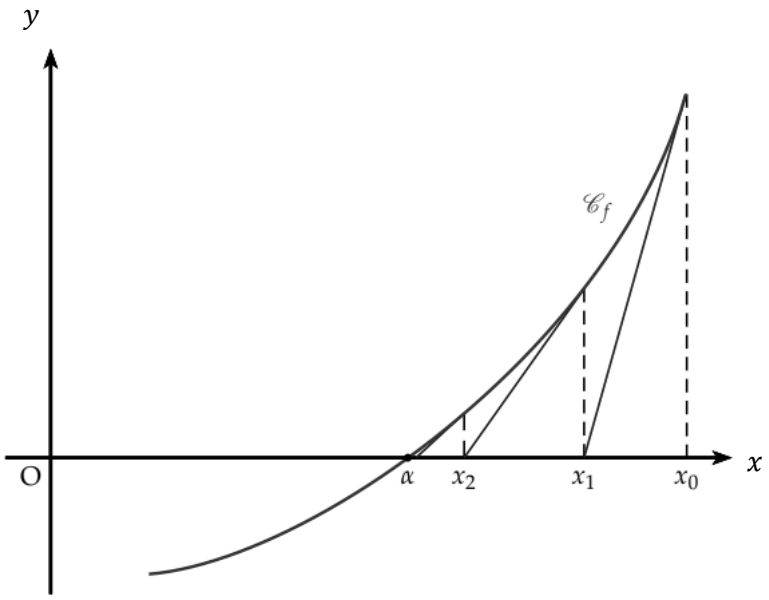
```
x = np.linspace(3, 25, 5)
y = np.sin(x)
plt.plot(x,y,'-b') # tracé d'une ligne bleue continue
plt.title('titre_graphique') # titre du graphe
plt xlabel('x') # titre de l'axe des abscisses
plt ylabel('y') # titre de l'axe des ordonnées
plt.show()
```

Annexe 2 - L'algorithme de Newton

Présentation de la méthode :

L'algorithme de Newton est une méthode consistant à faire converger une suite $(x_n)_{n\in N}$ vers la solution de l'équation $f(x) = 0$ dont on note C_f la courbe représentative. Cette méthode se décompose en plusieurs étapes.

- Initialisation de x_0 à une valeur quelconque.
- Calcul de x_1 à partir de la tangente à C_f en x_0. Cette dernière intersecte l'axe des abscisses en x_1.
- Calcul de x_{i+1} en fonction de x_i tant que la distance $|x_{i+1} - x_i|$ est supérieure à l'erreur souhaitée.



Formule de récurrence :

Par définition, x_{i+1} est l'abscisse du point d'intersection de la tangente C_f en x_i avec l'axe des abscisses. L'équation de la tangente est donc : $y = f'(x_i)(x - x_i) + f(x_i)$.

Cette tangente coupe l'axe des abscisses si : $y = 0$.

On a ainsi : $f'(x_i)(x_{i+1} - x_i) + f(x_i) = 0$.

Soit : $x_{i+1} = x_i - \dfrac{f(x_i)}{f'(x_i)}$.

FIN

IMPRIMERIE NATIONALE – 25 1052 – D'après documents fournis

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Réactions acide-base
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Bases de Python : expressions, types, instructions, fonctions
- Diagrammes potentiel-pH
- Oxydoréduction et piles électrochimiques

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/e3a/pc